

AgInSe₂ ve AgGaSe₂ ince filmlerin ısısal buharlaştırma ve saçtırmalı kaplama teknikleriyle büyütülmesi ve n-CdS/p-AgGaSe₂, p-Si/n-AgInSe₂ ve n-CdS/p-AgInSe₂ pn-heteroeklem güneş hücrelerinin oluşturulması

Proje No: 108T019

**Prof.Dr. Mehmet PARLAK
Prof.Dr. A. Çiğdem ERÇELEBİ
Araş.Gör.Dr. Hakan KARAĞAÇ
Araş.Gör.Dr. Murat KALELİ**

**HAZİRAN 2008
ANKARA**

ÖNSÖZ

Bu proje kapsamında AgInSe₂ (AIS) ve AgGaSe₂ (AGS) ince filmler ısı (thermal) buharlaştırma, elektron demetiyle (e-beam) buharlaştırma ve DC/RF magnetronlu saçtırmalı (sputtering) yöntemleri kullanılarak farklı alttaşlar (cam, kuvarz, gibi..) üzerine kaplanarak elektrik, optik ve yapısal özellikleri araştırılarak, verimli aygıt elde edilmesi için gerekli film kaplama şartları ve özellikleri belirlenmeye çalışılmıştır. Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından desteklenen bu proje kapsamında alınan cihazlar sayesinde O.D.T.Ü Fizik Bölümü araştırma altyapısına çok büyük katkılar sağlanmıştır. Elde edilen bulgular ulusal ve uluslararası dergilerde yayınlanmış, sözlü bildiri ve poster olarak sunulmuştur.

Projeye vermiş olduğu destek ve bölüm araştırma altyapısına sağladığı katkılardan dolayı TÜBİTAK'a teşekkür ederiz.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	I
İÇİNDEKİLER.....	II
TABLolar DİZİNİ.....	V
ŞEKİLLER DİZİNİ	VII
ÖZET	XV
ABSTRACT.....	XVI
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	1
3. DENEYSEL GEREÇ VE YÖNTEMLER	3
3.1 AgInSe ₂ Kristal Kaynaktan Elektron Demeti Yöntemiyle Filmlerin Üretilmesi	6
3.1.1 AgInSe ₂ Tek Kristallerin Hazırlanması	6
3.2 Elektron Demeti Buharlaştırma Yöntemiyle AgInSe ₂ İnce Filmlerin Üretilmesi ve Karakterizasyonu	7
3.2.1 Üretilen Filmlerin X-ışınımı Kırınım Analizleri	7
3.2.2 Üretilen AgIn ₅ Se ₈ Filmlerin X-ışını Fotoelektron Spektroskopi Analizi.....	8
3.2.3 Üretilen AgIn ₅ Se ₈ Filmlerin Optik Geçirgenlik ve Yansıma Spektrumları	9
3.2.4 AgIn ₅ Se ₈ Filmlerin Sıcaklık Bağımlı Elektrik İletkenliği Ölçümleri	12
3.2.5 AgIn ₅ Se ₈ Filmlerin Dalga Boyuna Bağlı Fototepki Ölçümleri	13
3.3 Elektron-Demetiyle üretilen AgGaSe ₂ Filmler	14
3.3.1 Enerji dağılım spektrometresi (EDXA) ve Taramalı Elektron mikroskobu (SEM) Analizi: 14	
3.3.2 X-ışını Kırınım (XRD) Analizi	15
3.3.3 X-ışın Spektrometresi (XPS) Analizi:	16
3.3.4 Optik Geçirgenlik Analizi.....	18
3.4. Saçtırmalı Kaplama Yöntemiyle tek-faz AgGaSe ₂ filmlerin üretimi	20
3.5 Elektron Demeti (e-beam) Yöntemiyle Üretilen AgGa _{0.5} In _{0.5} Se ₂ (AGIS)Filmlerinin Karakterizasyonu	26
3.5.1 Kompozisyon (EDAX) Analizi.....	27
3.5.2 XRD Analizi.....	27
3.5.3. Optik Analizi.....	29
3.5.4 Elektriksel Karakterizasyon	32
3.6 Tek faz AgInSe ₂ İnce Filmlerinin Üretilmesi ve Fiziksel Özelliklerinin Tespit Edilmesi	33
3.6.1 Tek-fazlı Polikristal AgInSe ₂ İnce Filmlerin Üretilmesi	34

3.6.1.1. Birinci Üretim Aşaması: Ag ve InSe İnce Film Katmanlarının DC ve RF Magnetronlu Saçtırma Yöntemiyle Üretilmesi.....	34
3.6.1.2. İkinci Üretim Aşaması: Ag ve InSe İnce Film Katmanlarının Selenyum Akısı Altında Isıl İşlemden Geçirilmesi.....	35
3.6.2. AgInSe ₂ İnce Filmlerin Yapısal Karakterizasyonu.....	35
3.6.2.1. X-ışını Kırınımı (XRD) Analizleri.....	35
3.6.2.2. SEM, EDS ve AFM Analizleri.....	37
3.6.3. AgInSe ₂ İnce Filmlerin Elektriksel Karakterizasyonu.....	40
3.6.3.1. Elektrik İletkenliği ve Hall Etkisi Ölçümleri.....	40
3.6.3.2. Spektral Dağılımlı Fototepki Ölçümleri.....	41
3.7 AgGaSe ₂ İnce Filmlerin Saçtırmalı Kaplama Tekniğiyle Üretilmesi ve Karakterizasyonu.....	42
3.7.1 Yapı ve içerik analizi.....	42
3.7.2 AgGaSe ₂ Filmlerin Optiksel Analizi.....	44
3.7.3 Elektriksel karakterizasyon.....	47
3.8 AgInSe ₂ İnce Filmlerin DC ve RF Magnetronlu Ortak-Saçtırma Yöntemiyle Üretilmesi.....	50
3.8.1 AIS İnce Film Yığınının Selenyum Akısı Altında Isıl İşlemden Geçirilmesi.....	50
3.8.2 AgInSe ₂ İnce Filmlerin Yapısal Karakterizasyonu.....	51
3.8.2.1 X-ışını Kırınımı (XRD) Analizleri.....	51
3.8.2.2. SEM, EDS ve AFM Analizleri.....	53
3.8.2.3 Spektral Dağılımlı Fototepki Ölçümleri:.....	59
4. FARKLI-EKLEMLERİN FOTOVOLTAİK VE AYGIT ÖZELLİKLERİ.....	60
4.1 Isısal Buharlaştırma ile Üretilen n-(Ag-In-Se)/p-Si Yapısının Aygıt Özellikleri.....	60
4.2. Elektron demeti ve Isısal Buharlaştırma Yöntemiyle p tipi silikon üzerine, Büyütülmüş AgInSe ₂ İnce Filmlerin Karakterizasyonu.....	65
4.3. Ag ve InSe (IS) Hedeflerinden DC ve RF Saçtırma Yöntemi kullanılarak p- AgInSe ₂ /n-Si Aygıtlarının Üretilmesi ve Karakterizasyonu.....	73
4.3.1 AgInSe ₂ (AIS) İnce Filmlerin RF/DC Saçtırma Yöntemiyle Katman-Katman Üretilmesi ve Analizleri.....	78
4.3.2 AgInSe ₂ İnce Filmlerin Ortak-Saçtırma Yöntemiyle Üretilmesi ve Aygıt Özelliklerinin İncelenmesi.....	91
4.4. Üretilen Farklı Aygıt Yapılarının I-V Karakteristikleri.....	92
4.4.1. ITO/p-AIS/n-AGS/In Eklemleri.....	92

4.4.2. Cam/Mo/p-AIS/n-AGS/In Eklemleri.....	93
4.4.3. Cam/Mo/n-AgGaSe ₂ /(Ag veya Au) Aygıtları.....	94
4.4.4 Cam/Mo/p-AgInSe ₂ /n-CdS/In.....	95
5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	97
REFERANSLAR.....	102
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU	105

TABLolar DİZİNİ

Tablo No	Tablo Adı	Sayfa No
Tablo 3.1:	Bazı malzemelerin saçtırma sisteminde büyütme parametreleri.5
Tablo 3.2:	Değişik ısıtma sıcaklıklarına (T_A) göre hesaplanmış direk optik enerji band değerleri ve 750 nm dalga boylu ışık için zarf metodu (EM) hesaplanan kırıcılık indisi (n), sönüm katsayısı (k), dielektrik sabitinin reel (ϵ_{Re}) ve sanal kısmı (ϵ_{Im}).11
Tablo 3.3:	Değişik ısıtma sıcaklıklarına (T_A) göre ölçülmüş elektriksel iletkenlik değerleri ve farklı sıcaklık aralıklarındaki iletkenlik değerlerinin değişiminden hesaplanmış aktivasyon enerjileri.13
Tablo 3.4:	450–600 °C sıcaklık aralığında tavlanan AgGaSe ₂ ince filmlerin enerji dağılım spektrum (EDAX) sonuçları.15
Tablo 3.5:	Tavlansmamış, ve 450 ve 550 °C’de tavlansmış numunelerin EDAX ölçüm sonuçları.20
Tablo 3.6:	Farklı sıcaklık bölgelerinde hesaplanan aktivasyon enerji değerleri.25
Tablo 3.7:	AgInSe ₂ ince filmlerin oda sıcaklığında gerçekleştirilen elektrik iletkenliği ve Hall etkisi ölçümlerinden elde edilen elektriksel parametreleri.40
Tablo 3.8:	Tavlansmamış ve 350-550 °C sıcaklık aralığında tavlansmış AgGaSe ₂ ince filmlerin (EDXA) sonuçları.42
Tablo 3.9:	Tavlansmamış ve 550 ° C’de tavlansmış AgGaSe ₂ ince filmlerin yasak enerji bant aralıkları değerleri.45
Tablo 3.10:	Farklı tavlama sıcaklıklarının yapısal bileşenlere etkisi (EDS).53
Tablo 4.1:	n(Ag-In-Se)/p-Si aygıtının tavlama sıcaklığına bağlı doyum akım ve idealite değerlerinin değişimi.64
Tablo 4.2:	n-(Ag-In-Se)/p-Si aygıtının tavlama sıcaklığına bağlı verimlilik değerlerinin değişimi.65
Tablo 4.3:	Aygıtların sıcaklık bağımlı akım-voltaj ölçümlerinin analiz sonuçları.68
Tablo 4.4:	Al/p-Si/p-AIS/In eklemine sıcaklık bağımlı akım-voltaj81

ölçümlerinden elde edilen aygıt parametreleri.

Tablo 4.5:	Al/n-Si/p-AIS/In eklemının sıcaklık bağımlı akım-voltaj ölçümlerinden elde edilen aygıt parametreleri.81
------------	--	---------

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No	Şekil Adı	Sayfa No
Şekil 2.1:	Yeryüzüne ulaşan gün ışığının enerji dağılımı.2
Şekil 3.1:	Saçtırmalı kaplama sisteminin genel görünüşü.3
Şekil 3.2:	Güneş benzeticisi ve bileşenleri.5
Şekil 3.3:	Külçelenerek üretilen AgInSe_2 tek kristallinin X-ışını kırınım deseni.6
Şekil 3.4:	Üretim ve ısıtılma sonrası elde edilen, ince filmlerin X-ışını kırınım desenleri.8
Şekil 3.5:	Üretilen ve üretildikten sonra 300 ve 500°C’de ısıtılma gören AgIn_5Se_8 ince filmlerin X-ışını fotoelektron spektroskopisi(XPS).9
Şekil 3.6:	AgIn_5Se_8 ince ısıtılmamış filmlerin optik-geçirgenlik ve yansımaya spektrumu.10
Şekil 3.7:	Üretim sonrası ısıtılma işlemine tabi tutulan filmlerin optik geçirgenlik spektrumları.10
Şekil 3.8:	İki farklı örneğin soğurma katsayısının foton enerjisine bağlı değişim grafikleri.12
Şekil 3.9:	Tüm örneklerin ölçülen elektrik iletkenlik değerlerinin numune sıcaklığına bağlı değişimi.13
Şekil 3.10:	300 °C’de ısıtılan örneklerin dalga boyuna bağlı fotoakım değerlerinin değişimi.14
Şekil 3.11:	Tavlanmamış ve 550 °C sıcaklıkta tavlanmış AgGaSe_2 ince filmlerin topografik SEM görüntüsü.16
Şekil 3.12:	Tek kristal toz(powder) ve 300–600 °C sıcaklığı aralığında tavlanan AgGaSe_2 ince film numunelerin XRD deseni.17

Şekil 3.13: (a) İyon bombardımanı ile yüzey aşındırıldıktan sonraki tavlınmamış AgGaSe ₂ ince filmlerin X-ışın spektrometresi (XPS) ve (b) tavlama sıcaklığıyla beraber spektrumdaki değişimi.18
Şekil 3.14: AgGaSe ₂ ince filmlerinin tavlama sıcaklığına bağlı spektral geçirgenlikleri.19
Şekil 3.15: AgGaSe ₂ ince filmlerinin tavlama sıcaklığıyla birlikte yasak enerji aralığının değişimi.19
Şekil 3.16: AgGaSe ₂ filmleri için elde edilen kırınım desenleri.22
Şekil 3.17: (a) Tavlınmamış ve (b) 450 °C, (c) 550 °C ve (d) 600 °C 'de tavlınmış numunelerin SEM resimleri.22
Şekil 3.18: AgGaSe ₂ ince filmlerin farklı tavlama sıcaklıklarındaki geçirgenlik spektrumu.23
Şekil 3.19: AgGaSe ₂ ince filmlerin farklı tavlama sıcaklıklarındaki yansıma spektrumu.23
Şekil 3.20: AgGaSe ₂ ince filmlerin sıcaklık bağımlı iletkenlik (σ) değişimi.24
Şekil 3.21: Farklı tavlama sıcaklıklarında AgGaSe ₂ ince filmlerin sıcaklık (T) bağımlı mobilite (μ) değişimi.25
Şekil 3.22: Farklı tavlama sıcaklıklarında AgGaSe ₂ ince filmlerin sıcaklık (T) bağımlı serbest yük taşıyıcı yoğunluğu (n) değişimi.26
Şekil 3.23: Tek kristal (toz) AgGa _{0.5} In _{0.5} Se ₂ bileşiğın XRD deseni.28
Şekil 3.24: Tek kristal (toz) ve 300-775 °C sıcaklık aralığında tavlınan AgGa _{0.5} In _{0.5} Se ₂ ince film numunelerin XRD deseni.28
Şekil 3.25: Tavlınmamış ve 300-700 °C aralığında tavlınmış AgGa _{0.5} In _{0.5} Se ₂ ince filmlerin spektral optik geçirgenlikleri.29
Şekil 3.26: Tavlınmamış AgGa _{0.5} In _{0.5} Se ₂ ince filmlerine zarf metodu uygulanması için gerekli olan maksimum (T_{max}) ve minimum30

(T_{\min}) geçirgenliklerin fit edilmiş zarfları.

- Şekil 3.27: Tavlanmış (300 °C) $\text{AgGa}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{Se}_2$ ince filmlerine zarf metodu uygulanması için gerekli olan maksimum (T_{\max}) ve minimum (T_{\min}) geçirgenliklerin fit edilmiş zarfları.30
- Şekil 3.28: Tavlanmamış ve 300 ve 400 °C’de tavlanmış $\text{AgGa}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{Se}_2$ filmlerin k katsayısının dalga boyuna göre değişimi.31
- Şekil 3.29: Tavlanmamış ve 300 ve 400 °C’de tavlanmış $\text{AgGa}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{Se}_2$ filmlerin Kırılma indisin (n) dalga boyuna göre değişimi.31
- Şekil 3.30: Tavlanmamış ve 400 ve 500 °C’de tavlanmış $\text{AgGa}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{Se}_2$ filmlerin sıcaklığa bağlı iletkenlikleri (σ).33
- Şekil 3.31: AgInSe_2 ince filmler için elde edilen XRD grafiği.36
- Şekil 3.32: AgInSe_2 ince filmlere ait EDS analiz grafiği.38
- Şekil 3.33: AgInSe_2 ince filmlerin taramalı elektron mikroskopu ile değişik büyütme oranlarında elde edilmiş görüntüleri. Büyütme oranları (a) 4000x, (b) 20000x, (c) 70000x ve (d) 120000x olan görüntüler.39
- Şekil 3.34: AgInSe_2 ince filmlerin atomik kuvvet mikroskopu ile çekilen üç boyutlu topografik resmi.40
- Şekil 3.35: AgInSe_2 ince filmlere ait spektral foto-tepki grafiği.41
- Şekil 3.36: Tavlanmamış ve 350-600 °C sıcaklık aralığında tavlanmış AgGaSe_2 ince filmlerin XRD deseni.43
- Şekil 3.37: Tavlanmamış (a) 450, (b) 550 (c) ve 600 °C’de (d) tavlanmış AgGaSe_2 ince filmlerin SEM görüntüleri.44
- Şekil 3.38: Tavlanmamış ve 450-550 °C sıcaklık aralığında tavlanmış olan AgGaSe_2 ince filmlerin tayfsal geçirgenlikleri.45
- Şekil 3.39: 550 °C’de tavlanmış AgGaSe_2 örneğin soğurma katsayısı-foton enerjisi ilişkisi.46

Şekil 3.40: Tavlanmamış (a) ve 550 °C’de tavlanmış (b) örnek için foto-tepki spektrumu.47
Şekil 3.41: Tavlanmamış ve 450 ve 550 °C’de tavlanmış AgGaSe ₂ ince filmlerin sıcaklık bağımlı iletkenlikleri (σ).48
Şekil 3.42: Tavlanmamış, 450 ve 550 °C’de tavlanmış AgGaSe ₂ örneklerin sıcaklık (T) bağımlı serbest yük taşıyıcı yoğunluğu (n) değişimi.49
Şekil 3.43: Tavlanmamış, 450 ve 550 °C’de tavlanmış AgGaSe ₂ örneklerin sıcaklık (T) bağımlı mobilite (μ) değişimi.49
Şekil 3.34: AgInSe ₂ ince filmlerinin a) 250 ve 300 °C sıcaklıkta, b) farklı sıcaklıklarda selenyum ortamında tavlanması sonucunda elde edilen XRD grafikleri.52
Şekil 3.45: 300 °C sıcaklıkta selenyum ortamında tavlanmış AgInSe ₂ ince filmlerin taramalı elektron mikroskobu ile sırasıyla 4000x, 20000x, 100000x ve 120000x büyütme oranlarında elde edilmiş görüntüleri.54
Şekil 3.46: 350 °C sıcaklıkta selenyum ortamında tavlanmış AgInSe ₂ ince filmlerin taramalı elektron mikroskobu ile sırasıyla 4000x, 20000x, 60000x ve 70000x büyütme oranlarında elde edilmiş görüntüleri.55
Şekil 3.47: 400 °C sıcaklıkta selenyum ortamında tavlanmış AgInSe ₂ ince filmlerin taramalı elektron mikroskobu ile sırasıyla 4000x, 20000x, 60000x ve 70000x büyütme oranlarında elde edilmiş görüntüleri.56
Şekil 3.48: 450 °C sıcaklıkta selenyum ortamında tavlanmış AgInSe ₂ ince filmlerin taramalı elektron mikroskobu ile sırasıyla 4000x, 20000x, 60000x ve 120000x büyütme oranlarında elde edilmiş görüntüleri.57
Şekil 3.49: 300 °C sıcaklıkta selenlenmiş AgInSe ₂ ince filmlerin atomik58

kuvvet mikroskobu ile çekilen (a) iki boyutlu resmi ve (b) üç boyutlu topografik resmi (Ortalama yüzey pürüzlülüğü $R_{ort}= 59$ nm).

- Şekil 3.50: 350 °C sıcaklıkta selenlenmiş AgInSe₂ ince filmlerin atomik kuvvet mikroskobu ile çekilen (a) iki boyutlu resmi ve (b) üç boyutlu topografik resmi (Ortalama yüzey pürüzlülüğü $R_{ort}=148$ nm).58
- Şekil 3.51: 400 °C sıcaklıkta selenlenmiş AgInSe₂ ince filmlerin atomik kuvvet mikroskobu ile çekilen (a) iki boyutlu resmi ve (b) üç boyutlu topografik resmi (Ortalama yüzey pürüzlülüğü $R_{ort}= 184$ nm).59
- Şekil 3.52: 450 °C sıcaklıkta selenlenmiş AgInSe₂ ince filmlerin atomik kuvvet mikroskobu ile çekilen (a) iki boyutlu resmi ve (b) üç boyutlu topografik resmi (Ortalama yüzey pürüzlülüğü $R_{ort}= 270$ nm).59
- Şekil 3.53: Farklı sıcaklıklarda selenlenmiş filmlerin fotoakım değerlerinin dalga boyuna göre değişimi.60
- Şekil 4.1: n(Ag-In-Se)/p(Si) farklı-eklemlerinin, karanlıkta akım-voltaj ölçümünün, 160-360K sıcaklık aralığında karakteristiği.61
- Şekil 4.2: n-(Ag-In-Se)/p-Si farklı-eklemlerinin karanlık ortamda 500kHz frekansta a) sığa-voltaj (C-V) ve b) $C^{-2}- V^2$ 'nin oda sıcaklığındaki ölçümleri.62
- Şekil 4.3: n-(Ag-In-Se)/p-Si ekleminin farklı sıcaklıklardaki fotoakım/dalga boyu değişimi.63
- Şekil 4.4: n-(Ag-In-Se)/p-Si farklı-eklemlerinin, karanlıkta akım-voltaj değerlerinin tavlama sıcaklığıyla değişimi.63
- Şekil 4.5: n-(Ag-In-Se)/p(Si) farklı-eklemlerinin, foto-akım / dalga-boyu ölçümünün tavlama sıcaklığıyla değişimi.64

Şekil 4.6:	n-(Ag-In-Se)/p-Si ekleminin, AM1 şartları altında, farklı tavlama sıcaklıklarında akım-voltaj değerleri.65
Şekil 4.7:	a) Al/p-Si/AIS- <u>Ag</u> -AIS- <u>Ag</u> -AIS- <u>Ag</u> /In ve b) Al/p-Si/AIS- <u>Ag</u> -AIS- <u>Ag</u> -AIS/In farklı eklemlerinin şematik gösterimi.66
Şekil 4.8:	160-360K sıcaklık bölgesinde ilk üretim Al/p-si/AIS/In farklı eklemlerin karanlık akım-voltaj grafiği.67
Şekil 4.9:	160-360K sıcaklık bölgesinde ikinci üretim Al/p-si/AIS/In farklı eklemlerin karanlık akım-voltaj grafiği.68
Şekil 4.10:	Al/p-Si/AIS/In eklemlerinin a) $\ln(J_0)$ ve b) $\ln(J_0 T^{-1/2})-T^{-1}$ değişimleri.69
Şekil 4.11:	Al/p-Si/AIS/In eklemlerin $\ln(J_0 T^{-5/2})-1/T$ grafiği.69
Şekil 4.12:	Al/p-Si/AIS/In eklemlerinin farklı frekanslardaki kapasitans-voltaj grafiği.70
Şekil 4.13:	Al/p-Si/AIS/In eklemlerinin farklı frekanslardaki $C^{-2}-V$ grafiği.70
Şekil 4.14:	Al/p-Si/AIS/In eklemlerinin farklı frekanslardaki sıfır kapasitans değerleri grafiği.71
Şekil 4.15:	Al/p-Si/AIS/In eklemlerinin spektral foto-akım grafiği.71
Şekil 4.16:	Al/p-Si/AIS/In eklemlerinin güneş benzetimli ışık altında ve AM1 şartlarında akım-voltaj ölçümleri.72
Şekil 4.17:	Al/p-Si/AIS/ITO/In metalik ızgaralanmış aygıtlarının şematik gösterimi.72
Şekil 4.18:	AM1 aydınlatma şartları altına üretilen aygıtların akım-voltaj grafiği.73
Şekil 4.19:	n-Si/IS-Ag-IS-Ag-IS-Ag kaplanan katmanların şematik gösterimi.74
Şekil 4.20:	Tavlanmamış, 300 °C sıcaklıkta tavlanmış ve aynı sıcaklıkta75

selenlenmiş AIS ince filmlerin XRD deseni.

Şekil 4.21: Al/n-Si/p-AIS/In eklemının 160-360 K sıcaklık aralığında karanlık I-V karakteristiği.76
Şekil 4.22: Al/n-Si/p-AIS/In yapısının oda sıcaklığında 100, 500 ve 1000 kHz deki (a) C-V ve (b) yüzey durum yoğunluğu N_{ss} değişimi.76
Şekil 4.23: n-Si/p-AIS yapısının fotoakım-dalga boyu değişimi.77
Şekil 4.24: Al/p-Si/p-AIS/In ve Al/n-Si/p-AIS/In aygıtlarının şematik yapısı.79
Şekil 4.25: Tipik Al/p-Si/p-AIS/In eklemının 100-420 K sıcaklık aralığında akım-voltaj değişimi.80
Şekil 4.26: Tipik Al/n-Si/p-AIS/In eklemının 100-440 K sıcaklık aralığında akım-voltaj karakteristiği.80
Şekil 4.27: a) Al/n-Si/p-AIS/In ve b) Al/p-Si/p-AIS/In eklemının sıcaklık bağımlı seri direnç (R_s) değişimi.82
Şekil 4.28: a) Al/n-Si/p-AIS/In ve b) Al/p-Si/p-AIS/In eklemının sıcaklık bağımlı diyod idealite faktörünün (n) değişimi.83
Şekil 4.29: $\ln(J_0)-T^{-1}$ değişimi (a) Al/n-Si/p-AIS/In eklemi için (b) Al/p-Si/p-AIS/In eklemi için.84
Şekil 4.30: Al/n-Si/p-AIS/In eklemi için farklı frekanslardaki (a) C- V ve (b) G- V değişimi.85
Şekil 4.31: Al/p-Si/p-AIS/In eklemi için farklı frekanslardaki (a) C- V ve (b) G- V değişimi.86
Şekil 4.32: Al/n-Si/p-AIS/In eklemi için 10 MHz frekansındaki $C^{-2}-V$ değişimi.87
Şekil 4.33: Al/n-Si/p-AIS/In aygıtın AM1 şartlarında akım-voltaj karakteristiği.88

Şekil 4.34: Al/p-Si/p-AIS/In aygıtın AM1 şartlarında akım-voltaj karakteristiği.88
Şekil 4.35: Al/n-Si/p-AIS/In aygıtların oda sıcaklığında ve ışık altındaki seri bağlanmış dairesel kontaklar için akım-voltaj grafiği.89
Şekil 4.36: Mo/AgInSe ₂ /CdS/In aygıt yapılarının şematik gösterimi.90
Şekil 4.37: Mo/p-AIS/n-CdS/In aygıtı için karanlıkta ve oda sıcaklığında yarı-logaritmik akım-voltaj grafiği.90
Şekil 4.38: Mo/AgInSe ₂ /CdS/In aygıt yapılarının şematik gösterimi.91
Şekil 4.39: Ortak-saçtırma yöntemiyle üretilmiş Mo/p-AIS/n-CdS/In aygıtları için karanlıkta ve oda sıcaklığında yarı-logaritmik akım-voltaj grafiği.92
Şekil 4.40: Oda sıcaklığında Cam/ITO/p-AIS/n-AGS/In melez eklem yapısının karanlıkta logaritmik (V-I) ve yarı-logaritmik I-V karakteristiği.93
Şekil 4.41: Oda sıcaklığında Cam/Mo/p-AIS/n-AGS/In melez eklem yapısının karanlıkta logaritmik (V-I) ve yarı-logaritmik I-V karakteristiği.94
Şekil 4.42: Oda sıcaklığında (a) Tavlanmamış Cam/Mo/n-AgGaSe ₂ /Ag (b) 550 °C' de tavlanmış Cam/Mo/n-AgGaSe ₂ /Ag ve (c)/Au aygıt yapısının karanlık akım-voltaj karakteristiği.95
Şekil 4.43: Oda sıcaklığında Cam/Mo/p-AgInSe ₂ /n-CdS/In eklemının karanlık akım-voltaj karakteristiği.96

ÖZET

Bu proje kapsamında, I-III-VI gurubu kalkopirit bileşiklerinden olan AgInSe_2 (AIS) ve AgGaSe_2 (AGS) ince filmler üç farklı kaplama, ısısal (thermal), elektron demeti(e-beam) ve DC/RF manyetik saçtırmalı (sputtering) buharlaştırma yöntemleri kullanılarak üretilmiştir. Projenin ilk aşamasında, cam tabanlar üzerinde kaplanan filmlerin elektriksel, optik, yapısal ve yüzeysel özellikleri XRD, SEM, EDS ve XPS ölçümleri alınarak belirlenmiş ve büyütme koşulları optimize edilmiştir. Isısal ve elektron demeti yöntemiyle kaplama için, buharlaştırmada kullanılacak kaynak malzeme saf Ag, In, Ga ve Se elementleri istenilen oranda kuvarz tüpler içerisine istenen içerikte yerleştirilip, vakumlanarak Bridgman kristal çekme sistemiyle AgInSe_2 ve AgGaSe_2 kristalleri sentezlenmiş ve buharlaştırma kaynağı olarak kullanılmıştır. Üçüncü olarak ise daha önce çok fazla uygulanmamış olan, RF/DC manyetik saçtırma tekniğiyle, AgInSe_2 ve AgGaSe_2 ince filmler katmanlar halinde farklı kalınlıklarda, aynı vakum ortamında, vakumu bozmadan üç kaynaklı saçtırmalı buharlaştırma sistemi kullanılarak, farklı alttaşlar üzerine katmanlar halinde Ag/InSe/Ag... kaplanmış, sonrasında üçlü bileşik yapısının oluşması için filmlerin 200-500 °C derece arasında tavlansmıştır. Ayrıca kaplama ve tavlama sırasında yapı içerisindeki Se ayrışmasını ortadan kaldırmak için başka bir sistemde selenyum atmosferinde 300-500 °C'de, 30 dakika tavlansmıştır.

Çalışmanın takip eden son aşamasında her üç yöntemle hazırlanan ince filmler kullanılarak; Mo/p-AgInSe_2 , p-Si/n-AgInSe_2 , n-CdS/p-AgInSe_2 , $\text{Mo/n-AgGaSe}_2/\text{p-AgInSe}_2$, gibi farklı pn-heteroeklem ve metal/yarıiletken aygıt yapıları oluşturularak, karanlık ve aydınlık akım-voltaj (I-V), farklı frekanslarda kapasitans-voltaj(C-V) ve 400-1200 nm arasında spektral fotoakım ölçümleri alınarak aygıt parametreleri tespit edilmiştir. Ayrıca güneş benzeticisi kullanılarak AM1 şartlarında verimlilikleri ölçülmüştür.

ABSTRACT

In the scope of this project, the members of I-III-VI groups of ternary chalcogenide compounds, namely AgInSe_2 (AIS) and AgGaSe_2 (AGS) thin films have been deposited by means of thermal evaporation, e-beam and RF/DC magnetron sputtering deposition techniques. In the first part of the project, electrical, optical, structural and morphological properties of thin films deposited on glass substrates by taking XRD, SEM, EDS and XPS measurements were analyzed and the growth conditions were optimized. The evaporation source material for thermal and e-beam deposition methods were prepared by mixing and placing the desired molecular content of pure Ag, Ga, In and Se elements into quartz ampoule and sealing it under vacuum. Then, the ampoule was placed through Bridgman crystal system to produce the single crystals of AgInSe_2 and AgGaSe_2 , and they were used as the evaporation source in these methods. RF/DC magnetron sputtering was used as third evaporation method, which is not used so frequently in this kind of study. By using this method, AgInSe_2 and AgGaSe_2 were deposited on different substrates, especially on glass substrates layer by layer growth of each Ag, InSe and GaSe targets in different thickness and sequences such as Ag/InSe/Ag... Then, deposited films were annealed at the same chamber under vacuum in the range of 200-500 °C in order to form ternary compounds by controlling the diffusion of the constituent elements. Also, the grown thin films were annealed under selenium atmosphere in between 300 and 500 °C for 30 min. in another vacuum chamber to compensate the Se segregation.

In the final part of this study, the thin films deposited by these three techniques were used to produce different np- or pn-heterojunction and metal/semiconductor device structure Mo/p- AgInSe_2 , p-Si/n- AgInSe_2 , n-CdS/p- AgInSe_2 , Mo/n- AgGaSe_2 /p- AgInSe_2 , and their dark and illuminated current-voltage (I-V), capacitance- voltage (C-V) at different frequencies and spectral-photocurrent in the wavelength range of 400-1200 nm were measured and their device parameters were investigated. The solar efficiency of the devices with the solar simulator under AM1 condition was also measured.

1. GİRİŞ

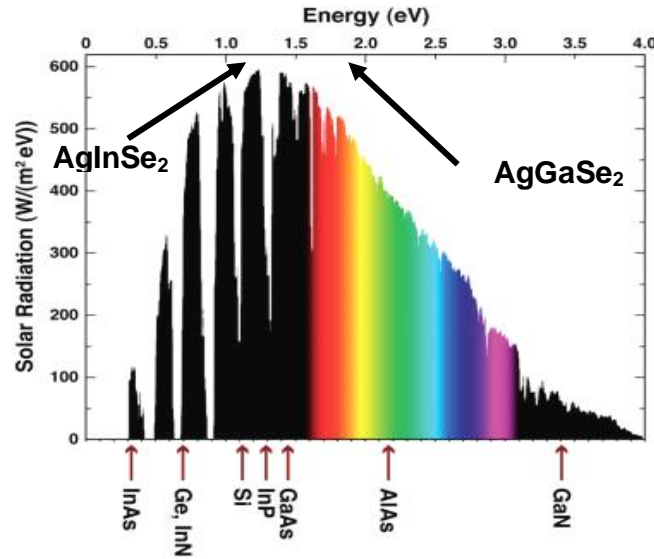
Yeni nesil ince film güneş gözelerine yönelik olarak, son zamanlarda üçlü ve dörtlü kalkopritler üzerine çalışılmaktadır. Bu malzemeler, sahip oldukları ilginç optik ve yapısal özelliklerinden dolayı, birçok yarıiletken aygıt uygulaması için potansiyel aday olarak görülmektedir. Kalkoprit ailesi, periyodik tablonun I-III-VI grup elementlerinin kullanımına dayalı bileşiklerdir ve Bakır İndiyum Diselenide (CuInSe_2) Bakır Galyum Diselenide ($\text{CuGa}_{1-x}\text{In}_x\text{Se}_2$) ve Bakır İndiyum Disülfide (CuInS_2) içerirler. Bu malzemeler, amorf silisyum ve Kadmiyum-Telluride gibi direkt enerji bant aralığına ve yüksek soğurma katsayılarına sahiptirler. Bu durum gelen ışığın çoğunu soğurmak için gerekli emici katman malzemeyi, birkaç mikron ile yeterli kılar ve uzun azınlık taşıyıcıların difüzyon uzaklığı ihtiyacını azaltır[1-10]. Bunlara alternatif oluşturabilecek diğer kalkopritlerin başında Ag-tabanlı olanları, özellikle $\text{Ag}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ ' dir ve çıkış noktası CIGS'te karşılaşılan bazı problemlerin (bakırın yapı içinde oldukça yüksek olan difüzyon hızı ve ideal olan yasak bant enerji aralığına tam denk gelmemesi gibi) giderilmesi ve ideal hale getirilmesidir. Bu sebeplerden dolayı Cu yerine Ag'nin kullanılmasının, bu kalkopritlerin temel özelliklerinde nasıl bir sonuç ortaya koyacağı bu çalışmanın temel amacı olmuştur.

2. GENEL BİLGİLER

1974 yılında, Wagner ve arkadaşları, %12 verimli CuInSe/CdS güneş gözelerini olağanüstü başarıyla üretti (WAGNER, 1974). Aygıt, CdS ince filminin CuInSe tek kristali üzerine kaplanmasıyla üretildi. Ortaya çıkan sonuçlar, ince film yönteminin, güneş hücre araştırmaları için yol gösterici olmuştur. Aynı zamanda Ga ile CuInSe_2 birleştirilerek $\text{CuGa}_{1-x}\text{In}_x\text{Se}_2$ üretileceğinin farkına varıldı ki bu durum, fotovoltavik güneş enerji dönüşümü için uygun enerji bant değerine (~1.35 eV bkz. Şekil 2.1.) doğru yaklaştırılmasına, film özelliklerinin güneş hücresi için uygun hale getirilmesiyle sonuçlandı. Bu çalışmalar aslında CIGS' in, şu ana kadar geliştirilen en başarılı soğurmaya sahip kalkoprit yapılarından birisi olduğunu göstermiştir [4,5]. Bununla beraber, bu bileşiklere çok fazla galyum eklemek, güneş hücresi yapılarında kullanılması için uygun olmayan, yüksek dirençli yapının oluşmasına neden olur. 1.25 eV'luk direkt enerji aralığı, verimliliği kaybetmeksizin başarılabılır maksimum genişletmeye karşılık gelir. Böylece pek çok CIGS aygıtları, içerik oranları

değiştirilerek, farklı enerji bant aralığında üretilebilir. Güneş hücresi uygulamaları için araştırılan, diğer kalkopirit yarıiletkenlerinden biri ise bakır indiyum disulfat (CuInS_2)'tır. Bu malzeme güneş enerjisi dönüşümü için ideal değere yakın olan 1.5 eV'luk direkt enerji band aralığına sahiptir ve bu bileşik te, verimli aygıtların üretimi için güçlü bir adaydır.

Genelde kalkopritler iki temel gruba ayrılır; bunlardan biri bakır (Cu) tabanlı diğeri ise gümüş (Ag) tabanlı bileşiklerdir. Günümüzde üzerinde en çok çalışılanlar bakır tabanlı olanlardır ve bunların içinden de en çok ilgi gören Cu(In,Ga)Se_2 (CIGS) bileşimidir. Bu bileşik özellikle güneş enerjisi uygulamaları için uygun özellikler sergilemektedir. Bu özelliklerin başında bu malzemenin çok yüksek olan soğurma katsayısı, güneş spektrumuna uygun denilebilecek yasak bant aralığı ve bir çok yöntemle elde edilir olabilmeleridir. Bunlara alternatif oluşturabilecek diğerkalkopritlerin başında Ag-tabanlı olanları, özellikle Ag(In,Ga)Se_2 dir ve çıkış noktası CIGS'te karşılaşılan bazı problemlerin (bakırın yapı içinde oldukça yüksek olan difuzitesi, ve ideal olan yasak bant enerji aralığına tam denk gelmemesi.. gibi) giderilmesi ve ideal hale getirilmesidir.



Şekil 2.1: Yeryüzüne ulaşan gün ışığının enerji dağılımı.

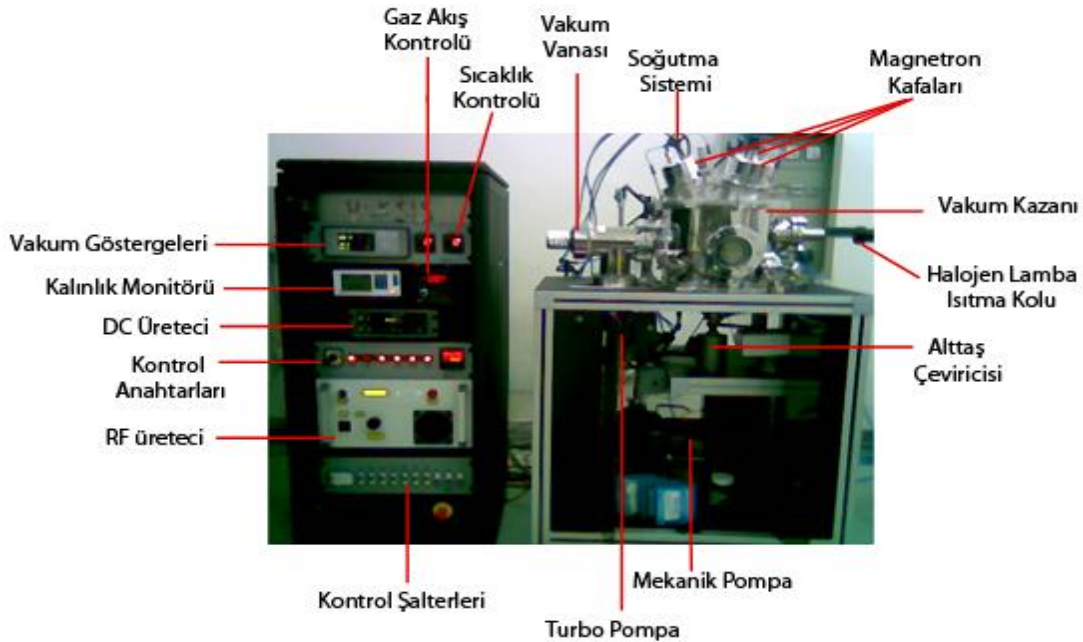
Çalışmalarımızda kullanılan ince filmler vakum altında üç farklı kaplama yöntemi kullanılarak üretilmektedir. DC/RF magnetronlu saçtırmalı kaplama, elektron demetiyle buharlaştırma ve ısı buharlaştırma yöntemleriyle farklı alttaşlar üzerine, AgInSe_2 kristal mikrogranür kaynaktan ve ayrıca Ag, InSe, GaSe hedefler kullanılarak sıralı olarak büyütülmektedir. Genel olarak bu çalışmada elektron demeti ve ısı buharlaştırma metoduyla üretim aşamasında gerekli olan kaynak kristal malzeme, Bridgman kristal büyütme tekniğiyle

istenen kompozisyonda (1:1:2, AgInSe₂ ve AgGaSe₂) tek kristal külçeleri halinde üretilmiştir. Bu amaçla farklı tek kristal büyütme işlemleri ve adımları gerçekleştirilmiştir.

Bahsedilen tekniklerle farklı alttaşlar (cam, kuvarz, gibi..) üzerine üretilen ince filmlere, üretim sonrasında vakum altında yada sonrasında, örneklerin aygıt üretimi için gerekli yapı, elektrik ve optik özelliklerini elde etmek amacıyla farklı sıcaklıklarda, farklı ortamlarda tavlama ve selenleme işlemleri uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar ve yorumları, her üretim tekniğiyle üretilen farklı çalışma kapsamındaki örnekler için aşağıda özetlenmiştir.

3. DENEYSEL GEREÇ VE YÖNTEMLER

Çalışmalarımızda kullanılan ince filmler giriş bölümünde belirtildiği gibi vakum altında üç farklı kaplama yöntemi kullanılarak üretilmiştir. Saçtırmalı kaplama, elektron demeti ve ısısal buharlaştırma yöntemleriyle farklı alttaşlar üzerine, AgInSe₂ kristal mikrogranür kaynaktan ve ayrıca Ag, InSe, GaSe hedefler kullanılarak sıralı ya da eş zamanlı olarak saçtırmalı kaplama sistemiyle büyütülmektedir. Bu amaçla, projeye kapsamında Vaksis firmasından satın alınan Şekil 3.1’ de görülen 3 magnetron kafasına sahip ve aynı anda 2 DC ve 1 RF kaynak üzerinden saçtırma yapabilen kaplama sistemiyle gerçekleştirilmiştir.



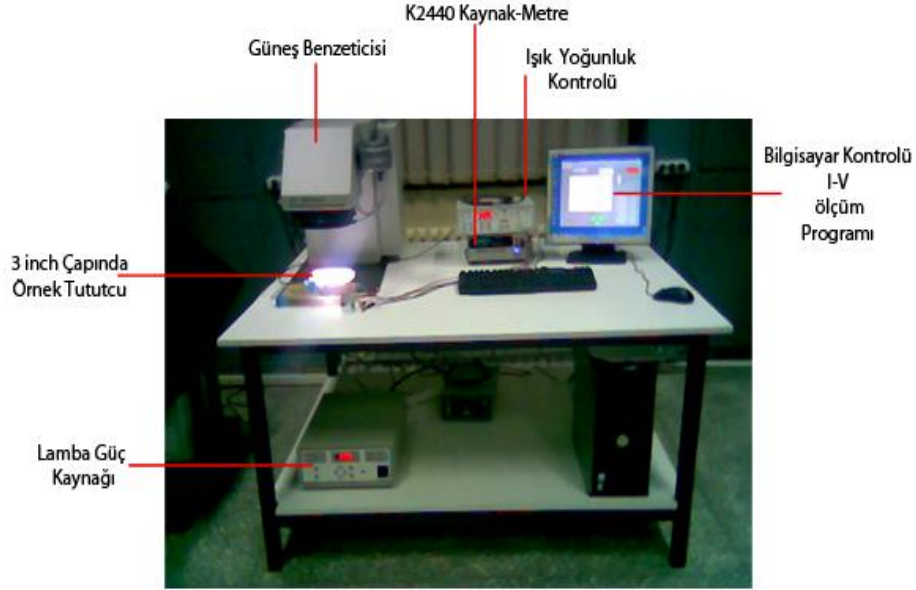
Şekil 3.1: Saçtırmalı kaplama sisteminin genel görünüşü.

Saçırtmalı kaplama sistemin de ITO, InSe, GaSe, CdTe ve CdS gibi malzemelerin test üretimleri yapılmış ve büyütme parametreleri belirlenmeye çalışılmıştır. Üretim sırasındaki plazma şartları, büyüme oranları, filmlerin kalınlıkları, kalınlık ölçer kristal başlık ile üretim esnasında kontrol edilmiş olup, üretim sonrası proje kapsamında satın alınan Dektak 6M kalınlık profilometresi ile tekrar doğrulanmıştır ve ölçüm sonuçları Tablo 3.1’de görülmektedir. Filmler üretildikten sonra sıcaklığın bu örnekler üzerindeki etkisini anlamak adına 200–600 °C sıcaklık aralığında inert gaz (argon (Ar) veya azot (N₂) akışı altında 30 dakikalık ısıtma işlemi tabi tutuldu. Ayrıca, ısıtma buharlaştırma kaynağı olarak 4N saflıkta Selenyum kullanılarak sistemin taban basıncı yaklaşık 1.0×10^{-5} Torr seviyelerine gelene dek vakumlanarak ısıtma işlemi uygulanmıştır. Selenyumlu tavlama işlemi için önce örnek tutucunun sıcaklığı 300°C’ye basamak basamak çıkartılmış ve bu sırada da Selenyum kaynak da yaklaşık 3 Å/s büyüme hızında Selenyum akısı sağlayacak şekilde ısıtılmıştır. Böylelikle örnekler sıcaklıkları 300°C’de sabitlenmiş ve Selenyum akısına maruz bırakılmış bir şekilde 30 dakika boyunca ısıtma işlemi bırakılmıştır. Daha sonra örnekler vakum altında soğumaya bırakılarak sistemden çıkartılmıştır. Üretilen filmlerin içerik kompozisyon miktarları yüzde olarak enerji dağılım analizi (EDAX) ölçümü ile belirlendi. Ayrıca yüzeyi morfolojik açıdan incelemek ve yüzeyin tavlama sıcaklığıyla beraber nasıl değişime uğradığını gözlemek için QUANTA 400F Field Emission SEM marka taramalı elektron mikroskopu (ODTÜ Merkezi Lab.) kullanılmış ve çeşitli mikrograflar çekilmiştir. Filmlerin yapısal olarak analizi için X-ışını kırınım (XRD) ölçümü yapıldı. EDAX ölçümlerini desteklemek adına yüzeydeki elementlerin değişimini incelemek için X-ışın fotoelektron spektrometresi (XPS) ölçümleri de gerçekleştirildi. Ayrıca örneklerin geçirgenlik ve yansımaya spektrumu 300-1100 nm dalga boyu aralığında Shimadzu-1201 UV-VIS-NIR spektrofotometresi kullanılarak gerçekleştirildi. Elektriksel ölçümler için dört-nokta van der Pauw geometrisinde ki örnekler üzerinde In tabanlı omik kontaklar oluşturuldu. Hall etkisi ölçümleri ve sıcaklık bağımlı iletkenlik ölçümleri Keithley 220 akım kaynağı, 619 elektrometre, 2400 dijital kaynak-metre ve LakeShore sıcaklık kontrolörü bağlantılı bir Janis sıvı azot soğutucusu içinde vakum altında gerçekleştirildi. Son olarak, spektral (tayfsal) bağımlı foto tepki ölçümleri, Newport Oriol 74125 monokromotor ve Keithley 2240 kaynağı kullanılarak, 5 nm lik adımlarla 300-1100 nm dalga boyu aralığında ölçüldü.

Üretilen farklı-eklem aygıtların ışık altındaki tepkilerini ve suni güneş ışığı altındaki güneş pili verimliliğini belirlemek için, Şekil 3.2’ de yaklaşık 3000W/m² gücünde güneş benzeri ışık verebilen Xenon lambalı güneş benzetici kullanılmıştır.

Tablo 3.1: Bazı malzemelerin saçırma sisteminde büyütme parametreleri.

Malzeme	Yöntem	Plazma Vakum (Torr)	Gaz Akış (ppm)	Güç (W)	Rate ($\text{Å}^0/\text{s}$)	Süre (dakika)	Kalınlık monitörü (nm)	DEKTAK kalınlık (nm)
ITO	DC	1×10^{-2}	6.5	150	0.3	30	25.2	50
ITO	DC	1×10^{-2}	5	60	0.1	60	23	45
ITO	DC	1×10^{-2}	5	100	0.2	90	72	150
ITO	DC	5×10^{-3}	5	60	0.1-0.2	60	57.1	160
InSe	RF	5×10^{-3}	6	35	1.1	20	150	56
InSe	RF	5×10^{-3}	6	60	3	30	560	145
GaSe	RF	5×10^{-3}	6	90	7	16	704	160
CdTe	RF	5×10^{-3}	6	80	0.5	60	175	250
CdTe	RF	6×10^{-3}	6	80	0.4	23	50	115
CdS	RF	6×10^{-3}	6	95	0.2	30	40	80
Al	DC	5×10^{-3}	6	200	0.2	45	51.1	110
Al	DC	6×10^{-3}	6	200	0.2	20	18	30-35

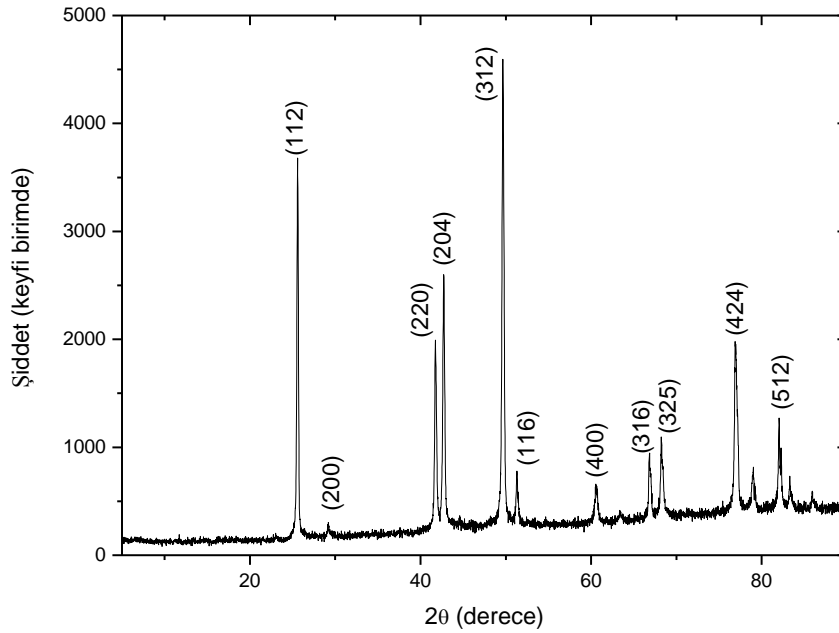


Şekil 3.2: Güneş benzeticisi ve bileşenleri.

3.1 AgInSe₂ Kristal Kaynaktan Elektron Demeti Yöntemiyle Filmlerin Üretilmesi

3.1.1 AgInSe₂ Tek Kristallerin Hazırlanması

Standart temizlik işleminden geçirilen kuvars tüplerin içerisine saf gümüş (Ag), indiyum (In) ve selenyum (Se) elementleri kimyasal stokiyometrilere sırasıyla 1:1:2 olacak şekilde eklenmiştir. Sonrasında, tüplerin içerisindeki hava emilerek, elementlerin atmosferdeki oksijen (O₂) gazı ile tepkime vermesini engellemek amacıyla tüpün ağzı ısı ile kapatılarak vakum ortamı sağlanmıştır. Vakumlanmış tüpler, fırında 1000°C sıcaklıkta tutularak elementlerin kimyasal tepkimeye girmeleri sağlanmıştır. Denge konumuna ulaşmaları için üç gün boyunca fırın içerisinde aynı sıcaklıkta bekletilmişler ve sonrasında yavaş soğumaya bırakılmışlardır. Bu işlem sonunda, meydana gelen kristal bileşiğin değişik bölgelerinden alınan örnek parçalar, X-ışını kırınımı ve enerji dağılımlı X-ışını analizleri ile incelenip, AgInSe₂ tek kristalinin önceden hedeflenen 1:1:2 kimyasal stokiyometrisinde üretildiği gözlenmiştir.



Şekil 3.3: Külçelenerek üretilen AgInSe₂ tek kristalinin X-ışını kırınım deseni.

X-ışını kırınım analizinden elde edilen kırınım deseni Şekil 3.3’de gösterilmiştir. Elde edilen ışın şiddeti-2θ açısı verileri, Uluslararası Kristal Tozu Kırınım Ortak Komitesi’nin (JCPDS) veritabanındaki 35-1099 kart numaralı verilerle birebir örtüştüğü analizler sonucu

tesbit edilmiş ve üretilen kristalin örgü parametreleri; a:6.104, b:6.104 ve c:11.714 Å olan tetragonal kristal yapısına sahip AgInSe₂ üçlü yarıiletken bileşiği olduğu doğrulanmıştır.

3.2 Elektron Demeti Buharlaştırma Yöntemiyle AgInSe₂ İnce Filmlerin Üretilmesi ve Karakterizasyonu

Fırınlanarak hazırlanan AgInSe₂ tek kristal birleşik dövülerek mikrogranür haline getirilmiş ve elektron demeti buharlaştırma sisteminde, hedef bölgesindeki özel grafit tekneye yerleştirilmiştir. Yüksek vakum altında (yaklaşık 5.2×10^{-6} Torr), elektron tabancasından çıkan elektronlar yüksek elektrik alan uygulaması ile hızlandırılıp manyetik alan yardımıyla hedef üzerine yönlendirilmiş ve kaynaktan buharlaştırma ile film üretimi gerçekleştirilmiştir. İnce filmler, kimyasal temizlik işleminden ve ultrasonik banyodan geçirilmiş olan mikroskop camlar, p- ve n-tipi (100) ve (111) yönelimli silisyum yongalar üzerine büyütülmüş, üretim esnasında tutucu sıcaklığı 230°C’de tutulmuştur. Filmlerin kalınlıkları, kalınlık ölçer kristal başlık ile üretim esnasında kontrol edilmiş olup, üretim sonrası projeye kapsamında satın alınan Dektak 6M kalınlık profilometresi ile tekrar doğrulanmıştır. Üretilen filmlerin 0.80 µm kalınlığa sahip oldukları ve tüm örneklerin kalınlıklarında farklılık olmadığı bu ölçümlerle doğrulanmıştır.

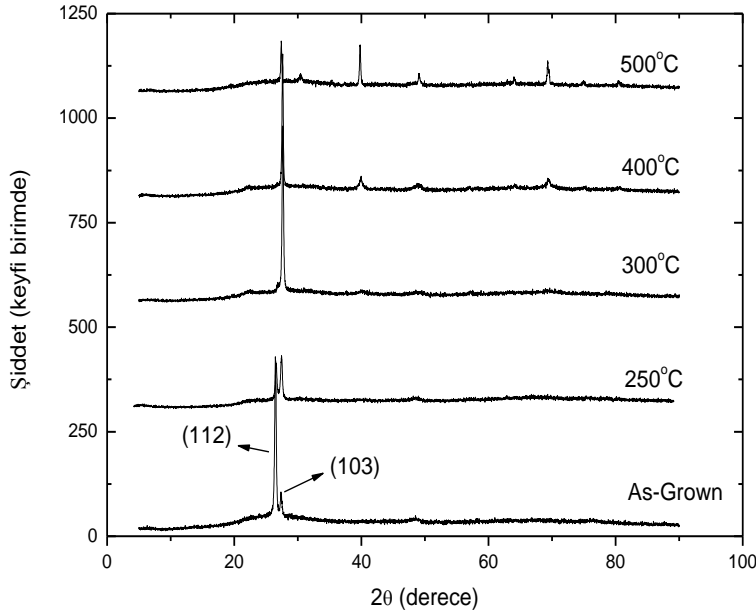
3.2.1 Üretilen Filmlerin X-ışınımı Kırınım Analizleri

Üretilen ve üretim sonrası ısıl işleme tabi tutulan filmlerin X-ışını kırınım desenleri Şekil 3.4’de detaylı bir şekilde gösterilmiştir. Üretilen filmlerin çoklukristal (polycrystalline) yapıda oldukları ve gözlenen yüksek piklerin, şiddet ve açı verilerinin, JCPDS veritabanında mevcut 36-1397 kart numaralı AgIn₅Se₈ üçlü yarıiletken bileşiğe ait X-ışını kırınım verilerine uyduğu tespit edilmiştir. Bu karşılaştırma sonucu, filmlerin çoklukristal yapısını oluşturan AgIn₅Se₈ kristalciklerinin, AgIn₅Se₈ tek kristal özelliği gösterdiği (112) doğrultusunda tercihli yönelim yaptıkları gözlenmiştir. Yine bu verilere göre, çoklu kristal yapıyı oluşturan AgIn₅Se₈ kristalciklerinin tetragonal yapıya sahip oldukları tespit edilmiştir.

Üretim sonrası, Ar ortamında 250°C’de ısıl işleme tabi tutulan örneklerin yine aynı yapıya sahip olmaya devam ettikleri Şekil 3.4’den görülmektedir. Ancak, (112) tercihli yönelimin şiddetindeki düşüş dikkat çekicidir. Isıl işlem sıcaklığı 300°C’ye çıkartıldığında ise tercihli yönelimin tamamen (103) yönünde olduğu görülmektedir. Sıcaklığın daha da arttırılarak 400 ve 500°C’ye çıkartılması tercihli yönü değiştirmemiş, ayrıca yeni piklerin de oluştuğu Şekil 3.4’de görülmektedir.

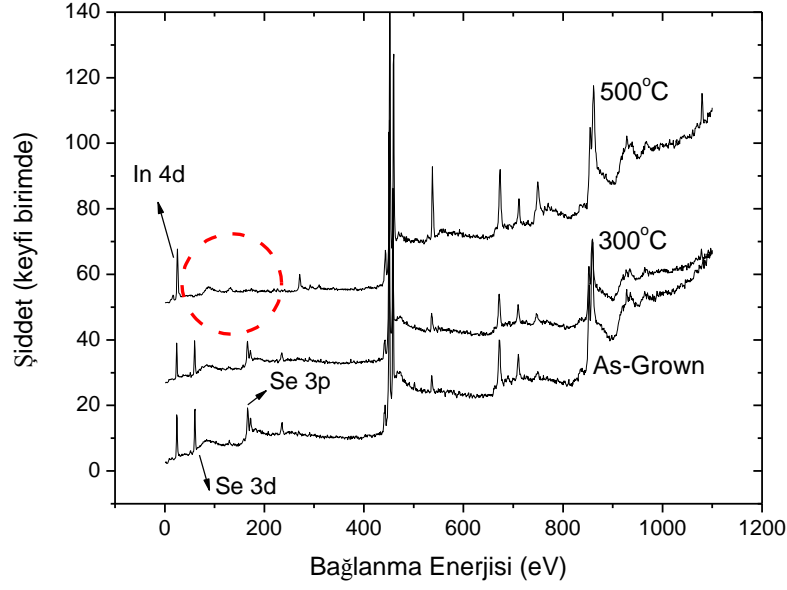
3.2.2 Üretilen AgIn_5Se_8 Filmlerin X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi Analizi

Üretilen ve üretim sonrası değişik sıcaklıklarda ısıl işleme tabi tutulan AgIn_5Se_8 filmlerin yüzey özelliklerini yapısal olarak incelemek amacıyla hazırlanan film örnekleri üzerinde X-ışını fotoelektron spektroskopisi metoduyla ölçümler yapılmıştır. Üç farklı örnek için elde edilen genel tarama grafikleri Şekil 3.5’de gösterilmiştir. Bu yöntemle elde edilen verilerin sonucunda üretilen AgIn_5Se_8 filmlerin yüzeylerinin kimyasal derişim bakımından Ag’ce fakir (%2) olduğu ortaya çıkarılmıştır. Buna karşın, In (%42) ve Se (%56) elementlerinin kimyasal derişim olarak ince film yüzeyinde bolca buldukları tespit edilmiştir. İnce filmlerin yüzey bölgeleri için elde edilen bu yüzdelik kimyasal derişim oranları 250 ve 300°C’de ısıl işlem gören örnekler için hemen hemen aynı kalırken, 400 ve de özellikle 500°C’de ısıtılan filmler için durum farklıdır.



Şekil 3.4: Üretim ve ısıl işlem sonrası elde edilen, ince filmlerin X-ışını kırınım desenleri.

Bu sıcaklık değerlerinde ısıtılan örnekler için Şekil 3.5’ te görüldüğü üzere özellikle Se fotoelektron tepelerinin şiddetinde önemli bir düşüş (Şekil 3.5’te kesikli kırmızı çember içinde kalan Se3p ve Se3d fotoelektron tepeleri) kaydedilmiş olup ince film yüzeyinin Ag (%1) ve Se (%32) kimyasal derişimi bakımında fakir, diğer yandan In (%97) derişimi bakımından ise zengin bir yapıya sahip olduğu ortaya konmuştur.

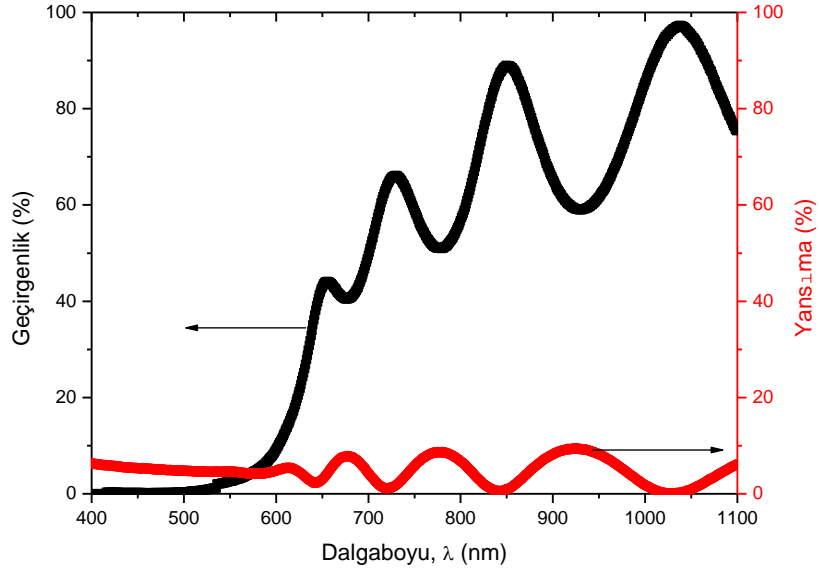


Şekil 3.5: Üretilen ve üretildikten sonra 300 ve 500°C'de ısıl işlem gören AgIn_5Se_8 ince filmlerin X-ışını fotoelektron spektroskopisi(XPS).

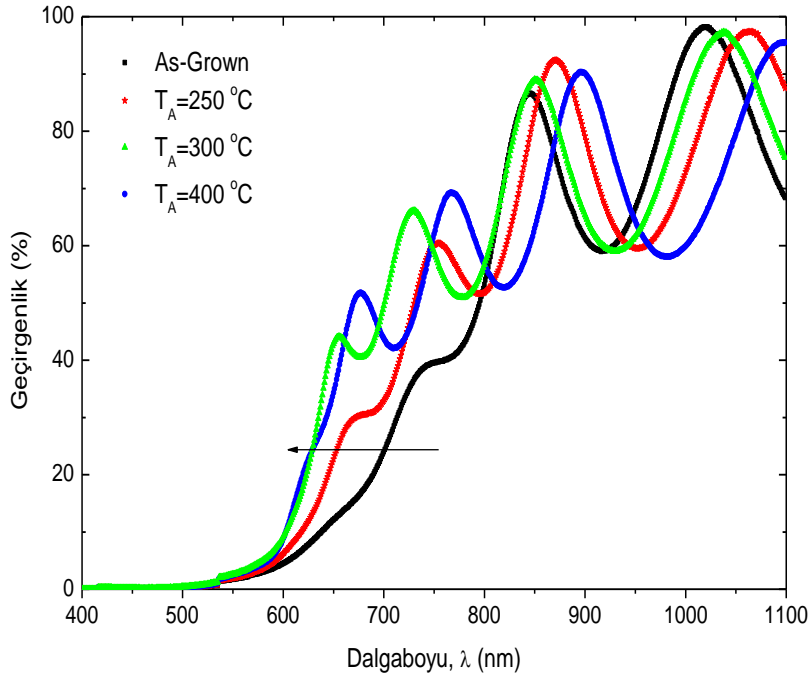
3.2.3 Üretilen AgIn_5Se_8 Filmlerin Optik Geçirgenlik ve Yansım Spektrumları

Üretilen AgIn_5Se_8 ince filmlerin optik yasak enerji band aralığı değerlerinin ve optik sabitlerinin tespit edilmesi ve üretim sonrasında uygulanan değişik sıcaklıklardaki ısıl işlemin bu fiziksel parametrelerin üzerine etkilerinin ortaya çıkarılması için, filmlerin optik geçirgenlik ve yansım spektrumları elde edilmiştir.

Isıtılmamış AgIn_5Se_8 ince filmler için elde edilen optik geçirgenlik ve yansım spektrumları Şekil 3.6'da gösterilmiştir. Bu filmlerde, ışığın yaklaşık 600 nm'lik dalga boyu, filmlerin optik spektrumunun yüksek soğurma bölgesinin başlangıcına denk düşmektedir. Dalga boyu 800 ile 1100 nm arasındaki ışık için filmler oldukça geçirgen bir özellik göstermektedir. Bununla birlikte, özellikle 500-1100 nm dalga boyu aralığı için, film üzerine düşen ışık yoğunluğunun en fazla %10'u film tarafından yansıtılmaktadır.



Şekil 3.6: AgIn_5Se_8 ince ısıtılmamış filmlerin optik geçirgenlik ve yansıtım spektrumu.



Şekil 3.7: Üretim sonrası ısıl işleme tabi tutulan filmlerin optik geçirgenlik spektrumları.

Şekil 3.7' den de görüldüğü gibi, AgIn_5Se_8 ince filmlerin üretim sonrası ısıl işleme tabi tutulması, filmlerin optik geçirgenlik ve yansıtım değerlerinde gözle görülür bir

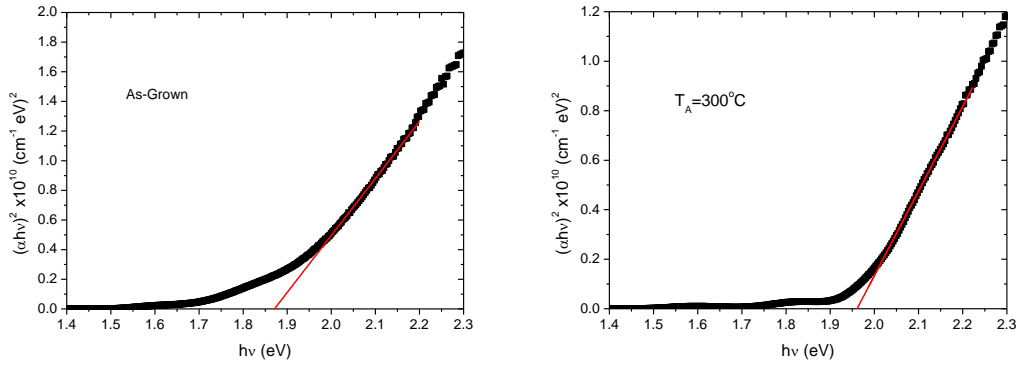
değişikliğe sebep olmamıştır. Ancak, spektrumda ısıtma sıcaklığının artmasıyla birlikte yüksek soğurma bölgesinin daha kısa dalga boylarına kaydığı gözlenmiştir. Elde edilen optik geçirgenlik spektrumu verileri kullanılarak filmler için kırıcılık indisi, sönüm katsayısı ve dielektrik sabiti değerleri hesaplanmıştır. Hesaplamalarda, spektrumun yüksek geçirgen bölgedeki saçakları içine alan bir zarf fonksiyonunun elde edilmesiyle yukarıda bahsedilen fiziksel parametrelerin hesaplanması yöntemi olan zarf metodu (Swanepoel's Envelope Method) kullanılmıştır[11]. Hem üretilen hem de üretim sonrası ısıtılan filmler için hesaplanan kırıcılık indisi değerlerinin dalga boyuna göre değişimleri Tablo 3.2' de verilmiştir.

Optik geçirgenlik ve yansıma verilerini kullanarak, üretilen filmlerin soğurma katsayıları hesaplanmış ve bu katsayıların film üzerine düşen ışığın enerjisine göre değişimlerinden de optik yasak enerji band aralıkları hesaplanmıştır. Bu hesaplamalarla ortaya çıkan değişimler Şekil 3.9' da ısıtılmamış ve 300 °C de ısıtılmış iki tipik örnek için gösterilmiştir. Şekil 3.7 ve Tablo 3.2' den de anlaşılacağı gibi, AgIn_5Se_8 ince filmlerin direk optik band aralığına sahip yarıiletkenler olduğu ve üretim sonrası ısıtma sıcaklıklarının artması ile kritik bir şekilde değiştiği ve giderek band aralığının açıldığı gözlenmiştir.

Table 3.2: Değişik ısıtma sıcaklıklarına (T_A) göre hesaplanmış direk optik enerji band değerleri ve 750 nm dalga boylu ışık için zarf metodu (EM) hesaplanan kırıcılık indisi (n), sönüm katsayısı (k), dielektrik sabitinin reel (ϵ_{Re}) ve sanal kısmı (ϵ_{Im}).

T_A (°C)	E_g (eV)	n (EM)	k	ϵ_{Re}	ϵ_{Im}
--	1.87	3.95	0.05	15.60	0.39
250	1.90	3.72	0.03	13.84	0.22
300	1.96	3.37	0.02	11.36	0.13
400	1.97	3.54	0.03	12.53	0.21

Isıl işlem gören ve görmeyen AgIn_5Se_8 ince filmler için hesaplanan kırıcılık indisi, sönüm katsayısı, dielektrik sabiti ve direk optik enerji band değerleri Tablo 3.2' de verilmiştir.



Şekil 3.8: İki farklı örneğin soğurma katsayısının foton enerjisine bağlı değişimi.

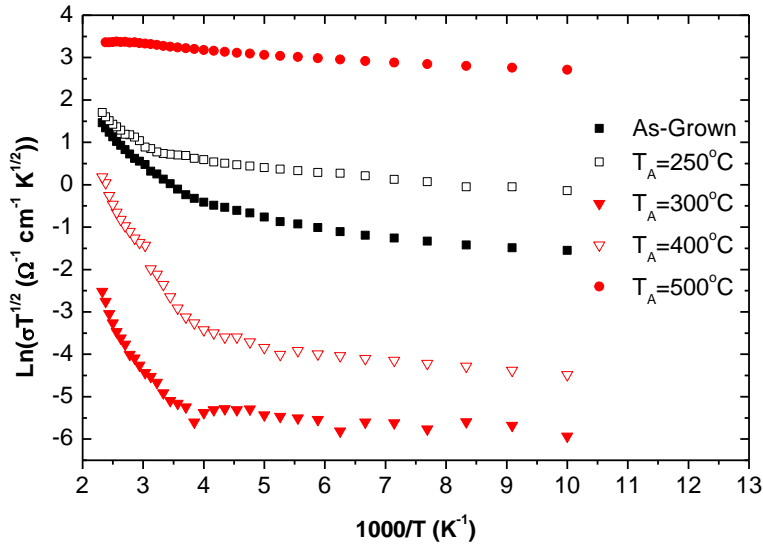
3.2.4 AgIn₅Se₈ Filmlerin Sıcaklık Bağımlı Elektrik İletkenliği Ölçümleri

Üretim sırasında önceden hazırlanmış gölge maskeler kullanılarak van der Pauw ve Hall bar geometrisinde büyütülen AgIn₅Se₈ ince filmler üzerine vakum altında indiyum (In) metal kontaktları oluşturulmuştur. Daha sonra bu metal kontaktlara ince bakır kablolar lehimlenmiş, ileri ve geri yönde beslem voltajı uygulaması kontak geriliminin iki polaritesi için kontakların ohmik özellikte olduğu doğrulanmıştır. Isıl prob yöntemi kullanılarak, hem ısı işlem gören hem de görmeyen filmlerin n-tipi'nde olduğu tespit edilmiştir.

Kontaklama işlemi tamamlanmış örnekler, sıvı azot krayostatında sıcaklığının kontrol edilebildiği numune tutucuya yerleştirilmiş ve 100-450 K sıcaklık aralığında elektriksel iletkenlik ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.9' da hazırlanan tüm örnekler için ölçülen elektrik iletkenlik değerlerinin numune sıcaklığına bağlı değişimleri gösterilmiştir. Elektriksel iletkenlik ölçümlerinin polikristal ince filmler için kullanılan Seto'nun [12]

$$\sigma\sqrt{T} = \sigma_o \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)$$

sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik modelinin analizi sonucundan her bir örnek için değişik sıcaklık bölgelerinde farklı aktivasyon enerji değerleri hesaplanmıştır (bakınız Tablo 3.3).



Şekil 3.9: Tüm örneklerin ölçülen elektrik iletkenlik değerlerinin numune sıcaklığına bağlı değişimi.

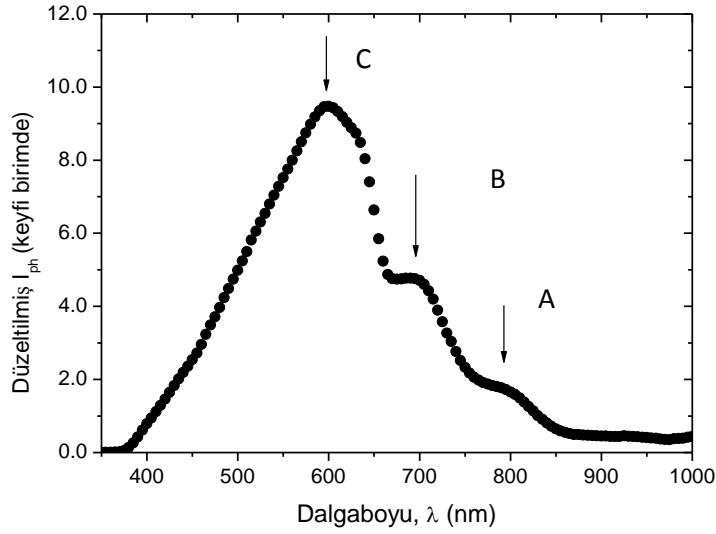
Table 3.3: Değişik ısıtma sıcaklıklarına (T_A) göre ölçülmüş elektriksel iletkenlik değerleri ve farklı sıcaklık aralıklarındaki iletkenlik değerlerinin değişiminden hesaplanmış aktivasyon enerjileri.

T_A ($^{\circ}C$)	$\sigma(\Omega cm)^{-1}$ (300K)	Ea_1 (meV) (310-450K)	Ea_2 (meV) (210-300K)	Ea_3 (meV) (100-200K)
--	6.6×10^{-2}	108	28	9
250	1.2×10^{-1}	82	14	8
300	4.3×10^{-4}	176	14	6
400	5.5×10^{-3}	205	27	10
500	1.5	9	9	5

3.2.5 AgIn₅Se₈ Filmlerin Dalga Boyuna Bağlı Fototepki Ölçümleri

Metal kontaklar arasında 1 ile 15 V arasında gerilim uygulanarak fotoakım ölçümleri yapılmıştır. Fotoakım değerleri her dalga boyu için film üzerine düşen foton sayısına göre normalize edilmiştir. Şekil 3.10'da da gösterildiği gibi grafik üzerinde üç ayrı lokal maksimum değerler gözlenmiş olup, 600 nm civarındaki C noktasının, daha önce optik geçirgenlik analizlerinde de hesaplanan direk enerji band değerine denk düştüğü tespit edilmiştir (yaklaşık olarak 2.01 eV). Grafikte görülen diğer A ve B tepelerinin yasak enerji

band aralığında konumlanan kusur enerji seviyeleri olduğu düşünülmektedir (yaklaşık olarak sırasıyla A ve B için 1.79 ve 1.56 eV).



Şekil 3.10: 300 °C’de ısıtılan örneklerin dalga boyuna bağlı fotoakım değerlerinin değişimi.

3.3 Elektron-Demetiyle üretilen AgGaSe₂ Filmler

3.3.1 Enerji dağılım spektrometresi (EDXA) ve Taramalı Elektron mikroskobu (SEM) Analizi:

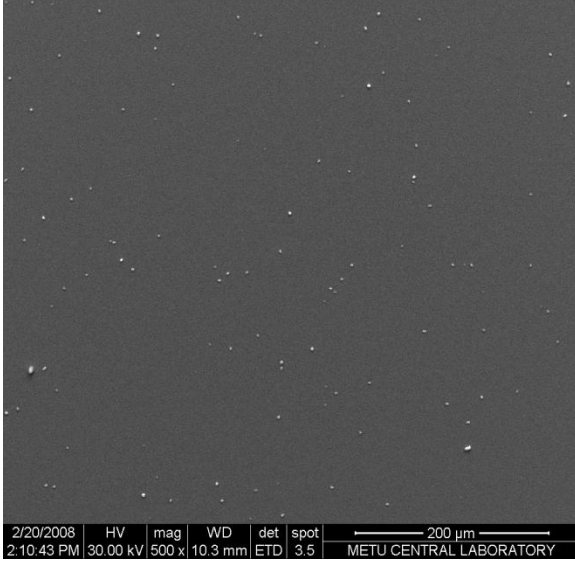
AgGaSe₂ ince filmlerin üretiminde kullanılan tek kristalin kompozisyonunda bulunan Ag, Ga ve Se elementlerin yüzde oranları sırasıyla 23.13, 23.99, ve 52.88 olarak tespit edildi. Üretilen filmlerin içerdikleri Ag, Ga ve Se elementlerin yüzde oranlarının tavlama sıcaklığıyla beraber yüzeydeki dağılımları Tablo 3.4’ de özetlenmiştir. EDAX ölçümleri sonucunda tavlamanmış örneklerin yüzeyinde Ag fazlalığının ve Ga ile Se eksikliğinin olduğu gözlemlendi. Tavlama sıcaklığı ile beraber yüzeydeki gümüşün düzenli bir şekilde azaldığı galyum ve selenyumun ise arttığı görülüyor. Bu değişim Şekil 3.11’ de gösterilen SEM görüntülerinden açıkça görülmektedir. Başlangıçta yüzeyde bulunan gümüş fazlalığının, yüzeyde gözlemlenen gümüş topaklarıyla ilgili olduğu tespit edilmiştir. Bu topakların büyük bir bölümü tavlamanın etkisi ile beraber kaybolmaya başlıyor. Topakların tavlama sıcaklığıyla beraber görünmemeye başlaması ve EDAX sonuçlarından yüzeydeki gümüş oranının sıcaklıkla beraber azalması ve Ga ile Se oranların artmasının gözlenmesi, gümüşün film yüzeyinden alt bölgelere doğru hareket ettiği ve galyum ile selenin de alt bölgelerden yüzeye doğru segregasyonu olduğunu ortaya koyuyor.

Tablo 3.4: 450–600 °C sıcaklık aralığında tavlanan AgGaSe₂ ince filmlerin enerji dağılım spektrum (EDAX) sonuçları.

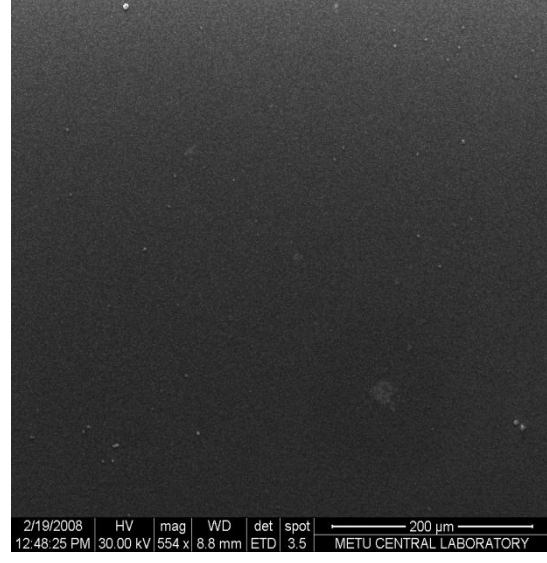
T (°C)	6 kV			30 kV		
	Ag %	Ga%	Se%	Ag%	Ga%	Se%
As-grown	36.17	22.51	41.32	13.76	33.71	52.53
450	16.09	40.92	42.99	12.18	34.51	53.31
550	7.52	49.11	43.38	10.51	35.07	54.42
600	5.49	54.66	39.85	9.34	35.09	55.56

3.3.2 X-ışını Kırınım (XRD) Analizi

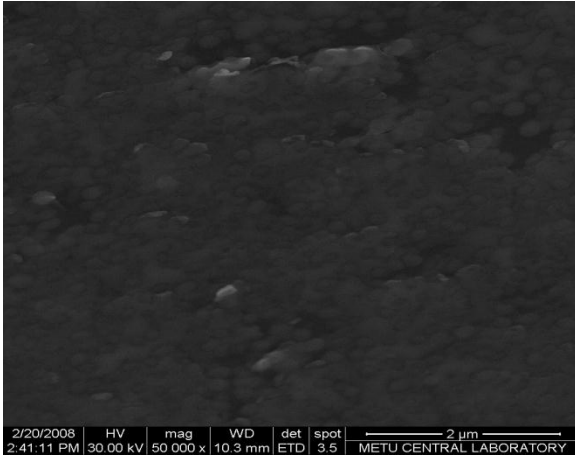
AgGaSe₂ tek kristalinin ve bundan üretilen ince filmlerin XRD desenleri Şekil 3.12’ de gösterilmiştir. Ölçümler sonucunda tavlınmamış filmlerin amorf yapıda olduğu 300–600 °C sıcaklık aralığında tavlınmış olanların ise çoklu-kristalleşme fazında olduğu gözlemlendi. Farklı tavlama sıcaklıklarında farklı fazların oluştuğu görüldü. Düşük tavlama sıcaklıklarında ilk önce Ag, GaSe ve Ga₂Se₃ fazları oluşuyor. AgGaSe₂ fazı ise 500 °C’ de ortaya çıkıyor ve 550 °C’ de etkin faz oluyor. AgGaSe₂ fazının yüksek sıcaklıklarda ortaya çıkmasının muhtemel nedeni üretim esnasında alttaş üzerine adsorblanan gümüş atomlarının gerekli aktivasyon enerjisine sahip olamamalarıdır. Dolayısıyla tavlama ile aktif edilen gümüş atomları AgGaSe₂ oluşumunu sağlıyor. Tavlama ile beraber gümüşün filmde kristalleşmelerin ilk başladığı dönemlerde oluşan tekli (Ag) ve ikili (GaSe ve Ga₂Se₃) çekirdek oluşumlarıyla birleşerek AgGaSe₂ fazına ait yeni çekirdeklenmeler oluşturmasına yol açıyor.



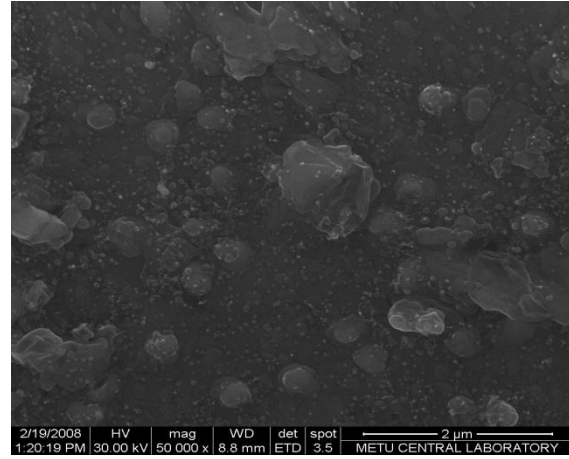
(a₁) Tavlanmamış AgGaSe₂ ince filmlerin topografik SEM görüntüsü



(b₁) 550 °C sıcaklıkta tavlanmış AgGaSe₂ filmlerin topografik SEM görüntüleri



(a₂) Tavlanmamış AgGaSe₂ ince filmlerin topografik SEM görüntüsü

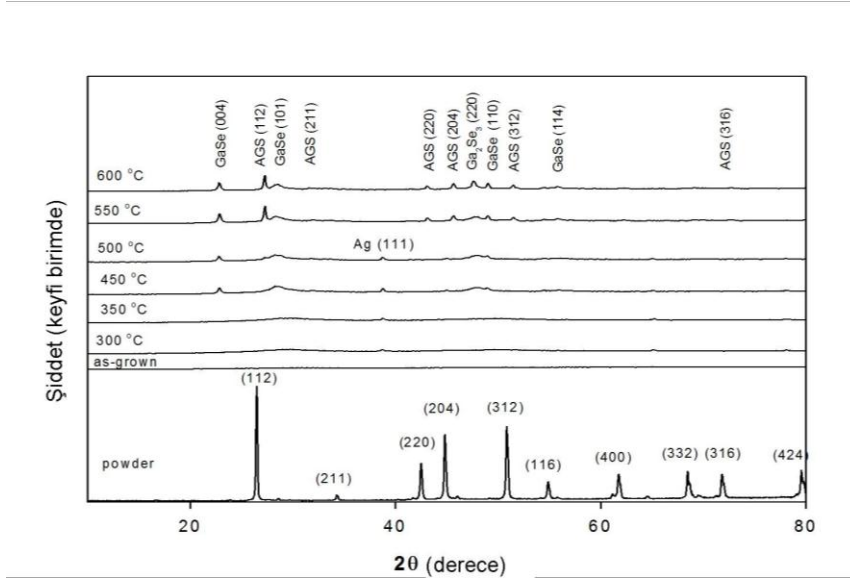


(b₂) 550 °C sıcaklıkta tavlanmış AgGaSe₂ filmlerin topografik SEM görüntüleri

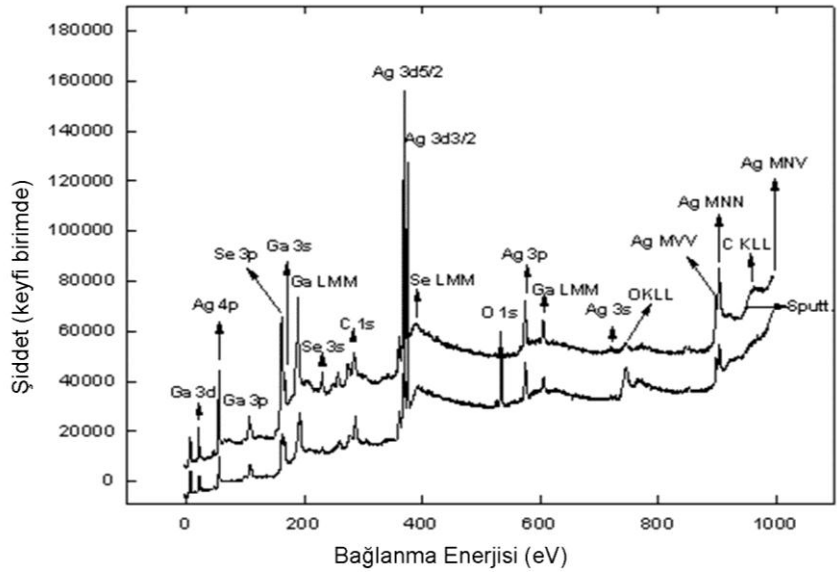
Şekil 3.11: Tavlanmamış ve 550 °C sıcaklıkta tavlanmış AgGaSe₂ ince filmlerin topografik SEM görüntüsü.

3.3.3 X-ışın Spektrometresi (XPS) Analizi:

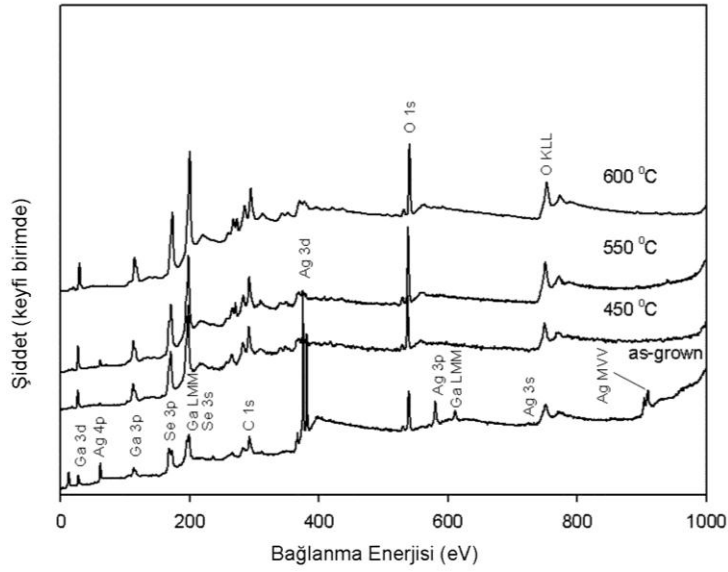
Şekil 3.13 (a), tavlanmamış AgGaSe₂ filmlerin XPS spektrumunu gösteriyor. Filmin üretim ve karakterizasyonu aşamasında yüzeyinde meydana gelen karbon (C) ve oksijen (O) kirliliklerini azaltmak adına 2000 eV'lik enerjiye sahip argon (Ar) iyonlarıyla 2 dakikalık bir süre boyunca yüzey aşındırıldı. Bu işlem sonunda grafikte de görüldüğü gibi filmlere bulaşan C ve O oranında büyük bir azalma gözlemlendi.



Şekil 3.12: Tek kristal toz(powder) ve 300–600 °C sıcaklığı aralığında tavlanan AgGaSe₂ ince film numunelerin XRD deseni.



(a)



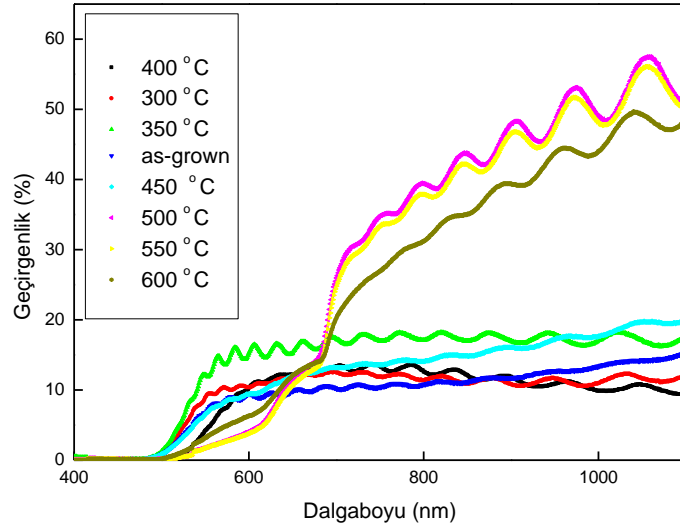
(b)

Şekil 3.13: (a) İyon bombardımanı ile yüzey aşındırıldıktan sonraki tavlansız AgGaSe₂ ince filmlerin XPS spektrumu ve (b) tavlama sıcaklığıyla beraber spektrumdaki değişimi.

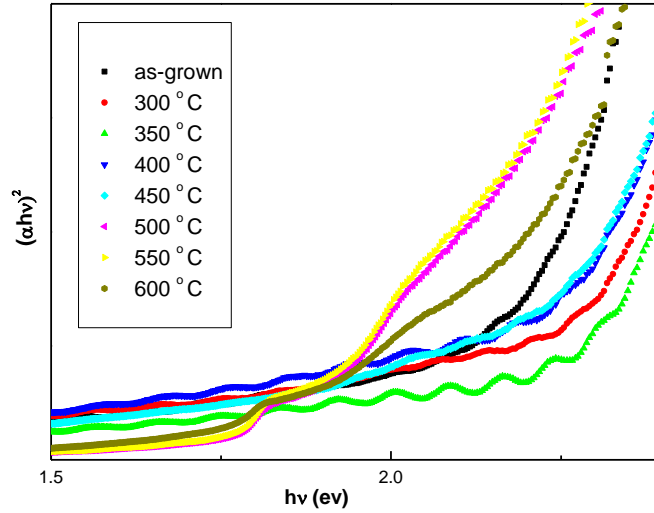
Şekil 3.13 (b), 450–600 °C sıcaklık aralığında tavlanan AgGaSe₂ ince filmlerin XPS spektrumlarını gösteriyor. Grafikten de çok açık bir şekilde görüldüğü gibi tavlama sıcaklığıyla beraber yüzeydeki gümüş oranı düzenli olarak azalıyor ve galyum ile selenyum oranları ise artıyor [13]. XPS ölçümleri sonucunda elde edilen bu bilgiler EDAX-SEM ve XRD ölçüm sonuçlarıyla büyük bir tutarlılık gösteriyor.

3.3.4 Optik Geçirgenlik Analizi

Şekil 3.14, AgGaSe₂ ince filmlerin sıcaklıkla beraber spektral geçirgenlik değişimini gösteriyor. Düşük tavlama sıcaklıklarında ortaya çıkan Ag, GaSe ve Ga₂Se₃ fazlarının yapıda egemen olduğu durumda geçirgenlik oranlarının oldukça düşük bir seviyede oluyor. AgGaSe₂ fazı ortaya çıktığı andan itibaren ise geçirgenlik değerinde büyük bir artış gözlemleniyor. Geçirgenlik değerindeki bu değişimi filmlerdeki sıcaklıkla beraber gümüş oranında gözlenen değişime bağlamak mümkündür. Başlangıçta yüzeyde Ag fazlalığı söz konusudur. Gümüşün yüzeyde olması yüzeyin ayna etkisi yapmasına neden oluyor. Bu durumda yüzeye gelen



Şekil 3.14: AgGaSe₂ ince filmlerinin tavlama sıcaklığına bağlı spektral geçirgenlikleri



Şekil 3.15: AgGaSe₂ ince filmlerinin tavlama sıcaklığıyla birlikte yasak enerji aralığının değişimi.

ışınların büyük bir bölümü geri yansıyor, buda gümüş fazının gözlemlendiği örneklerde %T değerinin düşük olmasına sebep oluyor. Şekil 3.15, AgGaSe₂ ince filmlerde sıcaklıkla beraber gözlemlenen bant aralığı enerji değerlerinin değişimi gösteriliyor. AgGaSe₂ fazın gözlemlenmediği tavlama sıcaklıklarına kadar olan bant aralığı değerleri Ga₂Se₃ fazının genel karakteristiğini yansıtıyor. Fakat 500 °C tavlama sıcaklığından sonra görülmeye başlanan AgGaSe₂ fazıyla beraber genel karakteristik bu fazın sahip olduğu bant enerji

değerlerine kayıyor. Ayrıca bu fazın sahip olduğu kalkoprit yapının genel bir karektersitiği olan valans bant bölünmelerin yol açtığı üçlü optik bant enerji aralıkları literatürde bildirilen değerlere kaydığı görülüyor[14,15].

3.4. Saçtırmalı Kaplama Yöntemiyle tek-faz AgGaSe₂ filmlerin üretimi

AgGaSe₂ ince filmleri Ag ve GaSe hedefleri kullanılarak doğru akım (DC) ve manyetik radyo frekanslı (RF) saçtırma kaplama yöntemiyle üretildi. GaSe film katmanı kaplanırken RF gücü ve Ar gaz basıncı sırasıyla 75 W ve 5x10⁻³ Torr olarak seçildi. Ag katmanı ise aynı Ar gaz basıncı altında DC saçtırma gücü 20 W olacak şekilde gerçekleştirildi. Ag ve GaSe ince film katmanları AgGaSe₂ oluşturmadan önce ayrı ayrı üretimlerde, aynı parametrelerle birçok kez denenip tekrar üretilebilirliği test edildi. Her bir katmanın optimizasyonu yapıldıktan sonra 200 °C’de sabit tutulan cam alttaş üzerine sıralı olarak beşer kat Ag ve GaSe katmanları üst üste, her bir Ag ve GaSe katmanın kalınlığı sırasıyla 15 nm ve 130 nm olacak şekilde kaplandı.

Kimyasal kompozisyon analizi 6 kV de EDXA ölçümleri ile gerçekleştirildi. Tavlanmamış, 450 ve 550 °C’de tavlanmış örnekler için elde edilen kompozisyon oranları Tablo 3.5’ de özetlenmiştir. Sonuçlardan da anlaşılacağı üzere Ga-zengini ve Ag-fakiri bir kimyasal kompozisyon söz konusu. Ayrıca Se atomik yüzdesi yapıda tavlama ve tavlama sıcaklığın artışıyla beraber azaldığı görülüyor. Bu durum Se-tabanlı ikili, üçlü ve 4 lü bileşiklerde sıklıkla karşılaşılan bir durumdur ve genellikle buna neden olarak ta yüksek uçuculuğa sahip olan selenyumun, yüksek sıcaklıklarda filmin yüzeyinden buharlaşması ile açıklanabiliyor [16,17].

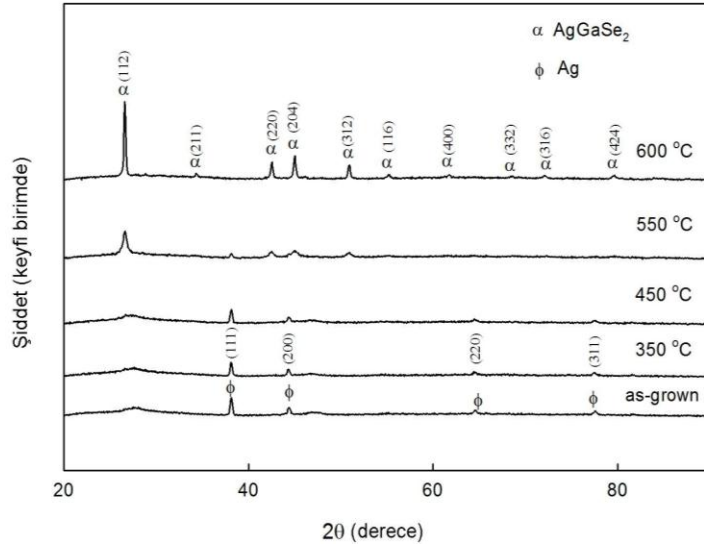
Tablo 3.5: Tavlanmamış, ve 450 ve 550 °C’de tavlanmış numunelerin EDAX ölçüm sonuçları.

Numune	<u>Enerji : 6kV</u>		
	<u>Atomik Yüzde (%)</u>		
	Ag	Ga	Se
Stokometri	25.00	25.00	50.00
as-grown	17.99	32.07	49.93
450 °C	17.87	32.77	49.36
550 °C	22.98	35.39	41.63

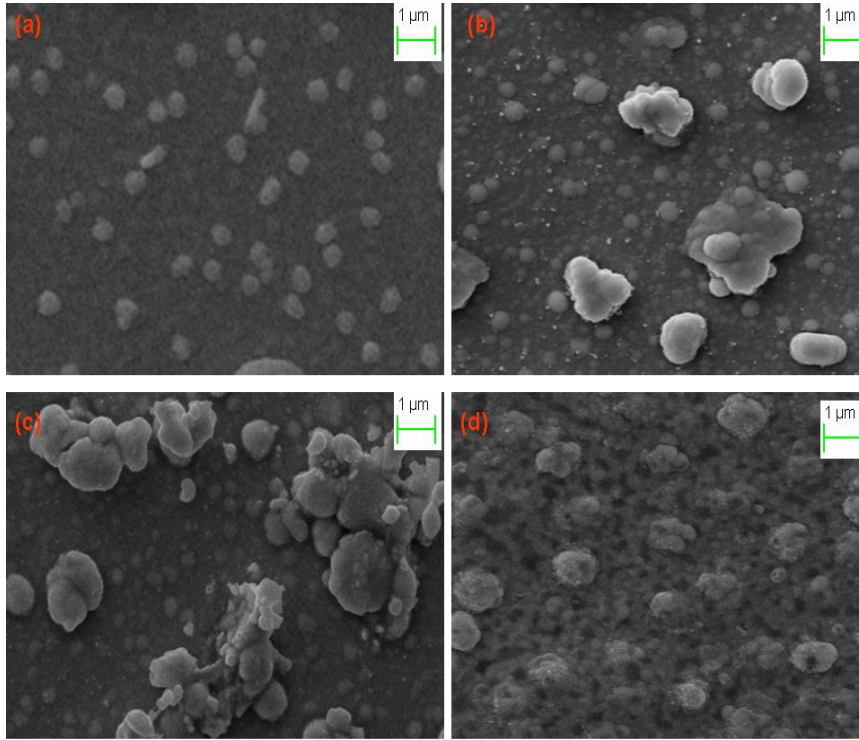
Üretilen filmlerin yapı analizi ve mevcut olası fazların tespiti için XRD ölçümleri 10-90° aralığında kırınım desenleri kaydedildi. Şekil 3.16, tavlınmamış ve 350-600 °C sıcaklık aralığında tavlınmış olan AgGaSe₂ ince filmlerin XRD desenlerini göstermektedir. Kırınım piklerinden yola çıkarak filmlerin çoklu-kristal yapıda olduğu açıkça görülmektedir. Grafikten de görüleceği üzere ısıtılmamış örnekler için yapıda yalnızca Ag kristalleşmeleri mevcut. Ag fazına ait olan pikler ve bu piklere karşılık gelen yüzey yönelimleri şekilde belirtilmiştir. Yapıda 450 °C tavlama sıcaklığına kadar yalnızca Ag mevcut. Ancak, sıcaklık 550 °C'ye yükseltildiğinde Ag fazına ait piklerin şiddetinde azalma ve yeni olarak AgGaSe₂ fazın gelişmesine ve baskın faz olarak görülmesine neden oluyor. Dolayısıyla 550 °C bu filmler için kritik tavlama sıcaklığı olarak görülebilir. Çünkü bu sıcaklığın altındaki değerlerde AgGaSe₂ fazı oluşmamaktadır. Buna neden olarak ta sıralı olarak kaplanan Ag ve GaSe katmanların düşük tavlama sıcaklıklarında reaksiyona girip AgGaSe₂ oluşturacak kadar yeterli derecede ısı enerjisiye sahip olamaması gösterilebilir [18,19].Tavlama sıcaklığı 600 °C 'ye yükseltildiğinde Ag fazına ait piklerin tamamen kaybolduğu ve tek faz AgGaSe₂ olduğu gözlemlendi. Yapılan yapı analizleri sonucu oluşan tek fazın (112) ana yönelimli kalkoprit yapısında tek-faz AgGaSe₂ olduğu tespit edildi. Bu faza ait örgü parametrelerinin a=b=5.993Å, c=10.884 Å ve c/a=1.816 olduğu belirlendi. Ayrıca şekil 3.16 'dan da açıkça görüleceği üzere tavlama sıcaklığının artışıyla beraber AgGaSe₂ fazına ait piklerin şiddetlerinde artma ve yarı yükseklik pik genişliklerinde (FWHM) azalma söz konusu. Bu da kristalleşmenin tavlama sıcaklığının artışıyla beraber arttığının göstergesidir. Ayrıca yapıdaki kristal tanelerin büyüklükleri Scherrer formülü kullanılarak 49-72 nm aralığında oldukları hesaplandı ve tavlama sıcaklığıyla beraber büyüklüklerinin arttığı gözlemlendi.

Üretilen AgGaSe₂ ince filmlerin yüzey morfolojileri taramalı elektron mikroskop (SEM) görüntüleri çekilerek incelendi. Şekil 3.17, ısıtılmamış ve 450-600 °C 'de tavlınmış olan örnekler için elde edilmiş SEM resimlerini göstermektedir. Resimlerden de açıkça görüleceği üzere filmlerin yüzeyi farklı şekillerde ve büyüklüklerde (0.5-2 µm) kristal tanelerinden oluşmaktadır. Ayrıca, bu kristal tanelerin tavlama sıcaklığıyla beraber büyüklüklerinin düzenli olarak arttığı da görülüyor.

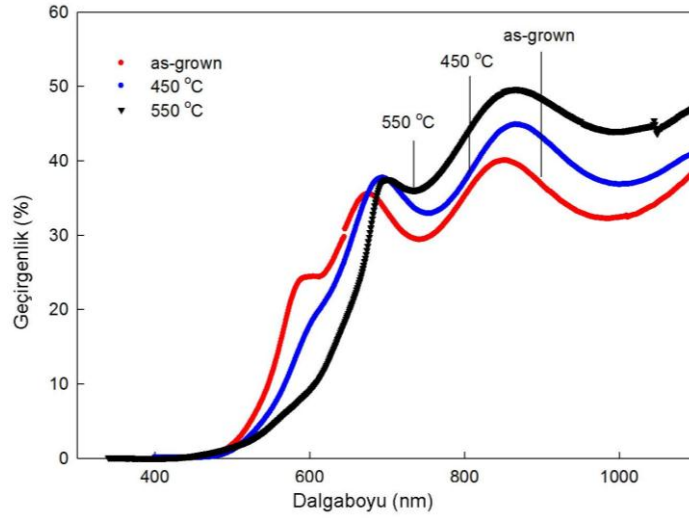
Ayrıca, AgGaSe₂ ince filmlerinin optik özellikleri, geçirgenlik (T) ve yansımaya (R) ölçümleri ile analiz edildi. Elde edilen geçirgenlik ve yansımaya spektrumları oda sıcaklığında ve 325-1100 nm dalga boyundaki değişimi sırasıyla Şekil 3.18 ve Şekil 3.19' da verilmiştir.



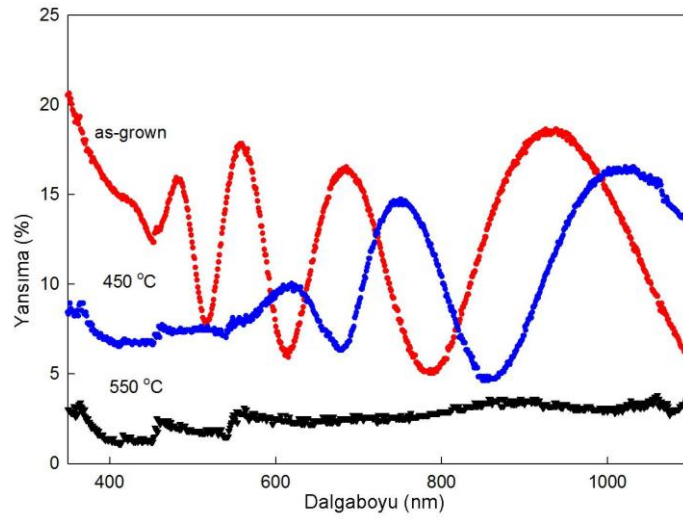
Şekil 3.16: AgGaSe₂ filmleri için elde edilen kırınım desenleri.



Şekil 3.17: (a) Tavlanmamış, (b) 450 °C, (c) 550 °C ve (d) 600 °C 'de tavlanmış numunelerin SEM resimleri.

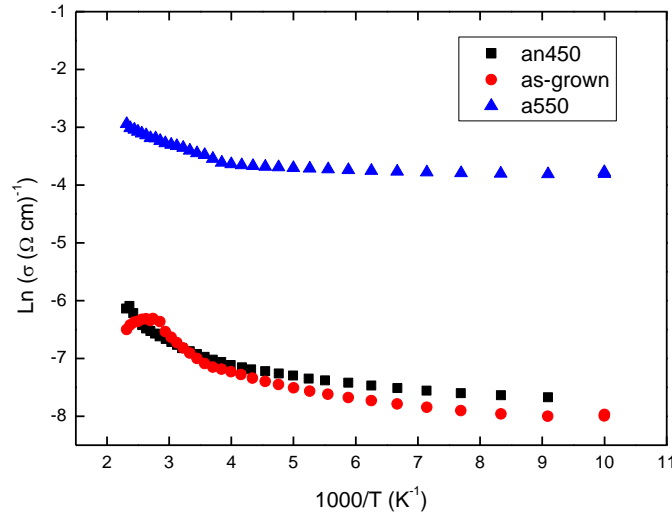


Şekil 3.18: AgGaSe₂ ince filmlerin farklı tavlama sıcaklıklarındaki geçirgenlik spektrumu.



Şekil 3.19: AgGaSe₂ ince filmlerin farklı tavlama sıcaklıklarındaki yansıma spektrumu.

Yapı ve optik analizleri takiben, sıcaklık bağımlı iletkenlik (σ) (Şekil 3.20) ve Hall etkisi ölçümleri; ısıtılmamış, 450 ve 550 °C’ de tavllanmış numuneler için 100-430 K sıcaklık aralığında ölçüldü.

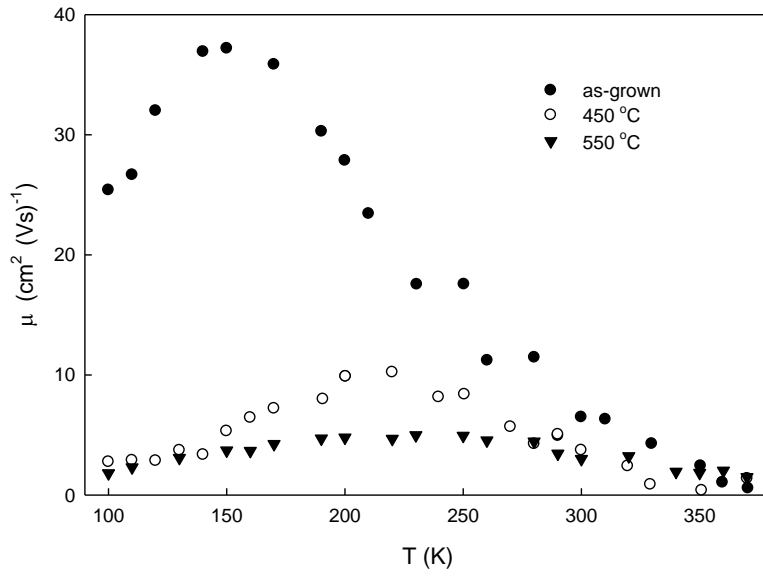


Şekil 3.20: AgGaSe₂ ince filmlerin sıcaklığa bağlı iletkenlik (σ) değişimi.

Isıtılmamış, 450 ve 550 °C’ de tavllanmış numuneler için oda sıcaklığındaki özdirenç değerleri sırasıyla 1000 (Ω -cm), 965 (Ω -cm), ve 30 (Ω -cm) olarak, tavlamayla beraber azaldığı gözlemlendi [20,21]. Hesaplanan özdirenç değerlerinin, daha önce literatürde AgGaSe₂ için bildirilen değerlerden (10^8 - 10^{10} Ω -cm) oldukça düşük olduğu belirlendi. Bunun da muhtemel nedenlerinin numunelerin sahip olduğu farklı içerikler ve uygulanan üretim tekniğinden kaynaklandığı değerlendirilebilir. Sıcaklık bağımlı iletkenlik değerleri, Şekil 3.20’ den de görülebileceği gibi farklı sıcaklık bölgelerinde farklı doğrusal bölgeler göstermektedir. Bu da aslında, farklı sıcaklık bölgelerinde farklı akım mekanizmalarının olduğuna işaret etmektedir. Ortaya çıkan bu doğrusal bölgelerin eğiminden ortalama taşıyıcı aktivasyon enerji değerleri (E_a) hesaplandı ve her bölgeye ait enerji değerler Tablo 3.6’ te verilmiştir. Bu değerlerden de anlaşılacağı üzere tavlamayla beraber aktivasyon enerji değerleri her iki bölge için de düzenli şekilde azalıyor. Aktivasyon enerjisindeki bu azalış ve tavlamayla beraber gözlemlenen elektriksel özelliklerdeki değişikliklerin muhtemel nedeni, yapısal analizlerin ortaya koyduğu yapısal değişikliklerdir. Tavlamayla beraber gözlemlenen düşük özdirenç artışını anlamak için iletkenliği etkileyen mobilite (μ) ve serbest taşıyıcı yük yoğunluğu (n) gibi parametrelerinde bilinmesi gerekir. Bu parametrelerin tespit edilebilmesi için Hall etkisi ölçümleri gerçekleştirildi. Hall ölçümleri sonucu AgGaSe₂ filmlerin n-tipi iletkenliğe sahip oldukları tespit edildi. Hall etkisi ölçümlerinden elde edilen mobilitenin (μ) sıcaklık bağımlı değişimi Şekil 3.21’ de verilmiştir.

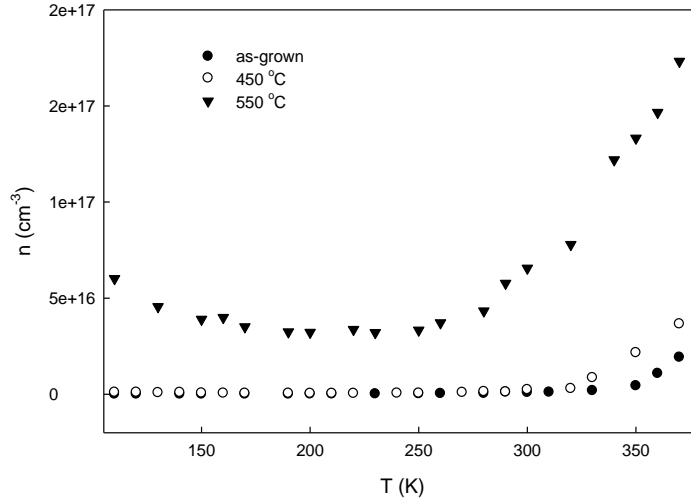
Tablo 3.6: Farklı sıcaklık bölgelerinde hesaplanan aktivasyon enerji değerleri.

Numune	E_1 (meV)	Sıcak. Böl. (K)	E_2 (meV)	Sıcak. Böl. (K)
as-grown	12	(110-210)	65	(250-390)
450 °C	9	(110-220)	45	(260-390)
550 °C	5	(110-230)	34	(250-400)



Şekil 3. 21: Farklı tavlama sıcaklıklarında AgGaSe₂ ince filmlerin sıcaklık (T) bağımlı mobilite (μ) değişimi.

Oda sıcaklığında mobilite değerleri ısıtılmamış, 450 °C’ de ve 550 °C de ısıtılmış örnekler için sırasıyla $6.4 \text{ cm}^2 (\text{Vs})^{-1}$, $3.7 \text{ cm}^2 (\text{Vs})^{-1}$, ve $3 \text{ cm}^2 (\text{Vs})^{-1}$ olarak hesaplandı. Şekil 3.21’ den de görüleceği üzere tavlama sıcaklığının artışıyla beraber mobilite azalıyor. Tavlama ile beraber mobilitenin azalmasının muhtemel nedenini; kompozisyon analizinde de görüldüğü gibi segregasyon temelli oluşan kusurların, ısıtılmış serbest yüklerin yaşam sürelerini azaltmasına bağlayabiliriz [22]. Yüksek sıcaklıklarda gözlemlenen yüksek oranlardaki Se tabanlı segregasyon, mobilitedeki düşüşün muhtemel nedeni dir. Ayrıca sıcaklık-mobilite ilişkisinden faydalanılarak düşük sıcaklık bölgelerinde ısıtılmış yükler, yüksek sıcaklıklarda ise elektron-fonon saçılma mekanizmalarının baskın olduğu belirlendi.



Şekil 3.22: Farklı tavlama sıcaklıklarında AgGaSe₂ ince filmlerin sıcaklık (T) bağımlı serbest yük taşıyıcı yoğunluğu (n) değişimi.

Şekil 3.22, sıcaklık bağımlı serbest yük yoğunluğun değişimini gösteriyor. Oda sıcaklığında ısıtılmamış, 450 ve 550 °C 'de tavllanmış örnekler için serbest yük yoğunluğu sırasıyla $9.6 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, $1.7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, ve $6.6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ olarak hesaplandı ve tavlama sıcaklığıyla birlikte n değerlerinin arttığı belirlendi. Bunun olası nedeni; tavlamadan sonra gözlemlenen ve yapısal olarak ortaya çıkan bozuklukların iyileştirilmesi olarak değerlendirilebilir. Şekil 3.21 ve 3.22 verilen sıcaklık bağımlı mobilite ve taşıyıcı yoğunlukları incelendiğinde, sıcaklık bağımlılıklarının çok yüksek olmadığı elde edilecek aktivasyon enerjilerinin oldukça düşük olacağı ve bununda toplamda, iletkenlik aktivasyon enerjisinden çok daha az olacağı gözlemlenebilir. Ayrıca tavlama ile birlikte büyüyen tane büyüklüklerinden dolayı oluşan düşük bariyer engel yükseklikleri, uyarılmış daha fazla serbest yük taşıyıcı anlamına gelecek ve farklı saçılma mekanizmalarının farklı sıcaklık bölgesinde etken olmasına sebep olacaktır. Sıcaklık bağımlı iletkenlik ve Hall etkisi ölçümlerinden elde edilen sonuçlar göz önüne alındığında, tavlama sıcaklığının artışıyla beraber mobilitede azalma ve serbest yük taşıyıcı yoğunluğunda artış söz konusudur.

3.5 Elektron Demeti (e-beam) Yöntemiyle Üretilen AgGa_{0.5}In_{0.5}Se₂ (AGIS)Filmlerinin Karakterizasyonu

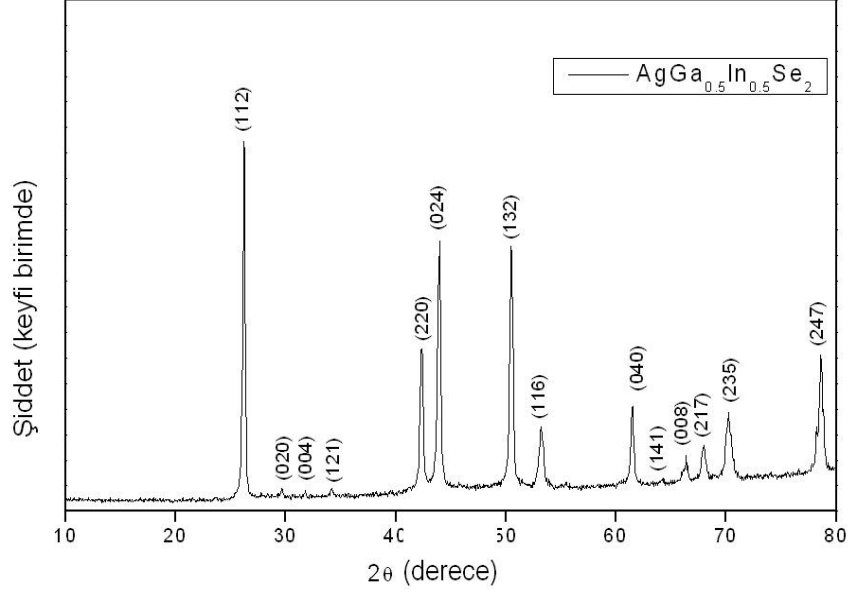
Belirlenen içeriğe sahip bileşiğin, tek kristal formunda elde edilmesiyle için Bridgman yöntemi kullanıldı. Daha sonra bu tek kristal, toz kaynak olarak kullanılarak quartz alttaşlar üzerine elektron demeti yöntemi kullanılarak vakum altında ve 250 °C de üretildi.

3.5.1 Kompozisyon (EDAX) Analizi

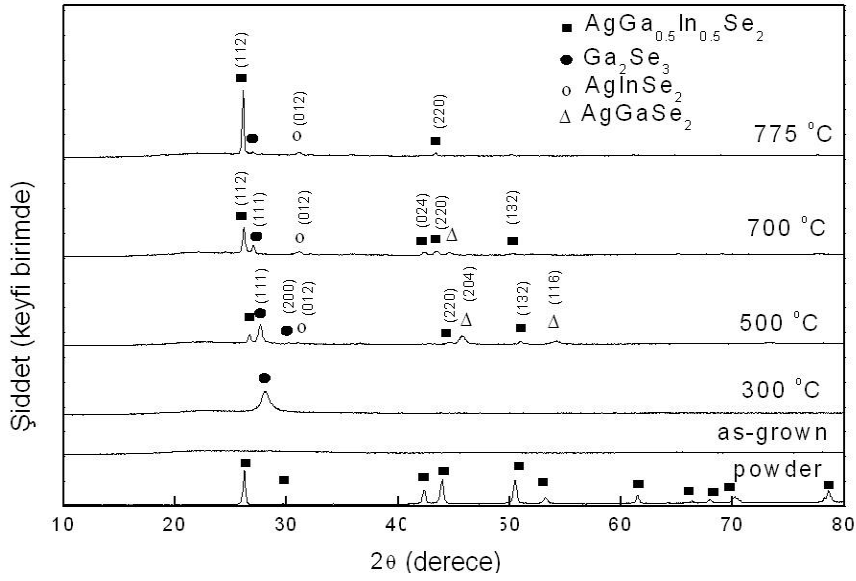
AGIS ince filmlerin üretiminde kullanılan kaynak tek kristalin yapısında bulunan gümüş (Ag), galyum (Ga), indiyum (In) ve selenyum (Se) elementlerin yüzde oranları sırasıyla 24.2, 13.6, 14.0 ve 48.2 olarak tespit edildi. Bu olması gereken nominal değerlerle (% 25 (ag), %12.5 (Ga), %12.5 (In), %50.0 (Se)) karşılaştırıldığında ve deneysel hata payı da göz önünde bulundurulduğunda neredeyse stokometrik bir kompozisyona sahiptir. Isısal işlemin üretilen filmlerin kompozisyonu üzerinde etkisini incelemek amacıyla EDAX ölçümleri hem tavlannmamış hem de 550 °C de tavlannmış AGIS örnekleri için gerçekleştirildi. Bu ölçümler sonucunda kompozisyonun tavlama ile beraber değiştiği ve elementlerin bulunma yüzdeleri bu işlemle beraber Ag, Ga, In ve Se elementleri için sırasıyla % 23.4' ten % 24.8' e, %12.7' den %13.2' ye, %15.2' den %21.8' e ve %48.7' den % 40.2' ye değiştiği gözlemlendi. Bu da gösteriyor ki; filmlerin kompozisyonunda In ve Ga fazlalığı, Se ve Ag azlığı söz konusudur. Tavlama ile beraber Se yüzdesinde büyük bir miktarda azalma görülüyor. Tavlama ile beraber kompozisyonda görülen değişim içerik elementlerin bilinen birbirinden farklı buhar basınçlarına ($P_{Se} > P_{In} > P_{Ag}$) bağlanabilir.

3.5.2 XRD Analizi

AGIS tek kristalin ve bundan üretilen ince filmlerin XRD desenleri sırasıyla Şekil 3.23 ve Şekil 3.24'de gösterilmiştir. Ölçümler sonucunda AGIS tek kristalin spektrumu kalkoprit yapıya ve I-42d uzay grubuna sahip $AgGa_{0.5}In_{0.5}Se_2$ fazına aittir. Bu yapının sahip olduğu kafes-örgü parametrelerinin $a=b=6.0155 \text{ \AA}$, $c=11.2650 \text{ \AA}$ ve $c/a= 1.8727$ olduğu saptandı[23].



Şekil 3.23: Tek kristal (toz) $\text{AgGa}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{Se}_2$ bileşiğın XRD deseni.



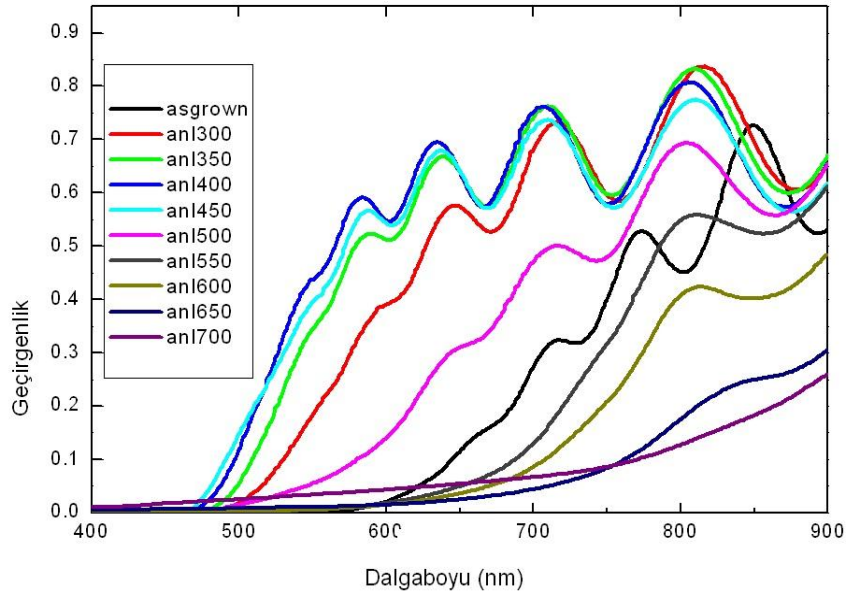
Şekil 3.24: Tek kristal (toz) ve 300-775 °C sıcaklık aralığında tavlanan $\text{AgGa}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{Se}_2$ ince film numunelerin XRD deseni.

Bu hesaplamalar Checkcell programı kullanılarak elde edildi ve bulunan değerler literatürde bildirilen değerlerle karşılaştırıldığında ($a=b=6.0470 \text{ \AA}$, $c=11.2750 \text{ \AA}$, ve $c/a=1.8664$) hemen hemen aynı sonuçların elde edildiği görüldü. Ölçümler sonucunda tavlannmamış filmlerin amorf yapıda olduğu ama 300-775 °C sıcaklık aralığında tavlannmış olanların ise çoklu-kristalleşme fazında olduğu gözlemlendi. Düşük tavlama sıcaklıklarında ilk önce Ga_2Se_3 , AgInSe_2 ve AgGaSe_2 fazları oluşuyor (bkz.JCPDS Card No:22-1332 ve Card

No:75-0115). $\text{AgGa}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{Se}_2$ fazı ise çok daha yüksek sıcaklıklarda görülüyor ve 775 °C'de neredeyse yapıda tek faz olarak bulunuyor.

3.5.3. Optik Analizi

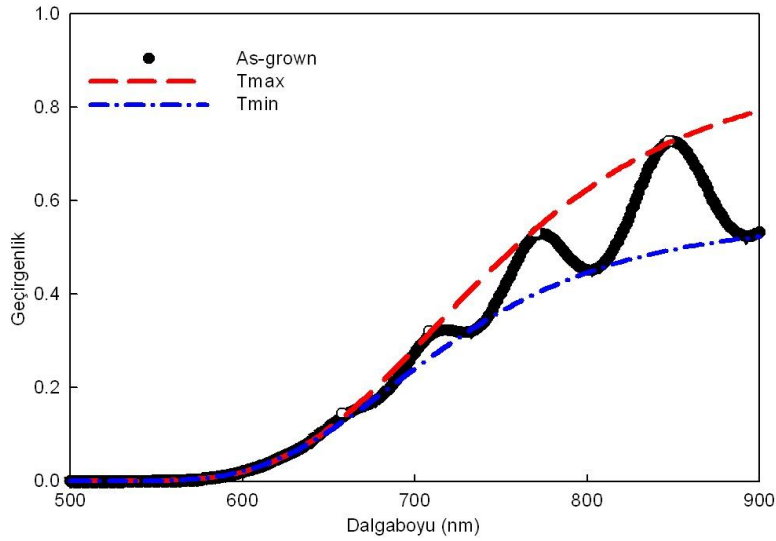
Tavlammamış ve 300-775 °C sıcaklık aralığında tavlammış $\text{AgGa}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{Se}_2$ ince filmlerin spektral geçirgenlikleri Şekil 3.25'de gösterilmiştir. Şekilden de görüleceği üzere Ga_2Se_3 fazının yapıda etkili oluyor, öyleki (300-450 °C) tavlama ile beraber geçirgenlik oranları artıyor, fakat bu aralığın üzerindeki bir sıcaklıkta gerçekleşen tavlama işlemi geçirgenlik oranların azalmasına neden oluyor. Geçirgenlik oranlarındaki değişimi örneklerin yapısında ve yüzeyinde gerçekleşen modifikasyonlara bağlanabilir[24]. Bu değişimler hem XRD hem de EDAX ölçümleri sonucunda gözlenmiştir. Bu değişikliklerden biri yüzeyde gözlemlenen elementlerin tavlama işlemi ile beraber yüzde oranların değişmesidir. EDAX sonuçlarından anlaşılacağı üzere tavlama işlemiyle beraber yüzeydeki In oranı artıyor.



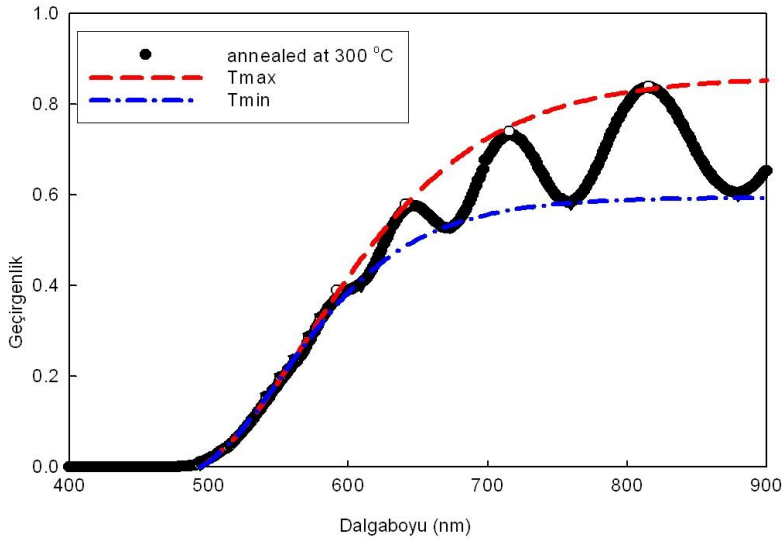
Şekil 3.25: Tavlammamış ve 300-700 °C aralığında tavlammış $\text{AgGa}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{Se}_2$ ince filmlerin spektral optik geçirgenlikleri.

Bu elementin yüzeyde yüksek oranlarda bulunması yüzeyin ayna etkisi yapmasına neden oluyor, bu da yüzeye gelen ışığın büyük bir bölümün geri yansıtılması anlamına geliyor. Dolayısıyla yüksek tavlama sıcaklık değerlerinde görülen geçirgenlik değerlerindeki azalma bu muhtemel etkinin bir yansıması olarak değerlendirilebilir. Tavlammamış ve 300, 350, 400, 450, 500, 550, 600, 650 ve 700 °C'de tavlammış $\text{AgGa}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{Se}_2$ örnekleri için yasak

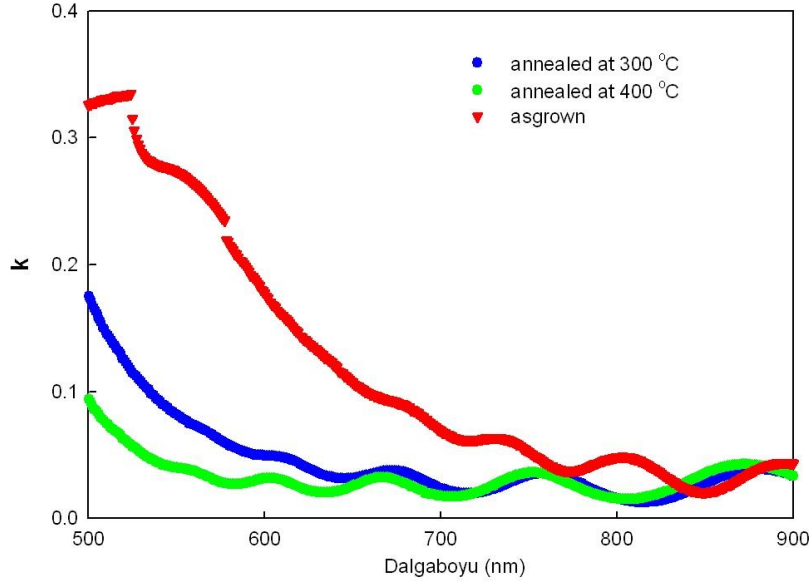
band enerji değerleri sırasıyla 1.99, 2.27, 2.37, 2.43, 2.40, 2.08, 1.80, 1.73, 1.59 ve 1.57 eV olarak hesaplandı.



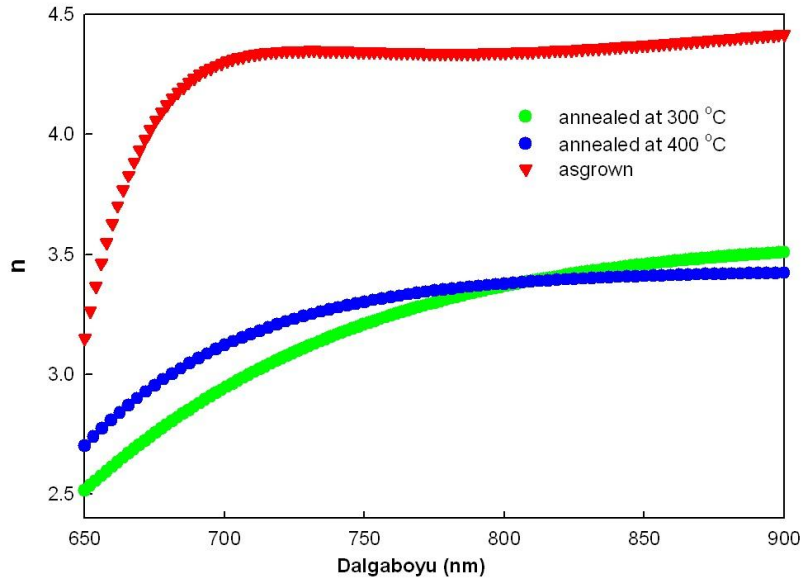
Şekil 3.26: Tavlanmamış $\text{AgGa}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{Se}_2$ ince filmlerine zarf metodu uygulanması için gerekli olan maksimum (T_{max}) ve minimum (T_{min}) geçirgenliklerin fit edilmiş zarfları.



Şekil 3.27: Tavlanmış (300 °C) $\text{AgGa}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{Se}_2$ ince filmlerine zarf metodu uygulanması için gerekli olan maksimum (T_{max}) ve minimum (T_{min}) geçirgenliklerin fit edilmiş zarfları.



Şekil 3.28: Tavlanmamış ve 300 ve 400 °C’de tavlanmış $\text{AgGa}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{Se}_2$ filmlerin k katsayısının dalga boyuna göre değişimi.



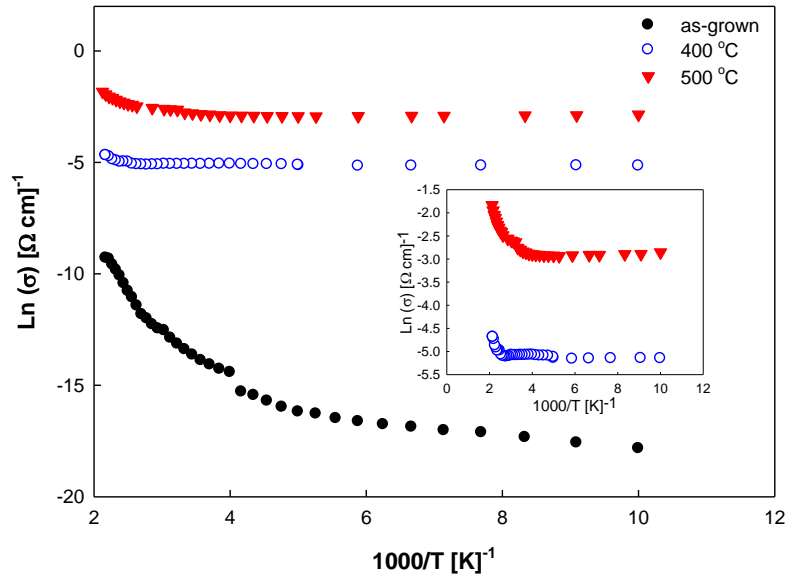
Şekil 3.29: Tavlanmamış ve 300 ve 400 °C’de tavlanmış $\text{AgGa}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{Se}_2$ filmlerin Kırılma indisin (n) dalga boyuna göre değişimi.

Düşük tavlama sıcaklıklarında hesaplanan enerji değerleri, bu sıcaklıklarda yapıda etkin faz olarak bulunan Ga_2Se_3 ’ün literatürde bildirilen değerine yaklaşıktır[25]. Fakat yüksek tavlama sıcaklıklarıyla beraber görülmeye başlanan $\text{AgGa}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{Se}_2$ fazıyla beraber genel karakteristik bu fazın sahip olduğu band enerji değerlerine kayıyor.

Kırılma indisi (n) ve sönüm katsayısı (k) sabitleri $\text{AgGa}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{Se}_2$ filmleri için geçirgenlik spektrumuna zarf metodu uygulanarak hesaplandı. Şekil 3.26 ve 3.27 sırasıyla tavlınmamış ve 300 °C'de tavlınmış $\text{AgGa}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{Se}_2$ ince filmlerin geçirgenlik spektrumuna bu method uygulanarak T_{max} ve T_{min} fit edilmiş zarflatı göstermektedir. Şekil 3.28 ve 3.29 sırasıyla tavlınmamış, 300 ve 400 °C'de tavlınmış filmlerin bu method uygulanarak hesaplanmış k ve n 'lerin dalga boyuna göre dağılımları gösterilmektedir. Hesaplamalar sonucunda görüldüğü 500-900 nm dalga boyu aralığında tavlama sıcaklığıyla beraber kırılma indisi 2.5-4.5 aralığında değişiyor. Ayrıca k 'nın dalga boyuna göre değişimine bakıldığında bu katsayının uzun dalga boylarında (>700 nm) düşük olduğu bu da kızılötesi bölgesinde örneğin çok geçirgen olduğunun çok açık bir göstergesidir. Bir diğer önemli değişiklik te bu katsayının tavlama sıcaklığıyla beraber değerinin azalmasıdır[26,27]. Bunun muhtemel nedenlerinden biri XRD çalışmasında da gözlemediğimiz tavlama ile beraber yapıda meydana gelen değişikliklerdir.

3.5.4 Elektriksel Karakterizasyon

Çalışmamızın elektriksel karakterizasyon kısmında 100-460 K sıcaklık aralığında tavlınmamış, 400 ve 500 °C'de tavlınmış $\text{AgGa}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{Se}_2$ ince filmlerin elektriksel iletkenlikleri (bkz. Şekil 3.30) van der Pauw yöntemi kullanılarak incelendi. Bu ölçümler sonucunda tavlınmamış ve 400 ve 500 °C'de tavlınmış örnekler için oda sıcaklığında öz direnç değerleri sırasıyla 6.5×10^5 , 1.6×10^2 ve 16 ($\Omega\text{-cm}$) olarak saptandı. Sonuçlardan da anlaşılacağı üzere tavlama sıcaklığının örneklerin öz dirençleri üzerine etkisi oldukça büyüktür. Tavlama ile beraber gözlemlenen dirençteki bu azalış filmin tavlama ile beraber amorf yapıdan çoklu-kristalleşme yapıya dönüşmesine bağlanabilir[28,29].



Şekil 3.30: Tavlanmamış, 400 ve 500 °C’de tavlanmış AgGa_{0,5}In_{0,5}Se₂ filmlerin sıcaklığa bağlı iletkenlikleri (σ).

3.6 Tek faz AgInSe₂ İnce Filmlerinin Üretilmesi ve Fiziksel Özelliklerinin Tespit Edilmesi

Daha önceki çalışmalarda, sinterleme yöntemiyle üretilen AgInSe₂ tek kristal kaynak malzemenin gerek ısıl buharlaştırma gerekse elektron-demeti buharlaştırma teknikleri kullanılarak buharlaştırılıp ince film üretimi gerçekleştirilmiştir. Ancak, üretilen filmler yapısal olarak genellikle gümüş (Ag) elementi açısından fakir ve çoklu kimyasal fazlar içermekte, aynı zamanda da üretim sonrası ısıl tavlama işleminin ardından belirli ölçüde selenyum (Se) elementi kaybına uğramaktaydı. Üretim sonrası ısıl işlem yapısal olarak ince filmlerin iyileşmesine yardımcı olması yanında söz konusu kayıptan dolayı da belirli ölçüde de bazı yan etkilere sebep olmaktadır.

Projenin bu aşamasında, tüm bu sorunları dikkate alarak yeni bir üretim işlemi geliştirilmiş olup bu sayede tek-fazlı AgInSe₂ ince filmlerin üretimi gerçekleştirilmiş ve fiziksel özelliklerinin tespiti için gerekli karakterizasyon teknikleri uygulanmıştır.

3.6.1 Tek-fazlı Polikristal AgInSe₂ İnce Filmlerin Üretilmesi

Sinterleme yöntemiyle üretilen AgInSe₂ tek kristal kaynak malzemenin özellikle elektron demeti tekniği ile buharlaştırılması ile üretilen ince filmlerde, EDS analizi sayesinde ince filmlerin içermesi beklenen gümüş elementinin kimyasal oran açısından düşük bir atomik yüzdeye sahip olduğu gözlenmiştir. Bunun en temel sebebi ise yüksek enerjili elektron demetinin kaynak malzeme üzerine düşürüldüğü anda yüksek oranda Ag elementinin kaynak malzeme yapısından ayrışması olarak tespit edilmiştir. Dolayısıyla, yeni üretim tekniğinin, üretilen filmlerin içermesi beklenen elementler arasındaki kimyasal oranı sağlamaya dönük yüksek kontrollü bir üretime izin vermesi gerektiği öngörülmüş ve bu üretim işleminin Doğru Akım ve Radyo Frekansı Magnetronlu Saçtırma (DC and RF Magnetron Sputtering) tekniği ile yapılmasına karar verilmiştir. Ancak, bu yöntemle, ince film üretim işleminin ilk aşaması gerçekleştirilmiş olacaktır. Zira üretim sonrası ısı tavlama işlemine tabi tutulduklarında olası selenyum kaybının önüne geçilmesi ve DC- RF Magnetronlu Saçtırma yöntemiyle üretilen filmlerde AgInSe₂ kimyasal fazının elde edilebilmesi için ikinci bir üretim aşamasına ihtiyaç duyulmaktadır. Bu iki aşamalı üretim işleminin detayları aşağıda verilmiştir.

3.6.1.1. Birinci Üretim Aşaması: Ag ve InSe İnce Film Katmanlarının DC ve RF Magnetronlu Saçtırma Yöntemiyle Üretilmesi

İlk aşamada, Ag ve InSe ince film katmanları, daha önceden kimyasal temizlik işlemine tabi tutulmuş sodalime cam alttaşlar üzerine büyütülmüşlerdir. Temizlenmiş cam alttaşlar vakum sisteminin alttaş tutucu kısmına yerleştirildikten sonra sistemin gerekli elektriksel ve mekanik testleri uygulanmış ve sistem, yüksek vakum seviyelerine çıkması için normal çalışmasına bırakılmıştır. Üretimin başlamasından önce alttaş tutucunun sıcaklığı 100°C'ye sabitlenmiş olup vakum odası içerisindeki taban basınç yaklaşık 1.0×10^{-7} Torr seviyelerine geldiğinde, 8 ccm'lik Ar (Argon) gazının vakum odasına girmesi sağlanmıştır. Düzenli Ar gaz akışının sağlanmasının ardından taban basıncı ayarlanabilir gaz sıkıştırma kolu vasıtasıyla 5 mTorr seviyesine sabitlenmiştir. Bu koşullar altında, Ag magnetron başlığına henüz bir güç uygulanmazken, InSe magnetron başlığı için RF 40 W güç'e sabitlenerek plazma oluşumu sağlanmış ve cam alttaşlar üzerine ilk ince film katmanı olarak yaklaşık 2 Å/s büyüme hızı ile 35 nm kalınlıkta InSe büyütülmüştür. Ardından InSe magnetron başlığına ait akı kesici kapak kapatılıp, Ag magnetron başlığına ise DC -40 W güç uygulanarak yaklaşık 1 Å/s büyüme hızı ile 10 nm kalınlığında Ag ince film katmanı, üretilen InSe ince film katmanı üzerine büyütülmüştür. Daha sonra ise Ag magnetron başlığına

uygulanan DC güç kesilip, InSe başlığının kapağı açılmış ve tekrar yukarıda belirtilen üretim parametreleri ile 35 nm kalınlığında InSe ince film, 10 nm kalınlığındaki Ag ince film katmanı üzerine büyütülmüştür. Böylelikle, bu üretim sırası korunarak, toplamda 10 nm kalınlıkta 10 Ag ince film katmanı ile 35 nm kalınlığında 11 InSe ince film katmanı birbirlerinin üzerine sırayla kaplanarak toplamda 485 nm kalınlığa sahip bir ince film yığını elde edilmiştir. Ag ve InSe ince filmlerin kalınlıkları, AgInSe₂ ince film üretimi için gerekli kimyasal oranların hesaplanması ile belirlenmiştir. AgInSe₂ ince filmleri için üretim işleminin ilk aşaması tamamlanmıştır.

3.6.1.2. İkinci Üretim Aşaması: Ag ve InSe İnce Film Katmanlarının Selenyum Akısı Altında Isıl İşlemden Geçirilmesi

Üretim işleminin ilk aşamasında üretilen sıralı Ag ve InSe ince film katmanlarından oluşan örnekler, ısı buharlaştırma için kullanılan Leybold Vakum sistemi içerisindeki ısıtılabilen örnek tutucuya yerleştirilmiştir. Isıl buharlaştırma kaynağı olarak 0.999 saflıkta Selenyum damlaları kullanılarak sistemin taban basıncı yaklaşık 1.0×10^{-5} Torr seviyelerine gelene dek vakumlanmıştır. Daha sonra, örnek tutucunun sıcaklığı 300 °C'ye basamak basamak çıkartılmış ve bu sırada da Selenyum kaynak da yaklaşık 3 Å/s büyüme hızında Selenyum akısı sağlayacak şekilde ısıtılmıştır. Böylelikle örnekler sıcaklıkları 300 °C'de sabitlenmiş ve Selenyum akısına maruz bırakılmış bir şekilde 30 dakika boyunca ısı işlemden bırakılmıştır. Daha sonra örnekler vakum altında soğumaya bırakılarak sistemden çıkartılmıştır. Bu aşamanın ardından da AgInSe₂ ince filmlerin üretim aşamaları son bulmuştur.

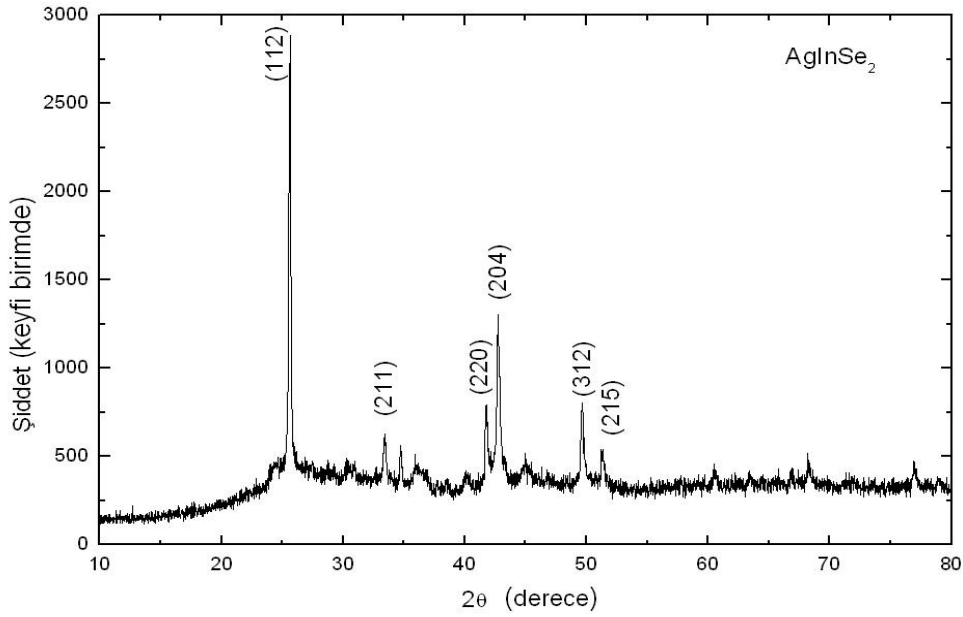
3.6.2. AgInSe₂ İnce Filmlerin Yapısal Karakterizasyonu

AgInSe₂ ince filmlerin iki aşamalı üretim süreci sonunda üretilmelerinin ardından, filmlerin yapısal karakterizasyonları XRD, EDS, SEM ve AFM analizleri ile gerçekleştirilmiştir.

3.6.2.1. X-ışını Kırınımı (XRD) Analizleri

Üretim sonrası AgInSe₂ ince filmlerin ilk yapısal analizi Rigaku Miniflex marka XRD cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen XRD grafiği Şekil 3.31' de gösterilmiştir. Ölçüm sonucunda elde edilen XRD verileri, ICDD standart kataloglarında mevcut verilerle

karşılaştırılmış ve 75-0118 numaralı veri kartına göre ince filmlerin sadece tetragonal AgInSe₂ kimyasal fazını içerdiği gözlenmiş ve örgü parametrelerinin de a=6.09, b=6.09 ve c=11.67 Å olduğu tespit edilmiştir. Böylelikle tek-fazlı polikristal AgInSe₂ ince filmlerin üretiminin başarı ile sonuçlandığı tespit edilmiştir. Şekil 3.31’ de görüldüğü üzere, tetragonal AgInSe₂ fazının kırınım yoğunluğu en fazla olan üç XRD tepeleri (112), (204) ve (312) grafikte gözlenmiş olup gözlenen diğer kırınım desenlerinin tamamının da AgInSe₂ fazına ait oldukları tespit edilmiştir.



Şekil 3.31: AgInSe₂ ince filmler için elde edilen XRD grafiği.

Kalkopirit bileşiklerde görülen tipik (112) XRD kırınım tepesine ait deneysel verilerin, (ki bunlar sırasıyla Bragg kırınım açısı, 2θ , atomik düzlemler arası uzaklık, d ve yarı yükseklik genişliği, β ’dır.) ince film yapısındaki küçük kristalitlerin ortalama büyüklükleri ile ilgili bir alt limit değerleri Scherrer formülünden yararlanılarak elde edilmiştir [30];

$$L = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

burada, L düzenli yapılara sahip kristalitlerin ortalama boyutunu, λ analiz için kullanılan X-ışınlarının dalga boyunu, β radyan cinsinden yarı yükseklik genişliği ve θ ise Bragg açısını temsil etmektedir. Bu durumda, analizimizde, bakır hedef kullanılarak üretilen X-ışınlarının dalga boyu 1.54 Å, kalkopirit fazına ait (112) tepesinin β değeri radyan cinsinden 1.64×10^{-3} ve

Bragg açısı ise 12.8° olarak tespit edilmiştir. Tüm bu veriler ışığında, üretilen AgInSe_2 ince filmler için ortalama kristalit boyutu 87 nm olarak hesaplanmıştır. Ayrıca, üretilen ince filmlerin yapısında muhtemel bir örgü geriliminin varlığı daha önce sinterleme yöntemiyle üretilen AgInSe_2 tek-kristaline ait XRD analizi sonucunda elde edilen değerlerin verilerle karşılaştırılarak tespit edilebilir. Genel olarak, örgüde bulunan gerilim basit bir eşitlik olan

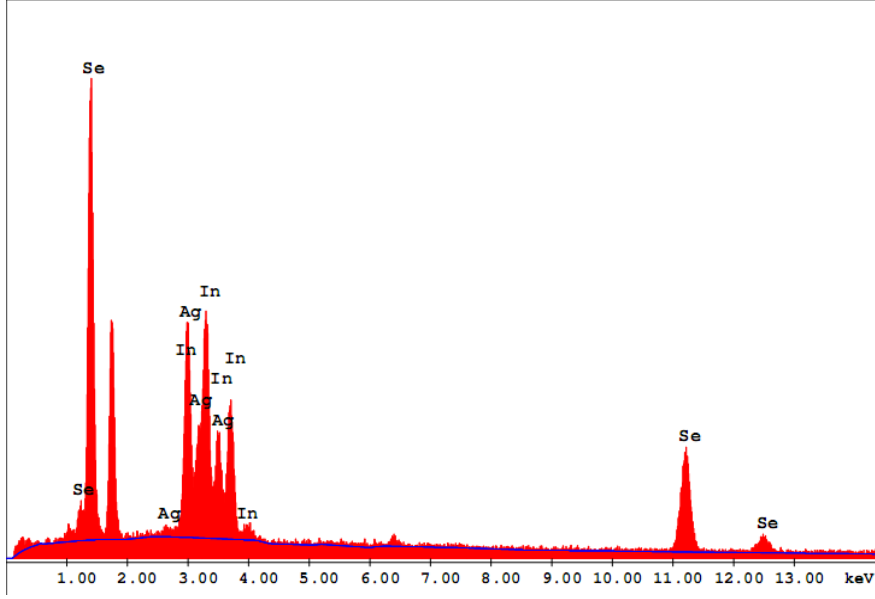
$$S = \frac{d_{crystal} - d_{film}}{d_{crystal}} \quad (2)$$

denklemlerle hesaplanabilmektedir. Bu eşitlikte, kırınım sinyalinin en yoğun olduğu Bragg açısına denk gelen XRD tepesinin, ki bu durumda (112) kırınım tepesidir, tek-kristal ve ince filmlerin XRD verileri kullanılarak hesaplanan d -değerleri kullanılır. Böylelikle, ince filmler için gerilim değeri S yaklaşık olarak 1.52×10^{-3} olarak hesaplanmıştır ki bu da ince film örgüsünde etkisiz bir gerilmedir.

3.6.2.2. SEM, EDS ve AFM Analizleri

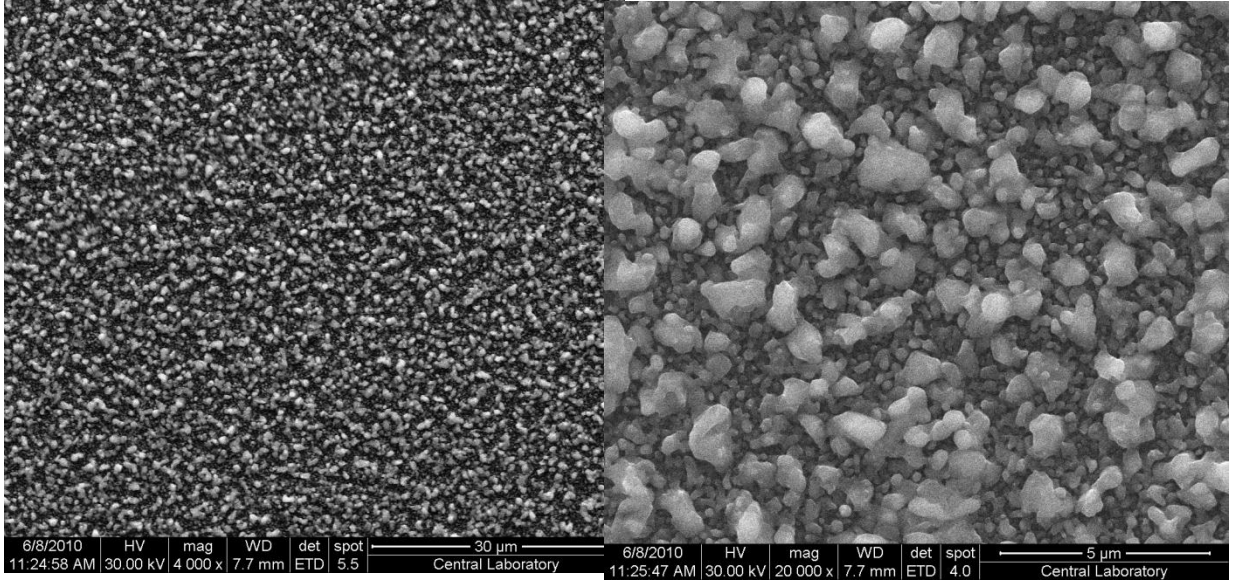
SEM ve EDAX analizleri sonucu ince filmlerin yapısındaki elementlerin atomik yüzde değerleri şöyle tespit edilmiştir; gümüş (Ag) %27.4, indiyum (In) %26.1, selenyum (Se) %46.5. Tespit edilen bu yüzdelik değerler, teorik olarak beklenen Ag %25, In %25, Se %50 değerlerine yakın değerlerdir. EDAX analiz sonuçları Şekil 3.32’de gösterilmiştir.

AgInSe_2 ince film yüzeylerinin değişik büyütme oranlarında SEM görüntüleri Şekil 3.33’ te gösterilmiştir. Fotoğraflarda görüldüğü gibi, film yüzeyinde kristalitlerin olduğu gözlenmiştir. Film yüzeyinde, boyutları $1 \mu\text{m}$ ve üzerinde olan iri kristalitler ile boyutları $200\text{-}500 \text{ nm}$ civarında daha küçük çaplı kristalitlerin homojen bir şekilde dağılım gösterdiği gözlenmiştir. İrili ufaklı kristalitlerin homojen dağılım göstermesi aslında bir yapısal geçiş işleminin henüz tamamlanmadığı anlamına gelmektedir. Eğer selenleme sıcaklığı ve tavlama sıcaklığı daha da arttırılır ise, daha önceki çalışmalarda gözlemlendiği gibi küçük çaplı kristalitler verilen ısı enerjisiyle büyüme sürecini tamamlayacaklar, boyutlarını büyütürken ortalama kristalit büyüklüğüne sahip homojen bir ince film yapısı oluşturacaklardır.



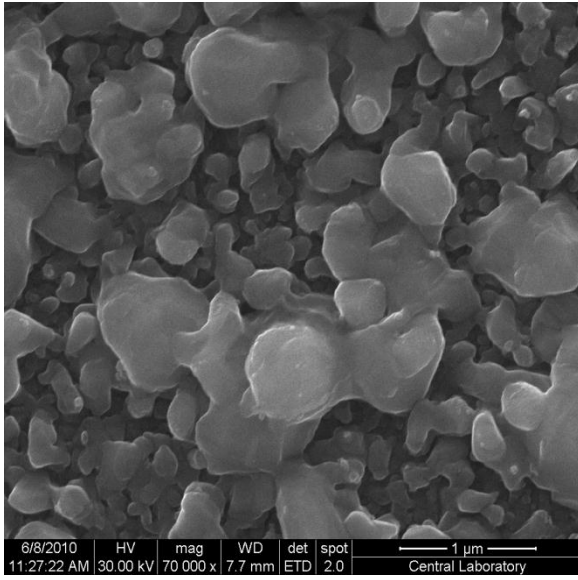
Şekil 3.32: AgInSe₂ ince filmlere ait EDS analiz grafiği.

Üretilen ince filmlerin yüzey yapılarının incelenmesi amacıyla ayrıca AFM atomik kuvvet mikroskobundan faydalanılmıştır. Yüzey analizi için Vecoo MultiMode V model bir atomik kuvvet mikroskobu kullanılmıştır. AFM analizi sayesinde, ince film yüzeyinin araştırılan kısmı için iki boyutlu ve üç boyutlu olarak detaylı topografik görüntüsü elde edilmiştir ve bu görüntüler Şekil 3.34’ te gösterilmiştir. AFM analizi sonucu elde edilen önemli bilgilerden biri de özellikle güneş pillerinin ışığı kayıpsız olarak soğurabilmesi için önem arz eden yüzey pürüzlülük oranıdır. AgInSe₂ ince filmler için ortalama yüzey pürüzlülüğü 135 nm olarak tespit edilmiş olup, oldukça pürüzlü bir yüzeye sahip oldukları tespit edilmiştir. Böyle pürüzlü yüzeye sahip olmaları, filmlerin SEM analizinde gözlenen irili ufaklı kristalit dağılımının varlığını desteklemektedir.

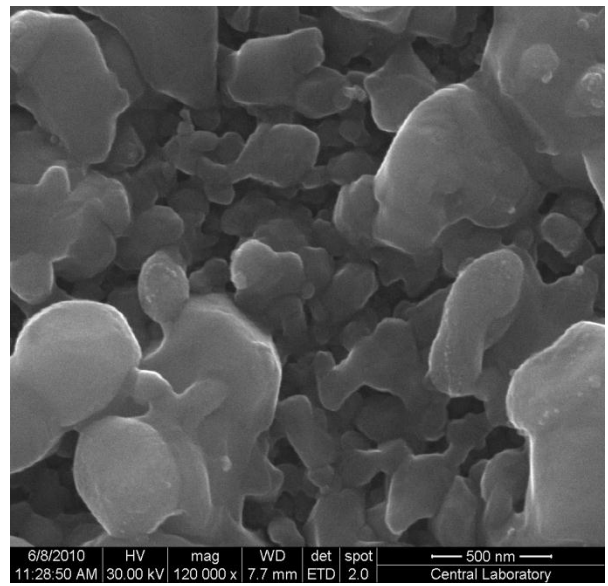


(a)

(b)

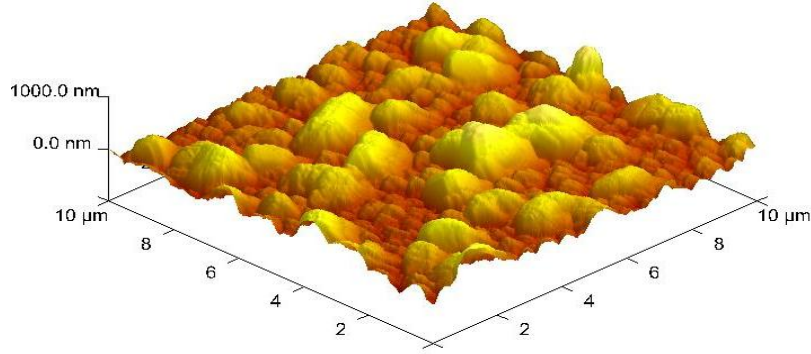


(c)



(d)

Şekil 3.33: AgInSe₂ ince filmlerin taramalı elektron mikroskopu ile değişik büyütme oranlarında elde edilmiş görüntüleri. Büyütme oranları (a) 4000x, (b) 20000x, (c) 70000x ve (d) 120000x olan görüntüler.



Şekil 3.34: AgInSe₂ ince filmlerin atomik kuvvet mikroskobu ile çekilen üç boyutlu topografik görüntüsü.

3.6.3. AgInSe₂ İnce Filmlerin Elektriksel Karakterizasyonu

Üretilen AgInSe₂ ince filmlerin elektriksel özelliklerinin ortaya çıkarılması amacıyla oda sıcaklığında elektrik iletkenliği ve Hall etkisi deneyleri ile ince filmlerin ışığa olan tepkilerinin tespiti için spektral dağılımlı fototepki ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

3.6.3.1. Elektrik İletkenliği ve Hall Etkisi Ölçümleri

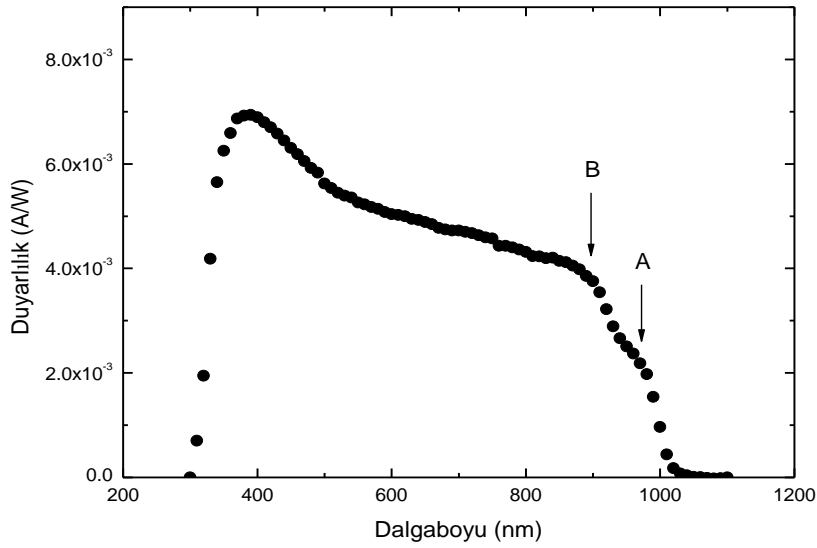
Üretim sırasında yonca yaprağı geometrisinde üretilen AgInSe₂ ince filmlerin elektriksel iletkenlikleri ve Hall etkisi ölçümleri van der Pauw tekniği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Film kalınlıkları DEKTAK 6M profilometre ile 679 ± 1 nm olarak ölçülmüştür. Ayrıca Hall etkisi ölçümleri sonucu elde edilen Hall katsayısının işareti artı olarak bulunmuştur. Bunun anlamı ise AgInSe₂ ince filmlerin p-tipi iletkenliğe sahip olduklarıdır. Bu durum ısıl prob yöntemi ile de teyit edilmiştir. Bahsedilen elektriksel ölçümler sayesinde oda sıcaklığı için elde edilen veriler Tablo 3.7’ da verilmiştir.

Tablo 3.7: AgInSe₂ ince filmlerin oda sıcaklığında gerçekleştirilen elektrik iletkenliği ve Hall etkisi ölçümlerinden elde edilen elektriksel parametreleri.

Özdirenç ($\Omega.cm$)	İletkenlik ($\Omega.cm$) ⁻¹	Mobilite ($cm^2/V.s$)	Taşıyıcı Yoğunluğu (cm^{-3})
3.43×10^1	2.92×10^{-2}	462.7	3.40×10^{14}

3.6.3.2. Spektral Dağılımlı Fototepki Ölçümleri

Işığın spektral dağılımına göre değişen fototepki ölçümleri, filmler üzerine alınan karşılıklı iki omik kontak arasına uygulanan 2 V/cm'lik bir elektrik alan şiddetinde, bir monokromatör vasıtasıyla bir halojen lambanın ışığını dalgaboylarına ayırıp film üzerine düşürdükten sonra elektrik akım değerindeki değişimin ölçülmesi ile gerçekleştirildi. Elde edilen grafik, normalize edilmiş foto-akımın dalgaboyuna göre değişimini göstermektedir ve Şekil 3.35' te verilmiştir. Grafikten de görüldüğü gibi, AgInSe₂ ince filmlerin ışığa karşı tepki aralığı 300 ile 1000 nm dalgaboyları arasında olup ince film güneş pilleri için oldukça verimli ve geniş bir aralığa denk gelmektedir. Ayrıca şekilde iki adet ok ile gösterilen yerel maksimum noktalarından 975 nm dalgaboyuna denk gelen A tepesi yaklaşık 1.27 eV'lık enerji değeri ile ince filmlerin enerji band aralığını göstermektedir. Yaklaşık 897 nm dalgaboyunda yer alan B tepesi ise 1.38 eV enerji değerine denk gelmekte olup büyük bir olasılıkla spin-yörünge etkileşimi sebebiyle değerlik bandının ayrışmasıyla oluşan ayırık değerlik band değerini temsil etmektedir.



Şekil 3.35: AgInSe₂ ince filmlere ait spektral foto-tepki grafiği.

3.7 AgGaSe₂ İnce Filmlerin Saçtırmalı Kaplama Tekniğiyle Üretilmesi ve Karakterizasyonu

AgGaSe₂ ince filmler, gümüş (Ag) ve GaSe hedeflerinden manyetik RF ve DC saçtırma kaplama yöntemi ile cam alttaşlar üzerine kaplandı. GaSe film katmanının kaplanması için RF yaklaşık 75 Watt'lık bir güç ve 5×10^{-3} Torr luk bir Argon (Ar) basıncı altında kaplandı. Ag film katmanı için DC (doğru akım) saçtırma için 20 watt lık bir güç kullanılarak kaplama yapıldı. AgGaSe₂ ince film üretmek için Ag ve GaSe katmanlarını üst üste kaplamadan önce her biri teker teker bir kaç kez üretilerek tekrar üretebilirliğini test edildi. Daha sonra Ag ve GaSe katmanları GaSe/Ag/GaSe/Ag/GaSe/Ag/GaSe/Ag/GaSe sırasıyla sıcaklığı 250 °C de sabit tutulan cam alttaşlar üzerine AgGaSe₂ ince filmini oluşturmak üzere kaplandı. Her bir Ag ve GaSe katmanının kalınlığı sırasıyla 15 ve 130 nm civarındaydı. Üretilen filmler kalınlıkları Dektak 6M profilometreyle de ayrıca ölçüldü ve toplam kalınlığın 705-720 nm civarında olduğu tespit edildi. Filmler üretildikten sonra sıcaklığın bu örnekler üzerindeki etkisini anlamak adına 350-600 °C sıcaklık aralığında azot gaz akışı altında 5 dakikalık tavlama işlemine tabi tutuldu.

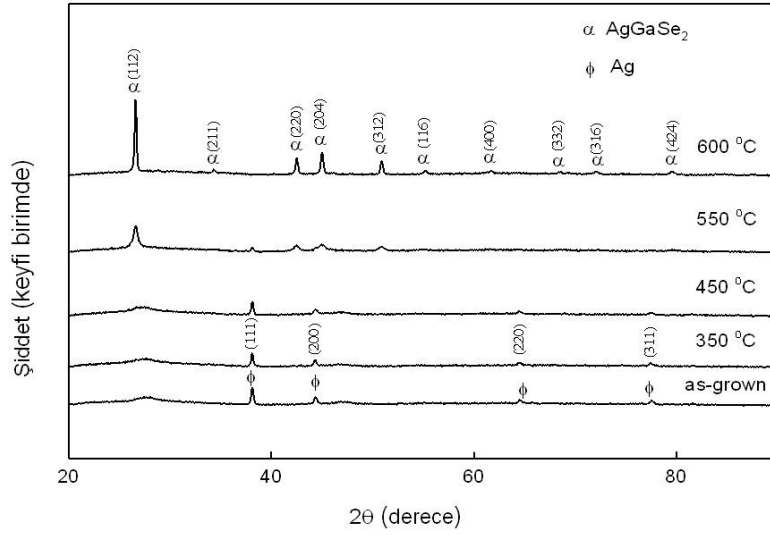
3.7.1 Yapı ve içerik analizi

Üretilen AgGaSe₂ ince filmlerin kompozisyonunda bulunan Ag, Ga ve Se elementlerin yüzde oranların saptanması için EDXA ölçümleri 6 kV lik bir enerjide gerçekleştirildi. Bu elementlerin tavlama öncesi ve farklı tavlama sıcaklık değerlerindeki bulunma yüzde değerleri Tablo 3.8' de özetlenmiştir. Analizler sonucunda numunelerin galyumca zengin ve gümüşçe fakir olduğu görüldü. Ayrıca tabloda da net bir şekilde görüldüğü gibi yapıdaki Se miktarı tavlama sıcaklığıyla beraber önemli bir miktarda azalma gösteriyor. Bu durum aslında Se-tabanlı bileşiklerde sıklıkla karşılaşılan bir durumdur çünkü yüksek tavlama sıcaklık değerlerinde Se elementinin tekrar yapıdan ayrılma olasılığı oldukça yüksektir.

Tablo 3.8: Tavlınmamış ve 350-550 °C sıcaklık aralığında tavlınmış AgGaSe₂ ince filmlerin (EDXA) sonuçları.

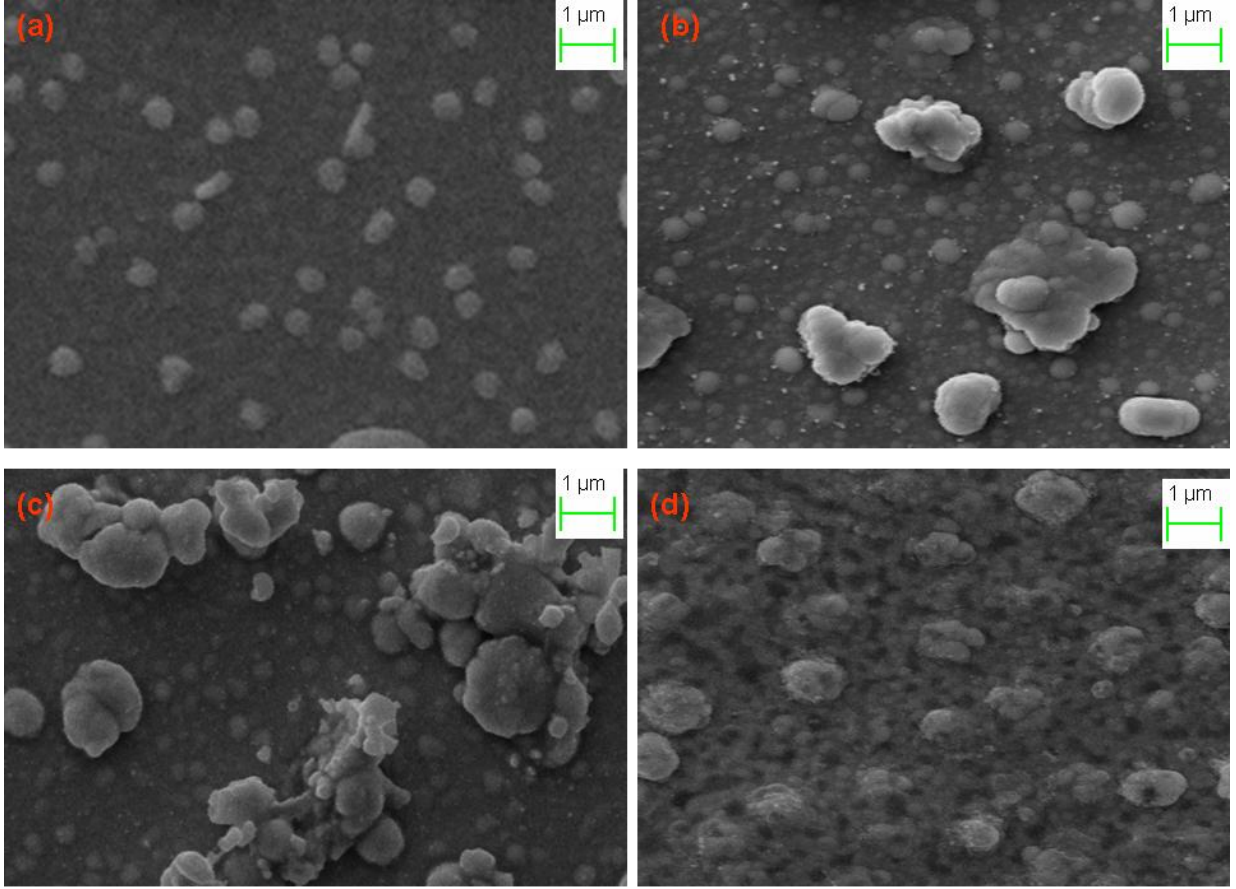
Numune	<u>Atomik yüzde ±%2</u>		
	Ag	Ga	Se
Stokometri	25.00	25.00	50.00
Tavlınmamış	17.99	32.07	49.93
450 °C	17.87	32.77	49.36
550 °C	22.98	35.39	41.63

Üretilen ince filmlerin XRD ölçümleri şekil 3.36' da gösterilmiştir. Grafikte de görüldüğü üzere tavlannmamış örnekte sadece Ag fazı mevcuttur ve 450 °C tavlama sıcaklığına kadar da yapıda bu faz görünüyor. AgGaSe₂ fazı ise 550 °C'de ortaya çıkıyor ve etkin faz olarak gözüküyor. Tavlama sıcaklığı 600 °C' ye çıkartıldığında ise Ag fazı tamamen kayboluyor ve tek faz AgGaSe₂ yapıda oluşuyor. AgGaSe₂ fazının yüksek sıcaklıklarda gelişmesinin muhtemel nedeni katmanlı kaplama metodumuzdan kaynaklanıyor. Çünkü AgGaSe₂ oluşturmak için 5 ayrı katman GaSe ve 4 ayrı katman Ag üst üste kaplandı. Dolayısıyla bu katmanların reaksiyona girip AgGaSe₂ oluşturabilmeleri için yüksek tavlama sıcaklıklarına gereksinim vardır.



Şekil 3.36: Tavlannmamış ve 350-600 °C sıcaklık aralığında tavlannmış AgGaSe₂ ince filmlerin XRD deseni.

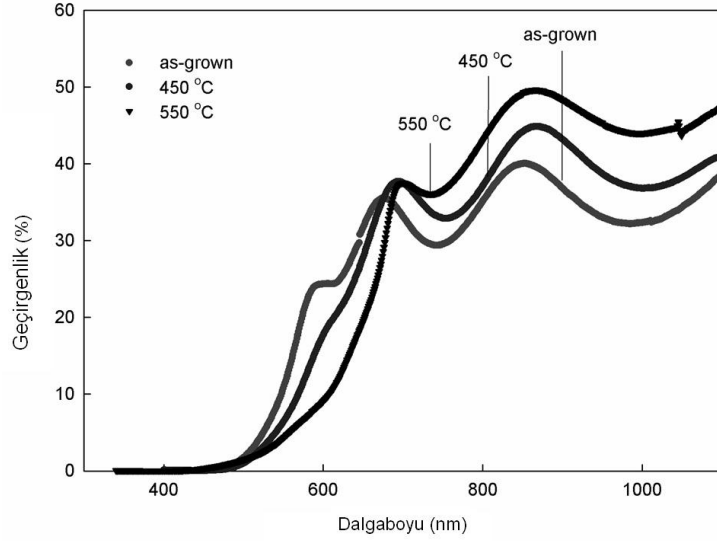
Şekil 3.37' den de görüleceği üzere yüzeyde mevcut topaklanmalar tavlannmayla beraber birbiriyle birleşip çok daha büyük topaklar oluşturuyor. Bu aslında tavlannmayla beraber kristallenmenin arttığına bir işarettir. Bu anlamda bu görüntüler XRD'den elde edilen sonuçları destekler niteliktedir. Çünkü XRD çalışmasında AgGaSe₂ fazına ait olan (112) pikinin şiddetinin tavlama sıcaklığının 550 °C'den 600 °C'ye yükseltilmesiyle artmıştır. Bu da aslında tavlannmayla beraber kristallenmenin artığını ifade etmektedir. Bu bağlamda SEM ve XRD sonuçları bir birini destekler niteliktedir.



Şekil 3.37: Tavlanmamış (a), 450 (b), 550 (c) ve 600 ° C’de (d) tavlanmış AgGaSe₂ ince filmlerin SEM görüntüleri.

3.7.2 AgGaSe₂ Filmlerin Optiksel Analizi

Şekil 3.38’ de AgGaSe₂ ince filmlerinin tavlama sıcaklığıyla beraber spektral geçirgenlik değişimini gösteriyor. Şekilden de açıkça görüleceği üzere geçirgenlik değeri tavlanmamış örnek için yaklaşık % 40 civarında ve tavlama sıcaklığıyla beraber arttığı görülüyor. Daha önce yapılan ölçümlerde yansıma değeri tavlanmamış örnek için yaklaşık % 20 civarındayken tavlama sıcaklığıyla beraber onun da azalma eğilimi gösterdiği tespit edilmiştir.

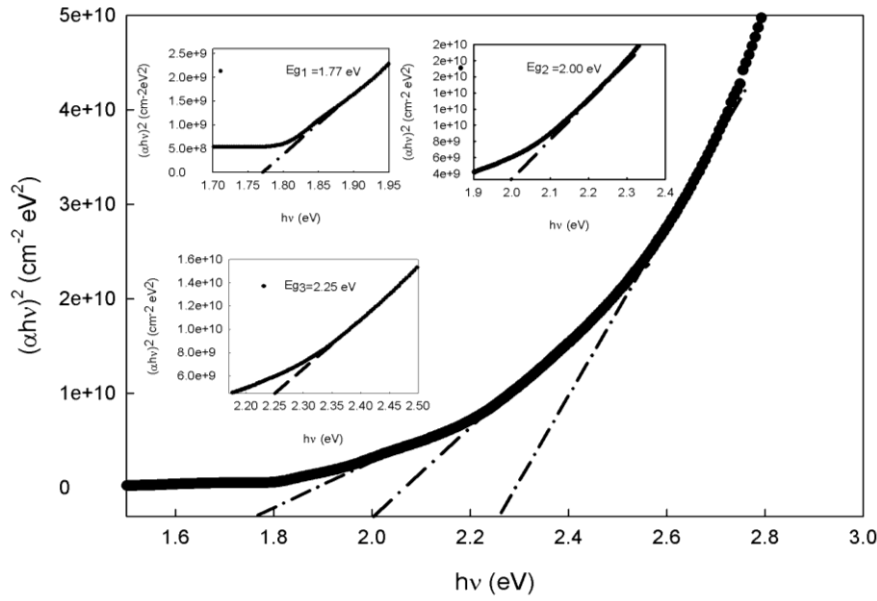


Şekil 3.38. Tavlanmamış ve 450-550 ° C sıcaklık aralığında tavlanmış olan AgGaSe₂ ince filmlerin tayfsal geçirgenlikleri.

Geçirgenlik ve yansımada görülen bu değişim aslında tavlanmayla beraber kristallenmenin artmasına, saçırma merkezlerin azalmasına ya da homojenliğin tavlanmayla beraber artmasına bağlanabilir. Geçirgenlik ve yansıma spektrumlarından faydalanılarak numunelerin soğurma katsayıları ve yasak bant enerji aralıkları hesaplandı ve Şekil 3.39’ da verilmiştir. Örneklerin yasak bant aralıkları soğurma katsayısı-foton enerjisi ilişkisinden faydalanılarak hesaplandı. Hesaplanan değerler Tablo 3.9’ de özetlenmiştir. Buradan da görüleceği gibi hem tavlanmamış hem de tavlanmış olan örnekte kalkopritlerin genel bir karakteristiği olan valans bant bölünmelerin yol açtığı üçlü (E_{g1} , E_{g2} ve E_{g3}) optik bant enerji aralıkları görülmektedir.

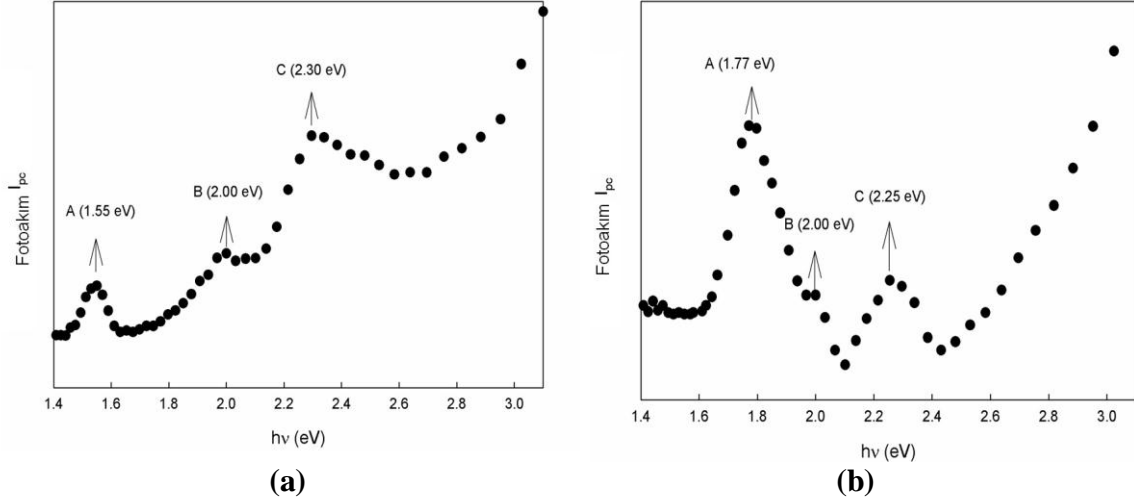
Tablo 3.9: Tavlanmamış ve 550 ° C’de tavlanmış AgGaSe₂ ince filmlerin yasak enerji bant aralıkları değerleri

örnek	E_{g1}	E_{g2}	E_{g3}
	A (eV)	B (eV)	C(eV)
tavlanmamış	1.58	2.03	2.36
550 °C	1.77	2.00	2.25



Şekil 3.39: 550 °C’de tavlanmış AgGaSe₂ örneğin soğurma katsayısı-foton enerjisi ilişkisi

Bilindiği üzere I-III-VI₂ kalkopritlerin temel yapı birimi II-VI bileşiklerin temel yapı birimi olan çinko-blend’in, dikey yönde, iki tanesinin üst üste konulmasından oluşmaktadır. I-III-VI₂ temel yapı birimi II-VI’ların yapısından farklı olarak sistemin simetrisinden kaynaklı kristal alana etkisine sahiptir. Dolayısıyla spin-yörünge etkileşimi ve kristal alan etkisi, normalde çinko-blend yapısında dejenere p-karakterli Γ_{15} valans seviyesini 3’e ayırıyor. Bu da (A, B, C) gibi 3 farklı enerji değerinde uyarılmaya; başka bir deyişle $\Gamma_7(A)$, $\Gamma_6(B)$, ve $\Gamma_7(C)$ sırasıyla banttan banda, kristal-alan seviyesinden iletken banda ve spin-yörünge seviyesinden iletken banda olan geçişlere karşılık gelmektedir. A, B ve C geçişlerine karşılık gelen enerji değerleri tavlanmamış örnek için sırasıyla 1.58, 2.03 ve 2.36 eV ve 550 °C’de tavlanmış örnek içinse 1.77, 2.00 ve 2.25 eV olarak saptanmıştır. Bu bölünmüş olan seviyeleri teyit etmek adına foto-tepki ölçümleri 325-1100 nm aralığında iki örnek için de gerçekleştirildi. Şekil 3.40’ dan görüleceği üzere bölünmüş enerji seviyeleri spektrumda çok açık bir şekilde hemem hemen optiksel olarak elde edilen aynı enerji değerlerinde görülmektedir.



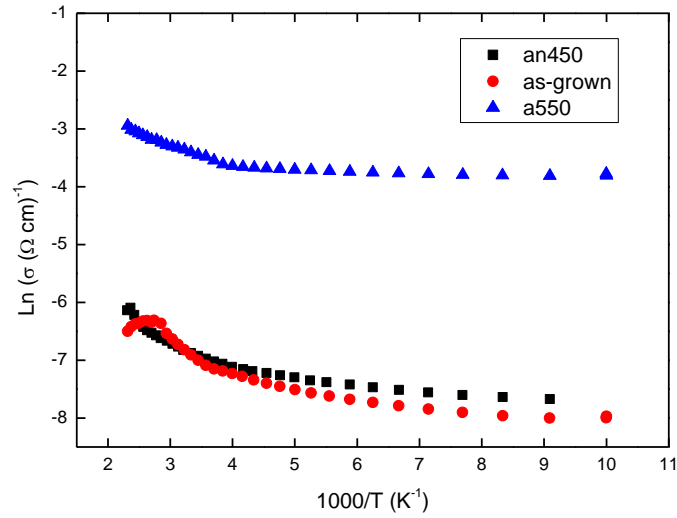
Şekil 3.40: Tavlanmamış (a) ve 550 °C’ de tavlanmış (b) örnek için foto-tepki spektrumu.

3.7.3 Elektriksel karakterizasyon

Şekil 3.41, tavlanmamış ve 450 ve 550 °C’de tavlanmış numunelerin sıcaklık bağımlı iletkenlik değişimleri gösterilmektedir. Bu ölçümler sonucunda tavlanmamış ve 450 ve 550 °C’ de tavlanmış örnekler için oda sıcaklığında özdirenç değerleri sırasıyla 1000, 965 ve 30 (Ω -cm) olarak saptandı. Sonuçlardan da anlaşılacağı üzere tavlama sıcaklığının örneklerin özdirençleri üzerine etkisi oldukça büyük. Tavlama sıcaklığıyla beraber gözlemlenen dirençteki bu azalış, tavlama sıcaklığıyla beraber gelişen kristallenmeye bağlanabilir. Çünkü kristallenmeyle beraber serbest yük taşıyıcılığının karşılaşıcağı engel sayısı ve bu engellerin yüksekliği azalacağı için bu yükler daha düşük bir dirençle karşılaşıacaklardır. Tavlama sıcaklığıyla beraber gözlemlenen iletkenlikteki bu değişimi daha iyi anlamak için iletkenliği belirleyen serbest yük taşıyıcı yoğunluğu ve mobilite parametrelerini de bilmek gerekir. Bu parametreleri saptamak için tavlanmamış ve 450 ve 550 °C’de tavlanmış örnekler için Hall ölçümleri gerçekleştirildi.

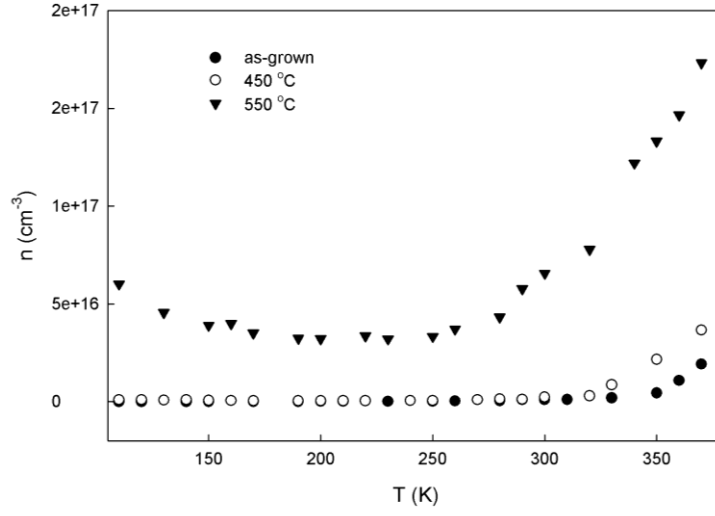
Ayrıca Hall ölçümleri ve ısı prob yöntemleri ile örneklerin iletkenlik tiplerinin n-tipi olduğu saptandı. Şekil 3.42’ den görüldüğü gibi bütün örnekler için, serbest yük taşıyıcı yoğunluğu (n =elektron yoğunluğu) düşük sıcaklık bölgesinde hemem hemen sabit kalıyor ve yüksek sıcaklık bölgesinde sıcaklıkla beraber artıyor. Oda sıcaklığındaki n değerleri tavlanmamış, 450 ve 550 °C’de tavlanmış olan örnek için sırasıyla 9.6×10^{14} , 1.7×10^{15} ve $6.6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ olarak hesaplandı. Başka bir deyişle, tavlama sıcaklığıyla beraber serbest yük taşıyıcı yoğunluğu artıyor. Şekil 3.43’ de sıcaklık bağımlı mobilite (μ) değişimini görüyoruz. Oda

sıcaklığındaki mobilite değerleri tavlınmamış, 450 ve 550 °C’de tavlınmış örnekler için sırasıyla 6.4, 3.7 ve 3 cm² (V.s)⁻¹ olarak hesaplandı. Hesaplanan bu mobilite değerleri literatürde bu materyal için belirtilen değerlere oldukça yakındır. Şekilden de açıkça görüleceği üzere tavlama işlemiyle beraber mobilite azalıyor. Bütün örnekler için iki farklı sıcaklık bölgesinde farklı sıcaklık bağımlı mobilite değişimi söz konusu. Yani düşük sıcaklık bölgesinde sıcaklıkla beraber mobilite artıyorken, yüksek sıcaklık bölgesinde tam tersine sıcaklıkla beraber mobilite azalıyor.

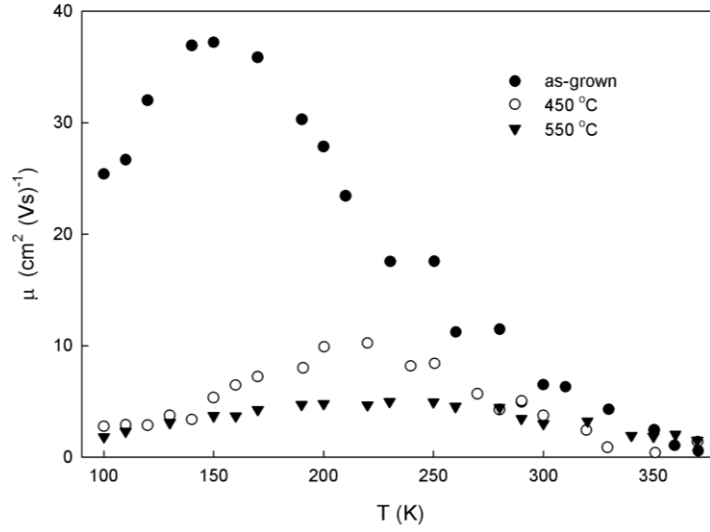


Şekil 3.41: Tavlınmamış ve 450 ve 550 °C’de tavlınmış AgGaSe₂ ince filmlerin sıcaklık bağımlı iletkenlikleri (σ).

Buna göre düşük sıcaklık bölgesindeki sıcaklık bağımlı değişimi ısıl uyarılmış serbest yük taşıyıcıları arasındaki çarpışmalar geçiş mekanizması üzerinde etken iken, yüksek sıcaklık bölgesinde (oda sıcaklığına yakın bölgelerde) ise bu kez fononlarla etkileşimlerin geçiş mekanizması üzerinde daha etken olmaya başladığını gösteriyor.



Şekil 3.42: Tavlanmamış, 450 ve 550 °C’de tavlanmış AgGaSe₂ örneklerin sıcaklık (T) bağımlı serbest yük taşıyıcı yoğunluğu (n) değişimi.



Şekil 3.43: Tavlanmamış, 450 ve 550 °C’de tavlanmış AgGaSe₂ örneklerin sıcaklık (T) bağımlı mobilite (μ) değişimi.

3.8 AgInSe₂ İnce Filmlerin DC ve RF Magnetronlu Ortak-Saçtırma Yöntemiyle Üretilmesi

Bu çalışmamızda, bir önceki üretim sürecinde ürettiğimiz AgInSe₂ ince filmlerin karakterizasyonundan elde ettiğimiz veriler ışığında üretim parametrelerimizi iyileştirip Ag ve InSe hedeflerin ortak-saçtırma yöntemiyle üretilmesi ve üretim sonrası selenyum ortamında farklı sıcaklıklarda tavlanması filmler üzerindeki etkisi incelenmiştir. AIS filmlerinin üretilmesinde RF ve DC saçtırma ile katmanlı üretim tekniğinden farklı olarak ortak saçtırma yöntemi kullanılmıştır. Enerji dağılım spektrometresi (EDS) sonuçlarından elde ettiğimiz veriler ışığında, yapıdaki Ag oranını ayarlamak için DC saçtırma işleminde uygulanan güç ve dolayısıyla kompozisyondaki gümüş oranı düşük tutulmuştur.

Üretimin başlamasından önce alt-taş tutucunun sıcaklığı oda sıcaklığında sabitlenmiş olup vakum odası içerisindeki taban basınç yaklaşık 1.0×10^{-7} Torr seviyelerine getirilmiştir. Sisteme düzenli Ar gaz akışının sağlanmasının ardından taban basıncı ayarlanabilir gaz sıkıştırma kolu vasıtasıyla 5 mTorr seviyesine sabitlenmiştir. Bu koşullar altında, InSe magnetron başlığı için RF (50 W) güç de sabitlenerek plazma oluşumu sağlanmış ve cam alt-taşlar üzerine ilk ince film katmanı olarak yaklaşık 2.5 Å/s büyüme hızı ile büyütülmüştür. Aynı zamanda Ag magnetron başlığına DC 7W'lik güç uygulanarak yaklaşık 0.2 Å/s büyüme hızı ile büyütülmüştür. Üretimin en başında, aynı zamanlı ortak saçtırma işlemine geçmeden önce 10 dakika süreyle ve üretim bitiminde de 10 dakika süreyle InSe yalnız başına saçtırılmıştır. 150 dakika boyunca Ag ve InSe hedeflerin ortak saçtırılmasıyla toplamda 1250 nm kalınlığa sahip ince film yığını elde edilmiştir ve böylece AgInSe₂ ince filmleri için üretim işleminin ilk aşaması tamamlanmıştır.

3.8.1 AIS İnce Film Yığınının Selenyum Akısı Altında Isıl İşlemden Geçirilmesi

Yukarıda üretim süreci anlatılan Ag ve InSe'dan oluşan film yığınlarından oluşan örnekler, ısıl buharlaştırma için kullanılan Leybold vakum sistemi içerisindeki ısıtılabilen örnek tutucuya yerleştirilmiştir. Isıl buharlaştırma kaynağı olarak 4N saflıkta Selenyum damlaları kullanılarak sistemin basıncı yaklaşık 1.0×10^{-5} Torr seviyelerine gelene dek vakumlanmıştır. Daha sonra, örnek tutucunun sıcaklığı farklı gruplarda 250, 300, 350, 400 ve 450°C'lere basamak basamak çıkartılmış ve bu sırada da Selenyum kaynak da yaklaşık 3 Å/s büyüme hızında selenyum akısı sağlayacak şekilde ısıtılmıştır. Böylelikle örnekler sıcaklık farklı

sıcaklıklarda ısı işleme tabi tutulmuştur. Örnekler 300-350-400 ve 450°C’de sabitlenmiş ve Selenyum akısına maruz bırakılmış bir şekilde 30 dakika boyunca ısı işleminde bırakılmışlardır. Daha sonra örnekler vakum altında soğumaya bırakılarak sistemden çıkartılmıştır. Tavlanan örneklerin kalınlıkları, selenyumun yapıya girmesiyle yaklaşık 1750 nm seviyesine çıkmıştır. Bu aşamanın ardından da AgInSe₂ ince filmlerin üretim aşamaları son bulmuştur.

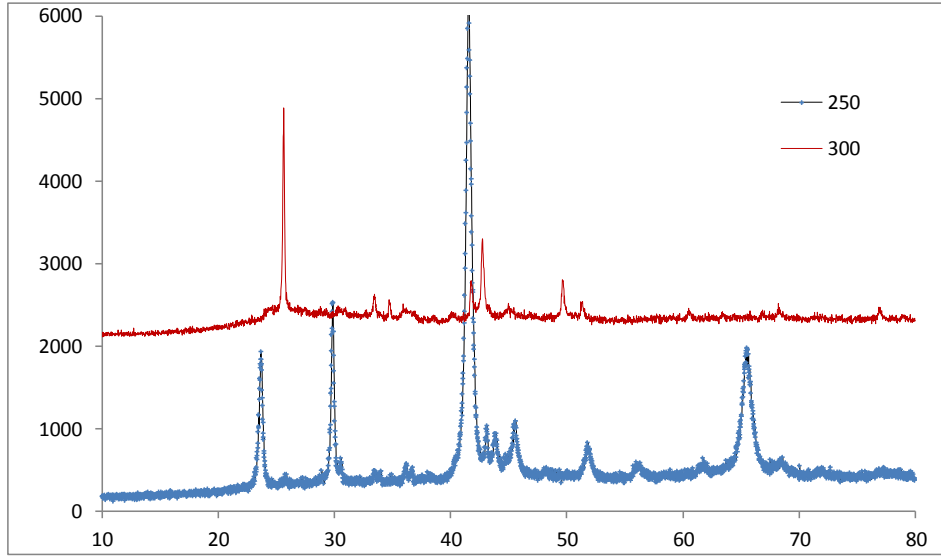
3.8.2 AgInSe₂ İnce Filmlerin Yapısal Karakterizasyonu

AgInSe₂ ince filmlerin ortak saçtırma yöntemi ve selenleme ile iki aşamalı üretim süreci sonunda, filmlerin yapısal karakterizasyonları XRD, EDS, SEM ve AFM analizleri sayesinde gerçekleştirilmiştir. Analizlerin detaylı sonuçları ve yorumları aşağıda sıralanmıştır.

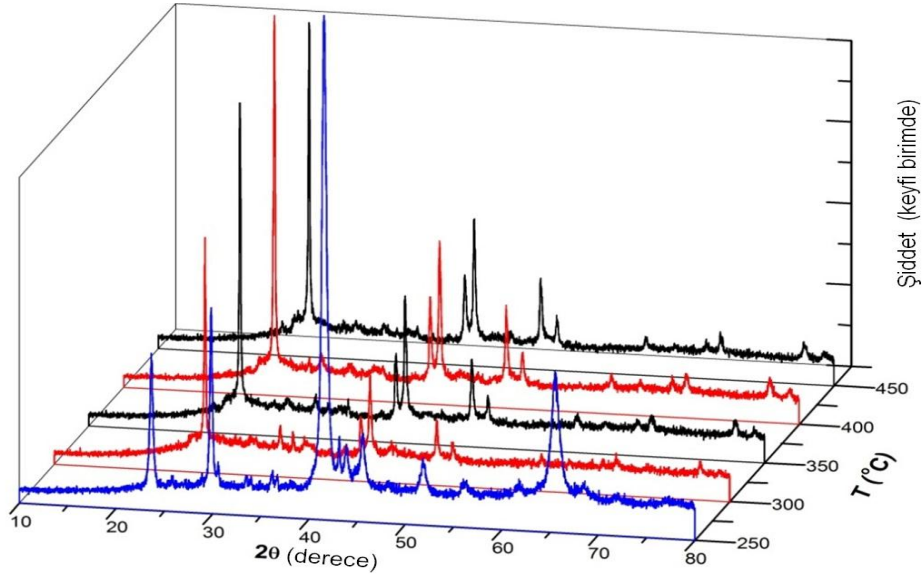
3.8.2.1 X-ışını Kırınımı (XRD) Analizleri

Üretim sonrası AgInSe₂ ince filmlerin ilk yapısal analizi Rigaku Miniflex marka XRD cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Filmler için XRD ölçümleri, 2θ değerleri 10 ile 80 derece arasında, dakikada 2 derecelik bir tarama hızı ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen XRD grafiği Şekil 3.44’ de gösterilmiştir. Ölçüm sonucunda elde edilen XRD verileri, ICDD standart kataloglarında mevcut verilerle karşılaştırılmış ve yüksek sıcaklıklarda selenlenen örneklerin bir önceki üretim serisinde de gözlemlediğimiz 75-0118 numaralı veri kartına göre ince filmlerin sadece tetragonal AgInSe₂ kimyasal fazını içerdiği gözlenmiş ve örgü parametrelerinin de a=6.09, b=6.09 ve c=11.67 Å olduğu tespit edilmiştir. Böylelikle tek-fazlı polikristal AgInSe₂ ince filmlerin üretiminin başarı ile sonuçlandığı tespit edilmiştir.

Şekil 3.44’ de görüldüğü üzere, ortak saçtırma yöntemiyle üretilmiş ve 250 °C’de selenlenmiş örneklerde AIS filmlerde gözlenen XRD tepelerinin yanında, Ag elementinin XRD tepelerinde baskın olarak gözlenmiş ve filmin asıl yöneliminin (220) doğrultusunda olduğu belirlenmiştir. Selenleme sıcaklıklarının artırılmasıyla, tetragonal AgInSe₂ fazının kırınım yoğunluğu en fazla olan üç XRD tepeleri (112), (204) ve (312) grafikte gözlenmiş olup gözlenen diğer kırınım desenlerinin tamamının da AgInSe₂ fazına ait oldukları tespit edilmiştir ve Şekil 3.44’ de gösterilmiştir. AIS ince filmlerin tavlanma sıcaklığının artırılmasıyla, XRD deseninde ki asıl yönelim (220) indisinden (112) indisine değişmiş ve tavlama sıcaklığıyla şiddeti artmıştır.



(a)



(b)

Şekil 3.44: AgInSe₂ ince filmlerinin a) 250 ve 300 °C sıcaklıkta, b) farklı sıcaklıklarda selenyum ortamında tavlama sonucu elde edilen XRD grafikleri.

Selenyum ortamında tavlama işlemi ile filmlerin yapısal değişimi çalışılmış ve elde edilen XRD grafikleri Şekil 3.44’ de verilmiştir. Burada film yapısını oluşturan küçük kristalitlerin ortalama büyüklükleri Scherrer formülü kullanılarak hesaplanmıştır. Yapılan analizler sonucunda, Bragg açısı 250 °C de selenlenmiş filmler için 41.6°, 300-450 °C sıcaklıklarında selenlenen filmler için 12.8° olduğu gözlenmiştir. Bu verilere göre kristallerin ortalama büyüklükleri; 250°C de selenyum ortamında tavlama için 38 nm, 300-450 °C de selenyum ortamında tavlama için ise 35 nm den 44 nm ye yükseldiği hesaplanmıştır.

3.8.2.2. SEM, EDS ve AFM Analizleri

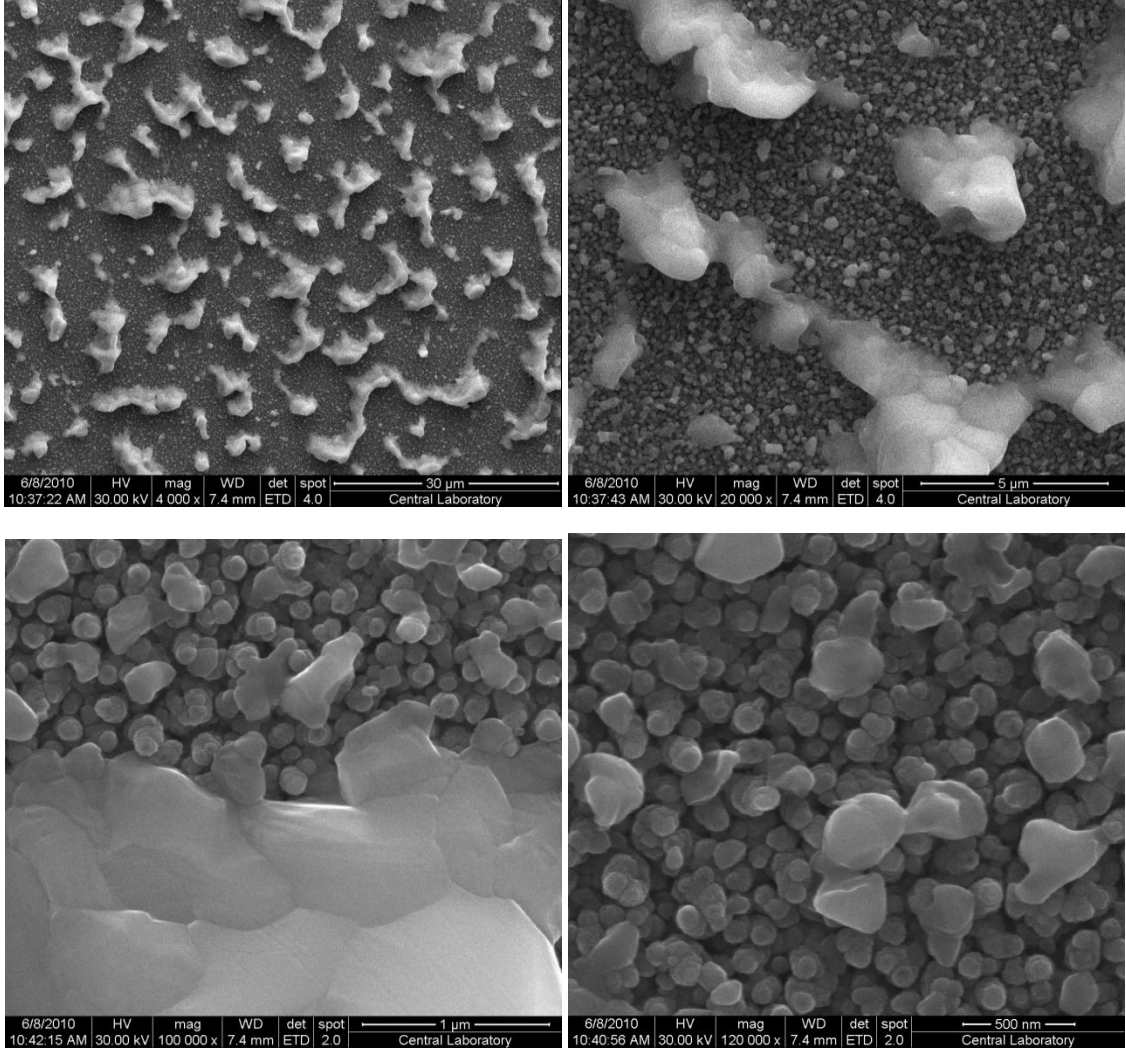
Üretilen AgInSe₂ ince filmlerin yüzey yapılarını incelemek için QUANTA 400F Field Emission SEM marka taramalı elektron mikroskopu kullanılmıştır. Ayrıca filmlerin yapısal bileşenlerinin tespiti amacıyla yine aynı taramalı elektron mikroskopuna iliştirilmiş olarak çalışabilen EDS enerji dağılımlı spektroskopi cihazıyla gerçekleştirilmiştir. EDS analizleri sonucu ince filmlerin yapısındaki kimyasal bileşenleri ve atomik yüzde değerleri Tablo 3.10’ da gösterilmiştir. Tespit edilen bu yüzdelik değerler, teorik olarak beklenen Ag %25, In %25, Se %50 değerlerine oldukça yakın değerler olup, üretilen ince filmlerin istenilen kimyasal bileşenlerine istenilen oranda sahip olduğu böylelikle gösterilmiştir. Daha önceki AIS ince filmlerin EDS sonuçlarına göre üretim parametrelerinde yaptığımız iyileştirme kendini göstermiş ve kompozisyondaki Ag+In/Se oranı 1.08 ile ideal değer olan 1.00 değerine çok yaklaşmıştır.

Tablo 3.10: Farklı tavlama sıcaklıklarının yapısal bileşenlere etkisi (EDS).

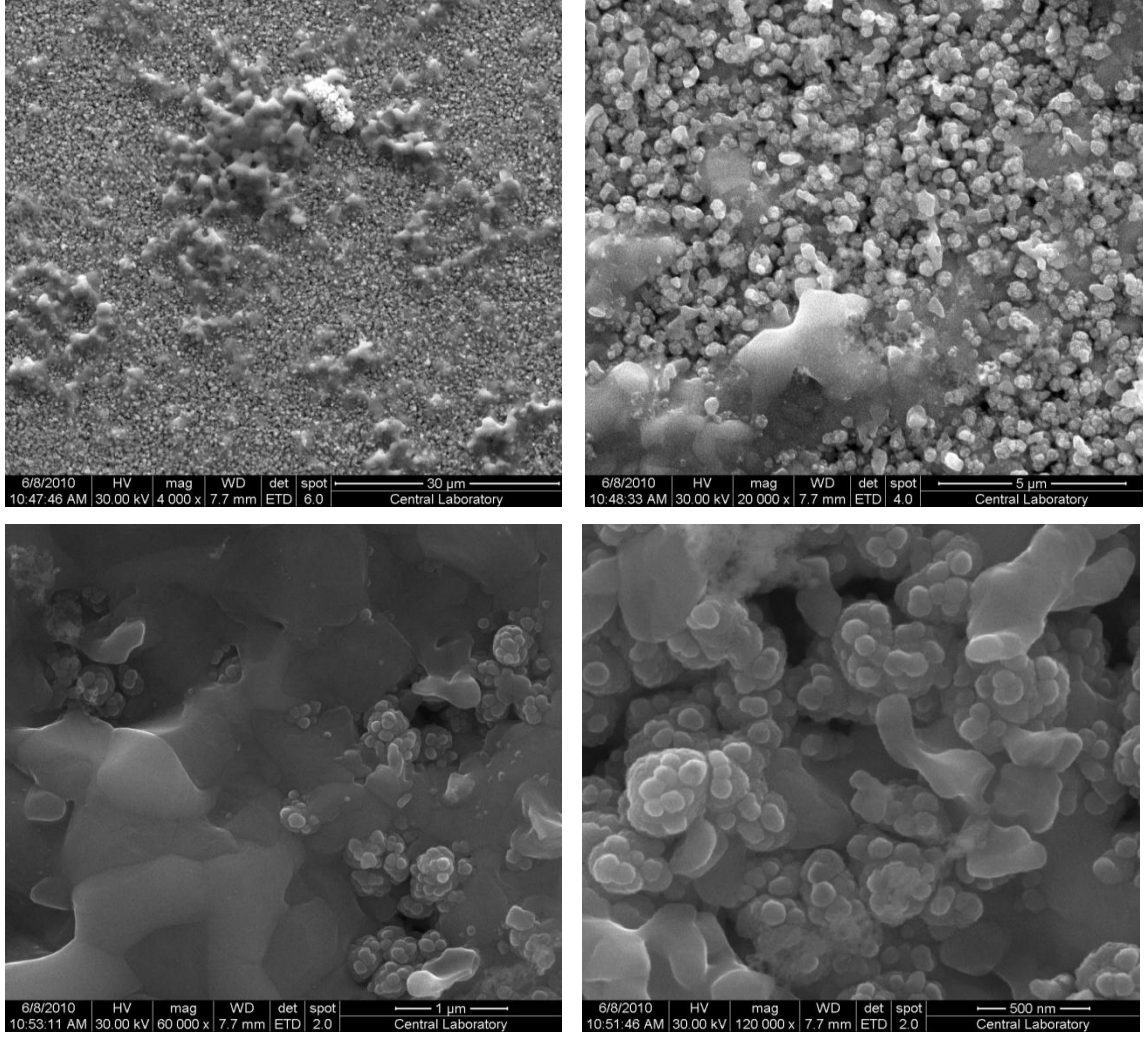
T_A (°C)	Ag (%)	In (%)	Se (%)	(Ag+In)/Se
300	28 ± 1	26 ± 1	46 ± 1	1.17
350	28 ± 1	25 ± 1	47 ± 1	1.13
400	28 ± 1	24 ± 1	48 ± 1	1.08
450	28 ± 1	24 ± 1	48 ± 1	1.08

AgInSe₂ ince film yüzeylerinin değişik büyütme oranları kullanılarak taramalı elektron mikroskobu ile çekilen resimleri Şekil 3.45, 3.46, 3.47 ve 3.48’ de gösterilmiştir. Fotoğraflarda görüldüğü gibi, film yüzeyinde kristalitlerin olduğu gözlenmiştir. Film yüzeyinde, boyutları 4 µm ve üzerinde olan iri kristalitler ile boyutları 200-500 nm civarında çeşitlenen daha küçük çaplı kristalitlerin homojen bir şekilde dağılım gösterdiği gözlenmiştir.

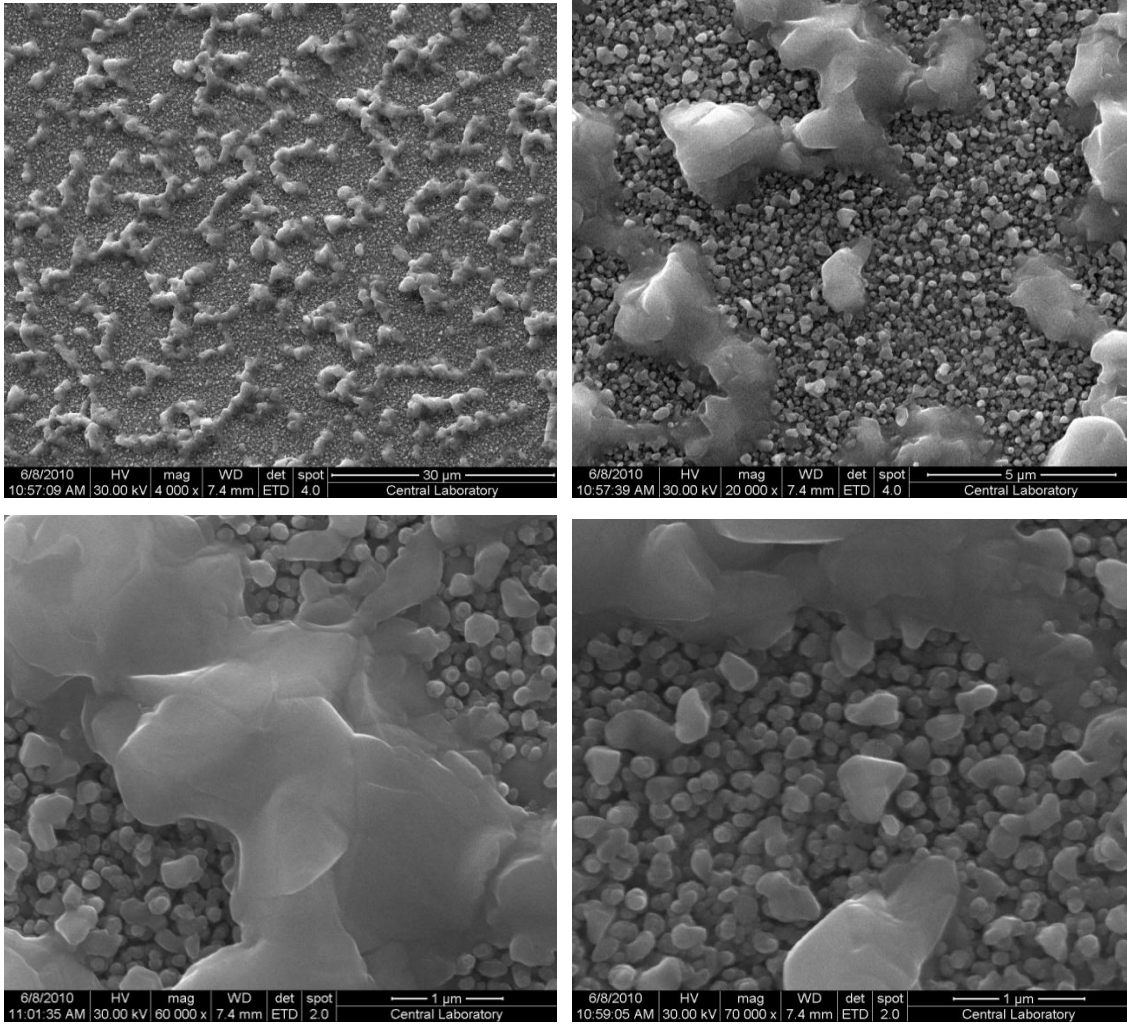
Selenleme sıcaklığının artırılması, küçük çaplı kristalitlerin de boyutlarına büyütürken ortalama bir kristalit büyüklüğüne sahip homojen bir ince film yapısı oluşturmaya başladığı gözlenmiştir. İrili ufaklı kristalitlerin homojen dağılım göstermesi, aslında bir yapısal geçiş işleminin henüz tamamlanmadığı anlamına gelmektedir. Selenleme sıcaklığının 450 °C ‘nin üzerine çıkarılması büyük olasılıkla kristalleşmeyi arttıracak ve tam olarak homojen bir yapı oluşmasını sağlayacaktır.



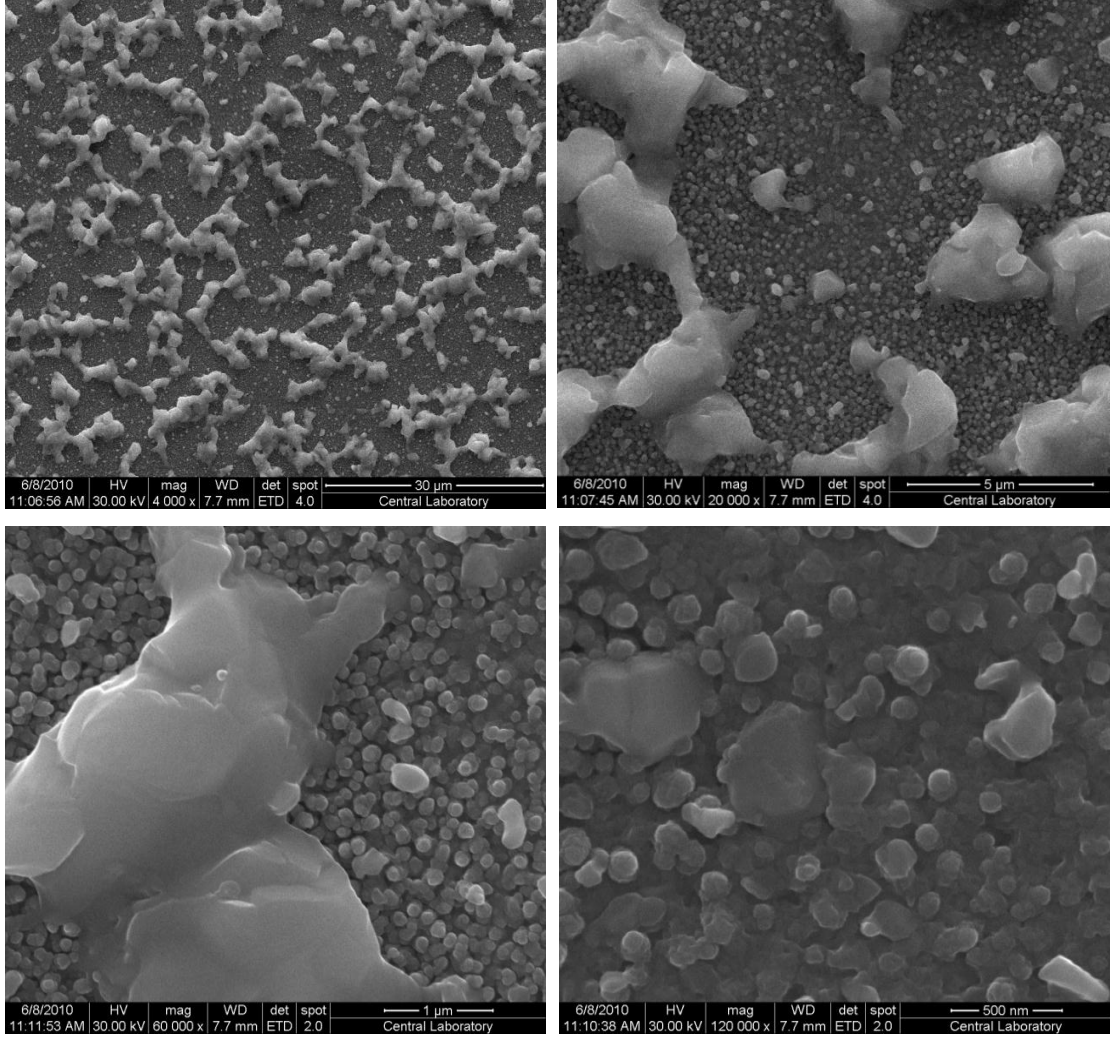
Şekil 3.45: 300 °C sıcaklıkta selenyum ortamında tavllanmış AgInSe₂ ince filmlerin taramalı elektron mikroskobu ile sırasıyla; 4000x, 20000x, 100000x ve 120000x büyütme oranlarında elde edilmiş görüntüleri.



Şekil 3.46: 350 °C sıcaklıkta selenyum ortamında tavlanmış AgInSe₂ ince filmlerin taramalı elektron mikroskobu ile sırasıyla; 4000x, 20000x, 60000x ve 120000x büyütme oranlarında elde edilmiş görüntüleri.



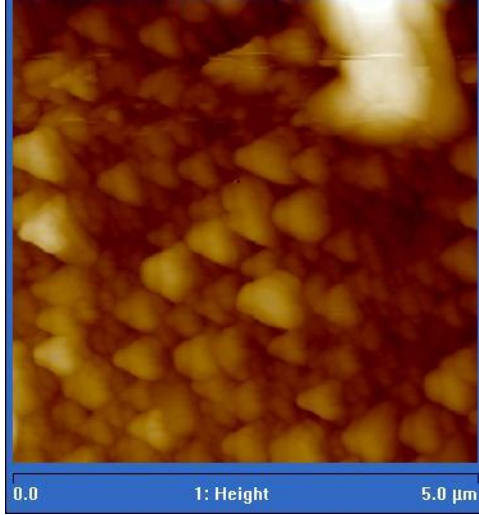
Şekil 3.47: 400 °C sıcaklıkta selenyum ortamında tavllanmış AgInSe₂ ince filmlerin taramalı elektron mikroskobu ile sırasıyla 4000x, 20000x, 60000x ve 70000x büyütme oranlarında elde edilmiş görüntüleri.



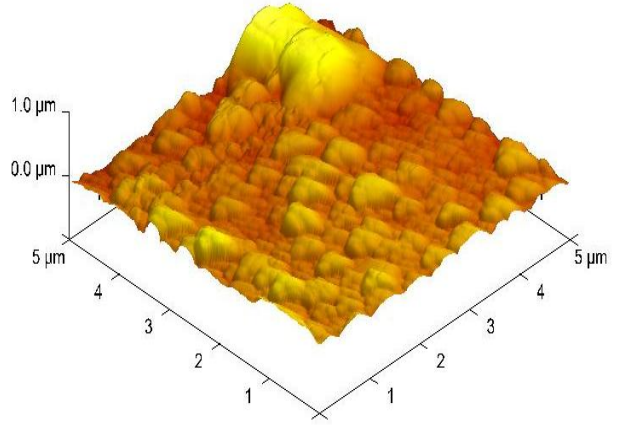
Şekil 3.48: 450 °C sıcaklıkta selenyum ortamında tavlanmış AgInSe₂ ince filmlerin taramalı elektron mikroskopu ile sırasıyla; 4000x, 20000x, 60000x ve 120000x büyütme oranlarında elde edilmiş görüntüleri.

Üretilen ince filmlerin yüzey yapılarının incelenmesi amacıyla ayrıca AFM atomik kuvvet mikroskopundan faydalanılmıştır. Yüzey analizi için Veeco MultiMode V model bir atomik kuvvet mikroskobu kullanılmıştır. AFM analizi sayesinde, ince film yüzeyinin araştırılan kısmı için iki boyutlu ve üç boyutlu olarak detaylı bir fotoğrafı elde edilmiştir ve çekilen görüntüler farklı selenleme sıcaklıkları için Şekil 3.49, 3.50, 3.51 ve 3.52 'de gösterilmiştir.

AgInSe₂ ince filmler için ortalama yüzey pürüzlülüğünün 270 nm 'ye kadar çıktığı ve oldukça pürüzlü bir yüzeye sahip oldukları tespit edilmiştir. Böyle bir pürüzlü yüzeye sahip olmaları, filmlerin SEM analizinde gözlenen irili-ufaklı kristalit dağılımının varlığının bir onayı niteliğindedir.

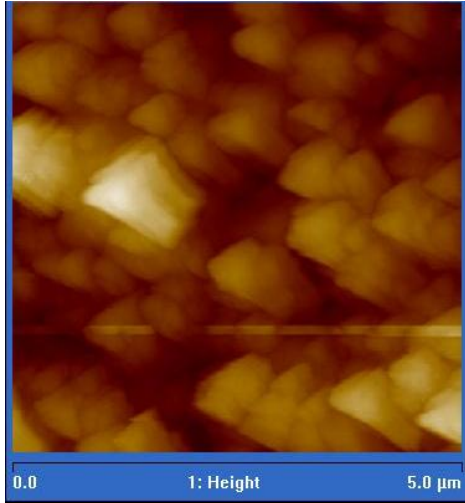


(a)

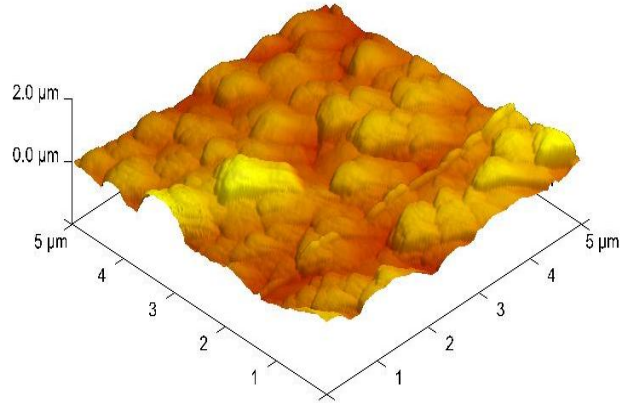


(b)

Şekil 3.49: 300 °C sıcaklıkta selenlenmiş AgInSe₂ ince filmlerin atomik kuvvet mikroskobu ile çekilen (a) iki boyutlu resmi ve (b) üç boyutlu topografik resmi (Ortalama yüzey pürüzlülüğü $R_{ort}= 59$ nm).

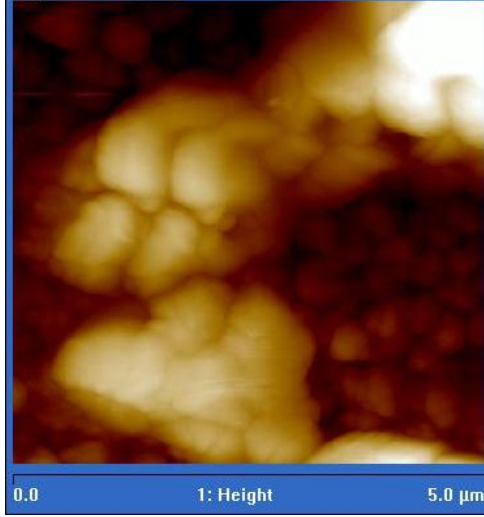


(a)

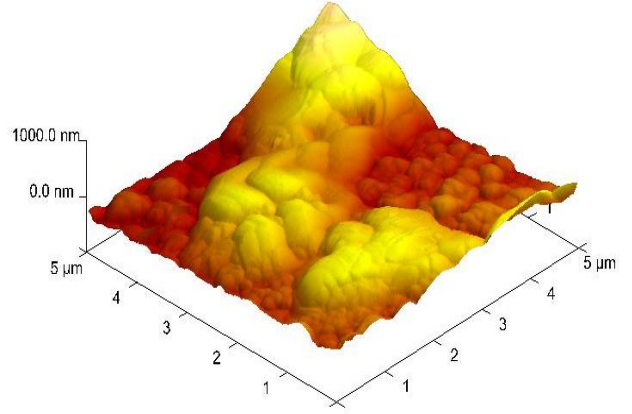


(b)

Şekil 3.50: 350 °C sıcaklıkta selenlenmiş AgInSe₂ ince filmlerin atomik kuvvet mikroskobu ile çekilen (a) iki boyutlu resmi ve (b) üç boyutlu topografik resmi (Ortalama yüzey pürüzlülüğü $R_{ort}= 148$ nm).

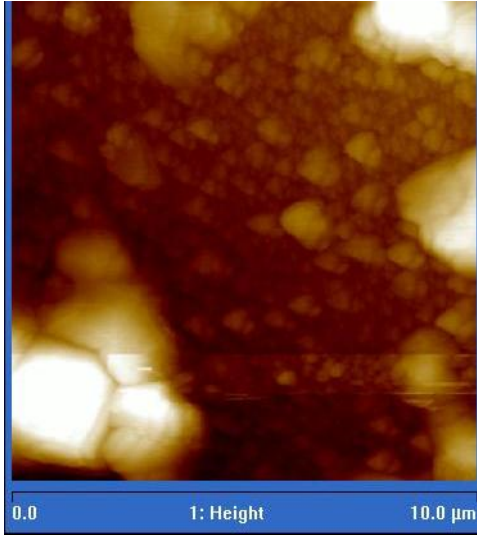


(a)

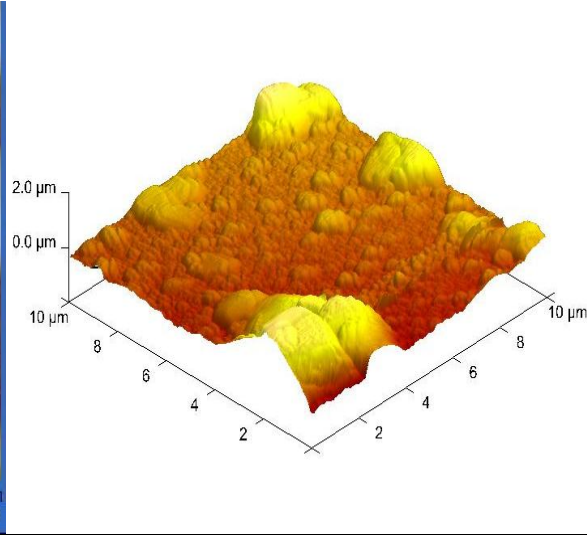


(b)

Şekil 3.51: 400 °C sıcaklıkta selenlenmiş AgInSe₂ ince filmlerin atomik kuvvet mikroskobu ile çekilen (a) iki boyutlu resmi ve (b) üç boyutlu topografik resmi (Ortalama yüzey pürüzlülüğü $R_{ort}= 184$ nm).



(a)



(b)

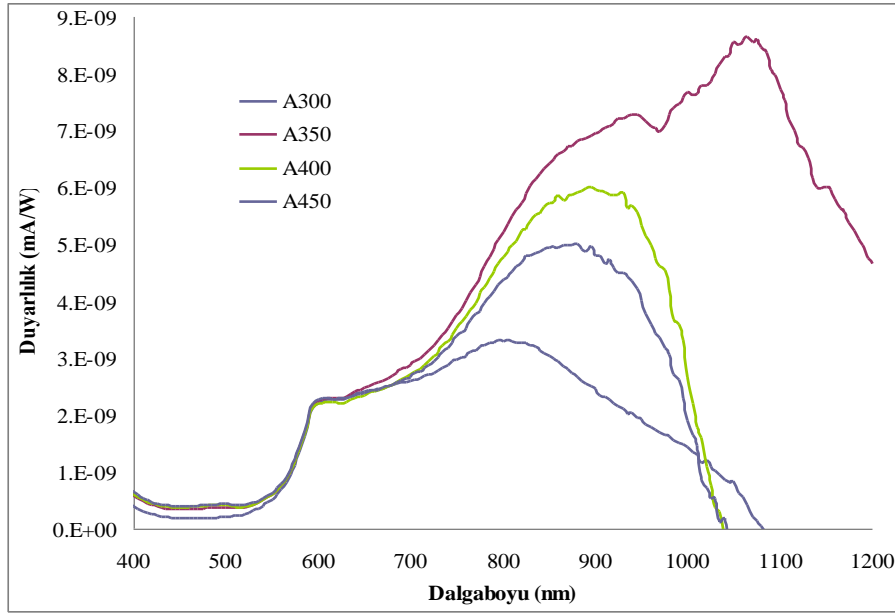
Şekil 3.52: 450 °C sıcaklıkta selenlenmiş AgInSe₂ ince filmlerin atomik kuvvet mikroskobu ile çekilen (a) iki boyutlu resmi ve (b) üç boyutlu topografik resmi (Ortalama yüzey pürüzlülüğü $R_{ort}= 270$ nm).

3.8.2.3 Spektral Dağılımlı Fototepki Ölçümleri:

Işığın spektral dağılımına göre foto-tepki ölçümleri, filmler üzerine alınan karşılıklı iki ohmik kontak arasına uygulanan 0.5 V/cm'lik bir elektrik alan şiddetinde, bir monokromatör vasıtasıyla bir halojen lambanın ışığını dalga boylarına ayırıp film üzerine düşürdükten sonra elektrik akım değerindeki değişimin ölçülmesi ile gerçekleştirildi. Elde edilen grafik,

normalize edilmiş foto-akımın dalga boyuna göre değişimini göstermektedir ve Şekil 3.53’ de verilmiştir.

Şekilden de görüldüğü gibi, AgInSe₂ ince filmlerin ışığa karşı tepki aralığı yaklaşık olarak 550 ile 1100 nm dalga boyları arasında olup ince film güneş pilleri için oldukça verimli ve geniş bir aralığa denk gelmektedir. Selenyumlama sıcaklığına bağlı olarak asıl maksimum pik noktaları da değişmiştir. 300 °C de selenleme için maksimum noktası 800 nm (1.55 eV) dalga boyunda iken, 350 °C için 935nm (1.33 eV), 400 °C için 885nm (1.40 eV) ve 450 °C deki selenleme sıcaklığında maksimum noktası 870 nm (1.43 eV) dalga boyunda gözükmiştir.



Şekil 3.53: Farklı sıcaklıklarda selenlenmiş filmlerin fotoakım değerlerinin dalga boyuna göre değişimi.

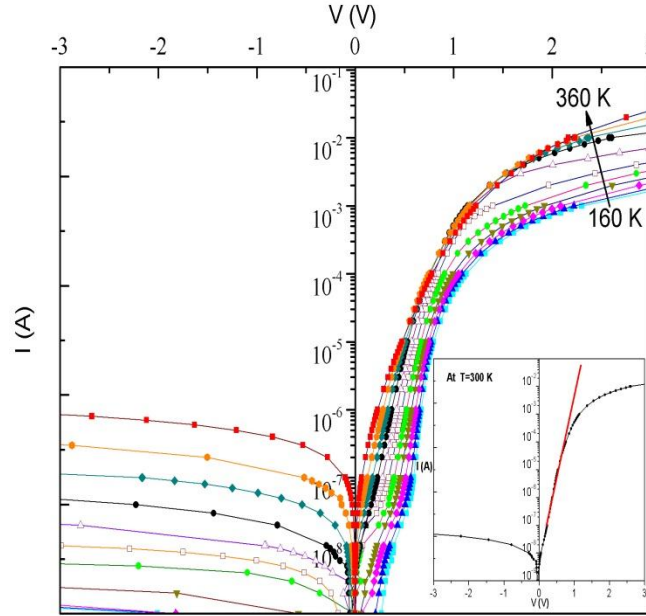
4. FARKLI-EKLEMLERİN FOTOVOLTAİK VE AYGIT ÖZELLİKLERİ

4.1 Isısal Buharlaştırma ile Üretilen n-(Ag-In-Se)/p-Si Yapısının Aygıt Özellikleri

Daha önceki bölümlerde bahsedildiği gibi Ag-In-Se ince filmler, kristal AgInSe₂ ve Ag₃In₅Se₉ tozlarından, vakum altında ısısal buharlaştırma ve elektron-demeti yöntemleriyle, arkası alüminyum kaplanmış p-tipi silisyum yongalar üzerine büyütüldü. Büyütme sırasında alt-taş sıcaklığı 240 °C de tutuldu ve büyütme işlemleri, vakum değeri 1.0x10⁻⁶ Torr altına düşünce başlatıldı.

Üretilen filmlerin, Dektak 6M kalınlık ölçümüyle ortalama olarak 800 nm kalınlığında olduğu ölçüldü. Filmler, yapılarının belirli bir düzene oturması için azot atmosferi altında 180 °C de 30 dakika tavlandı. Elde edilen n(Ag-In-Se)/p-Si yapısı üzerine, vakum altında ısısal buharlaştırma yöntemiyle 1mm çapında dairesel indiyum kontaklar oluşturuldu ve In/n(Ag-In-Se)/p-Si/Al farklı-eklemleri üretilmiş oldu. Üretilen bu farklı-eklemlerin elektriksel ve optik özelliklerinin anlaşılması için, sıcaklık bağımlı akım-voltaj, frekans bağımlı sığa-voltaj, sıcaklık bağımlı spektral (tayfsal) ve suni güneş ışığı ortamında (AM1) verimlilik ölçümleri bilgisayar kontrollü olarak yapıldı. Elde edilen sonuçlara ait grafikler ve tablolar aşağıda verilmiştir.

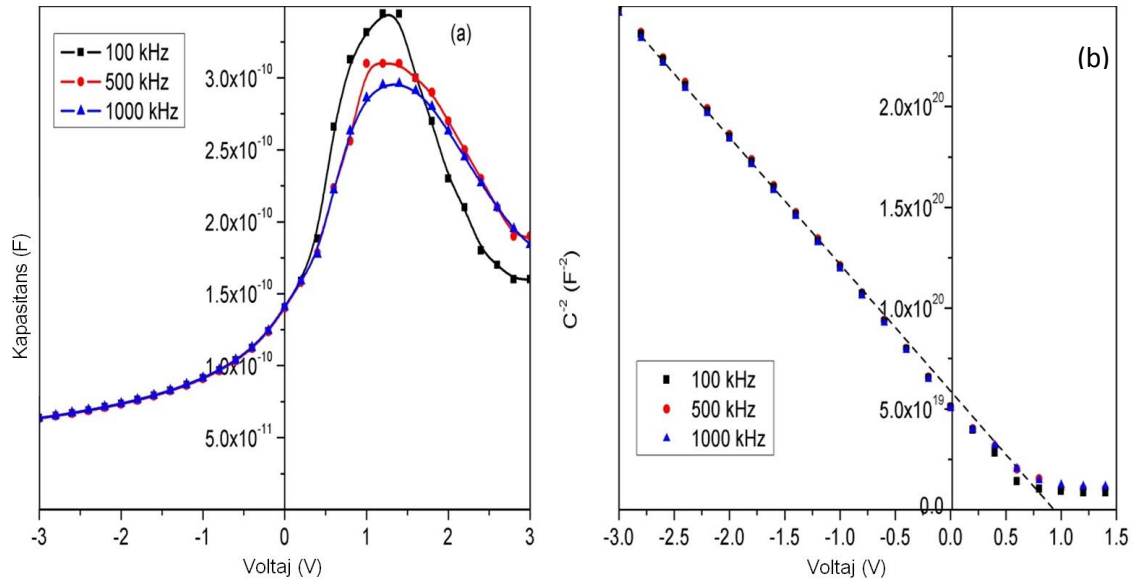
Isısal buharlaştırma yöntemiyle üretilen Ag-In-Se ince filmlerin n-tipinde ve yüksek dirence (10^5 (Ω -cm)) sahip olduğu görüldü. Farklı-eklemin sıcaklık bağımlı akım-voltaj ölçümlerinden çok iyi doğrultma (10^4 mertebesinde) gösterdi. Bu ölçümlerden ideallik faktörü $n=2.5$ ve seri direnci 180 Ω olarak hesaplandı ve baskın akım iletim mekanizmasının ara-yüz tekrar birleşmesi ve ısısal destekli tünellemenin birleşimi olduğu görüldü.



Şekil 4.1: n-(Ag-In-Se)/p-(Si) farklı-eklemlerinin, karanlıkta akım-voltaj ölçümünün, 160-360K sıcaklık aralığında karakteristiği.

Karanlık ortamda frekans bağımlı sığa-voltaj ve iletkenlik-voltaj ölçümlerinden, farklı-eklemlerin yerleşik potansiyelleri ve taşıyıcı yoğunlukları $V_b=0.91$ V ve $N_d=1.03 \times 10^{15}$ cm^{-3}

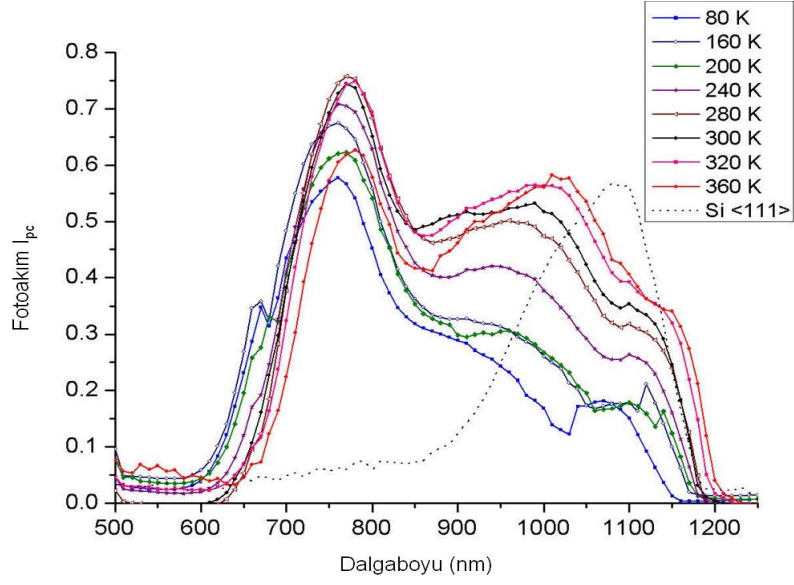
olarak hesaplandı. Ayrıca bu ölçümlerden, seri direncin yine güneş pili uygulamaları için yüksek bir değer olan 167Ω civarında olduğu hesaplandı.



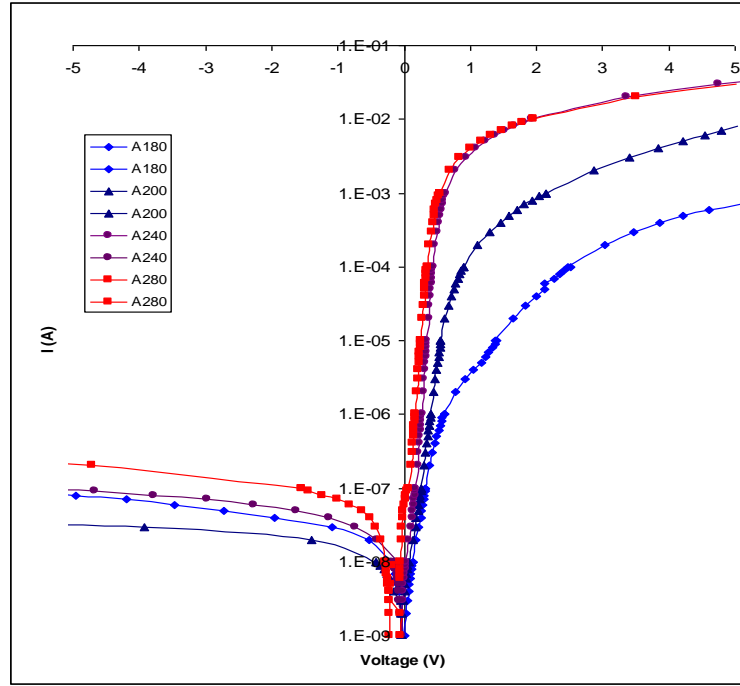
Şekil 4.2: n-(Ag-In-Se)/p-Si farklı-eklemlerinin karanlık ortamda 500kHz frekansta a) sığa-voltaj (C-V) ve b) C^{-2} - V'nin oda sıcaklığındaki ölçümleri.

n-(Ag-In-Se)/p-Si farklı eklemlerinin spektral-tepkisini görmek için fotoakım/dalgaboyu ölçümleri 500-1260 nm dalgaboyu ve 80-360K sıcaklık aralığında ölçüldü. Aygıtların 620-1170 nm dalga boyu aralığında tepki verdiği (bkz. Şekil 4.3) gözlemlendi. Ana pikin 770 nm (1.61 eV) dalga boyunda olduğu ve, 990 ve 1100 nm dalga boylarında iki ayrı pikin belirdiği gözlemlendi.

Suni güneş ışığı (AM1 (0.1 W/cm^2)) altında yapılan akım-voltaj ölçümlerinden, açık devre voltajı 0.4 V ve kısa devre akımı 2×10^{-6} A olarak ölçüldü. Fakat yüksek seri direncin, doldurma faktörünü 21% gibi bir değere çekmesi yüzünden, güneş pili verimliliği 1% in altında kaldı. Bu problemi ortadan kaldırmak için örnekler azot ortamında 180-200 ve 240 $^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta 30 dakika süreyle tavlandı. Akım-voltaj, spektral tepki ve güneş pili verimi ölçümlerinin tavlama sıcaklığıyla değişimi incelendi.



Şekil 4.3: n-(Ag-In-Se)/p-Si ekleminin farklı sıcaklıklardaki fotoakım/dalga boyu değişimi.



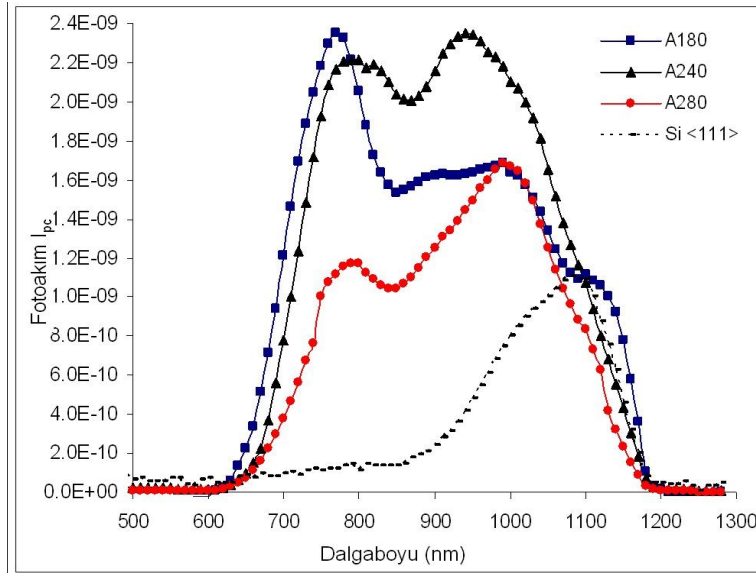
Şekil 4.4: n-(Ag-In-Se)/p-Si farklı-eklemlerinin, karanlıkta akım-voltaj değerlerinin tavlama sıcaklığıyla değişimi.

Şekil 4.5' ten de anlaşılacağı gibi, tavlama sıcaklığının artmasıyla ana pik, Ag-In-Se filmin tepki bölgesinden silisyum altlığın tepki bölgesine kaydı. En geniş tepki bölgesi 240 °C tavlama sıcaklığından sonra gözlemlendi. Bu değişim daha önceki bölümde gözlemlendiği gibi filmin

direncinin azalmasının ve uzay yükü bölgesinin Si tarafından oluşmasının bir sonucu olarak açıklanabilir.

Tablo 4.1: n-(Ag-In-Se)/p-Si aygıtının tavlama sıcaklığına bağlı doyum akım ve idealite değerlerinin değişimi.

Tavlama Sıcaklığı (°C)	Doyum Akımı $I_0(A)$	İdealite (n)
A180	3×10^{-9}	2.89
A200	2×10^{-9}	2.47
A240	4×10^{-9}	1.48
A280	1×10^{-8}	1.47

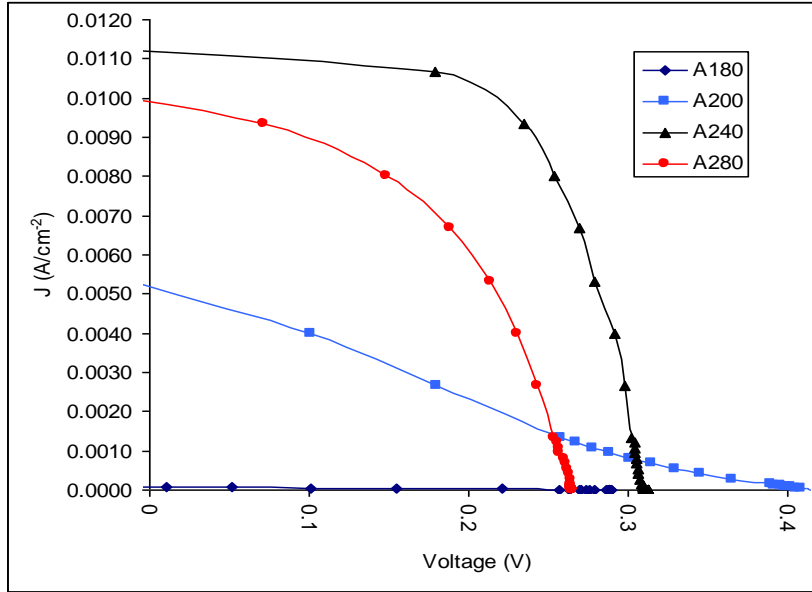


Şekil 4.5: n-(Ag-In-Se)/p-(Si) farklı-eklemlerinin, foto-akım / dalga-boyu ölçümünün tavlama sıcaklığıyla değişimi.

Aşağıdaki tablodan da görülebileceği gibi bu örneklerde en iyi verimi 2.4% ile 240 °C sıcaklıkta tavlanan örneklerde elde edildi ve bu örneklerde doldurma faktörü 68 % 'e kadar çıktı.

Tablo 4.2: n-(Ag-In-Se)/p-Si aygıtının tavlama sıcaklığına bağlı verimlilik değerlerinin değişimi.

Tavlama sıcaklığı (°C)	J _{sc} (Acm ⁻²)	V _{oc} (V)	J _{max} (Acm ⁻²)	V _{max} (V)	η	FF
A180	0.00005	0.29	0.00003	0.13	% 0.1	0.23
A200	0.00295	0.41	0.00190	0.15	% 0.5	0.25
A240	0.00630	0.31	0.00555	0.24	% 2.4	0.68
A280	0.00552	0.265	0.00451	0.15	% 1.2	0.46

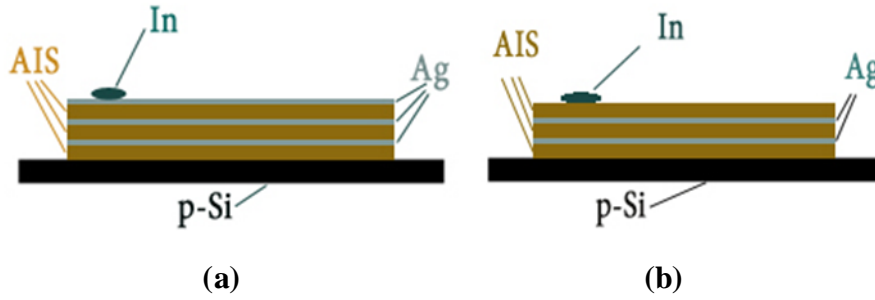


Şekil 4.6: n-(Ag-In-Se)/p-Si eklemine, AM1 şartları altında, farklı tavlama sıcaklıklarında akım-voltaj değerleri.

4.2. Elektron demeti ve Isısal Buharlaştırma Yöntemiyle p tipi silikon üzerine, Büyütülmüş AgInSe₂ İnce Filmlerin Karakterizasyonu

İlk büyütme denememizde; AIS-Ag-AIS-Ag-AIS-Ag katmanları yazıldığı sırada, yüksek vakum altında (10^{-6} Torr), $T_s=210$ °C alt-taş sıcaklığında 900 nm kalınlıkta (3 x AIS katmanları 200nm kalınlıkta ve elektron demeti yöntemiyle, 3xAg katmanları 10nm kalınlıkta ve ısısal buharlaştırma yöntemiyle) p-tipi silisyum üzerine büyütüldü. Filmler azot atmosferinde 400 °C sıcaklıkta 30 dakika süreyle tavlandı. Diğer taraftan, ikinci büyütme denememizde; AIS-Ag-AIS-Ag-AIS katmanları sıralı olarak, yüksek vakum altında (10^{-6} Torr), $T_s=300$ °C alt-taş sıcaklığında 800 nm kalınlıkta (3 x AIS katmanları 100 nm kalınlıkta ve elektron demeti yöntemiyle, 2xAg katmanları 20 nm kalınlıkta ve ısısal buharlaştırma yöntemiyle) p-tipi silisyum üzerine büyütüldü. Filmler azot atmosferinde 300 °C sıcaklıkta 60

dakika süreyle tavlandı. Filmlerin üst metalik kontaktları 0.5 mm yarıçapında indiyum, gölge maske kullanılarak elde edildi ve Şekil 4.7’ de görülen aygıt yapısı oluşturuldu.



Şekil 4.7: a) Al/p-Si/AIS-Ag-AIS-Ag-AIS-Ag/In ve b) Al/p-Si/AIS-Ag-AIS-Ag-AIS/In farklı eklemlerinin şematik gösterimi.

Birinci üretimden elde edilen aygıtların karanlıkta akım-voltaj ve sıcaklığa bağımlı akım-voltaj ölçümleri yapıldı ve Şekil 4.8’ de gösterildi. Ölçümlerden oda sıcaklığında ideallik çarpanı $n=2.5$ olarak ve seri direnci $R_s=75 \Omega$ olarak hesaplandı. Daha önceki üretimlerimizdeki Ag eksikliğinden kaynaklanan yüksek direnç elimine edilmiş oldu. Sıcaklık 160K den 360K ne yükseldikçe idealite çarpanı 4.3’ ten 1.6 ya düştüğü görüldü. Benzer şekilde ikinci üretimden elde edilen farklı eklem aygıtların karanlıkta sıcaklık bağımlı akım-voltaj ölçümleri yapıldı ve Şekil 4.9’ da gösterildi. Şekilden de görüleceği üzere görece olarak Ag/AIS oranındaki artış farklı-eklemleri daha metalik özellik göstermesine neden oldu. Akım-voltaj ölçümlerden oda sıcaklığında ideallik çarpanı $n=3$ olarak ve seri direnci $R_s=10 \Omega$ olarak hesaplandı.

In/n-AIS/p-Si/Al farklı-eklemlerinde ki iletim mekanizmalarının anlaşılabilmesi için karanlık ortamda ve 160-360 K sıcaklık aralığında akım-voltaj ölçümleri yapıldı (bkz. Şekil 4.8) ve elde edilen veriler standart diyot denklemiyle analiz edildi;

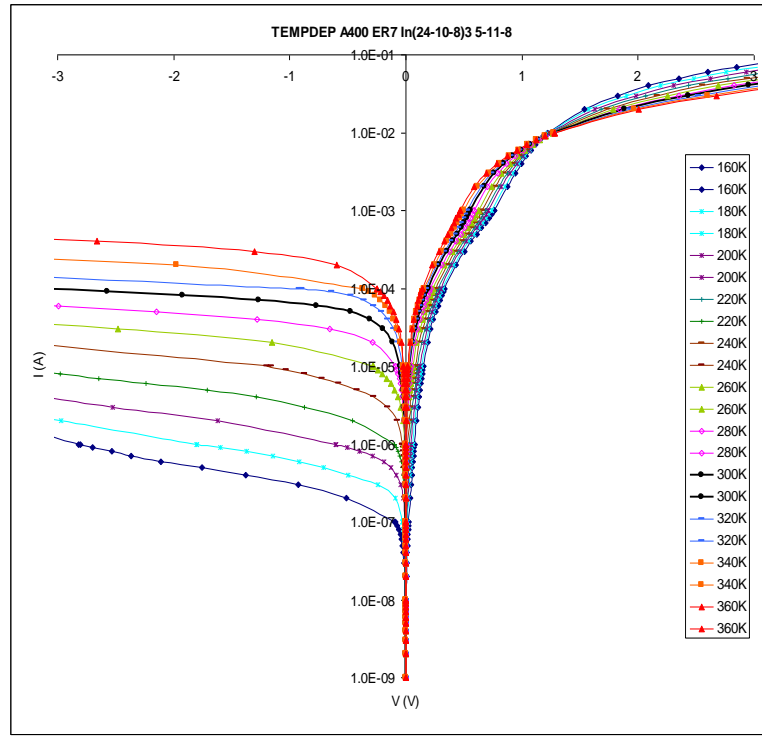
$$I = I_o \left\{ \exp\left[\frac{q(V - IR_s)}{nkT}\right] - 1 \right\} \quad (1)$$

burada V uygulanan voltaj, R_s seri direnç ve I_o ise ters doyum akımıdır ve bu akım şu denklemle ifade edilir;

$$I_o = I_{oo} \exp\left(-\frac{\phi_b}{kT}\right), \quad (2)$$

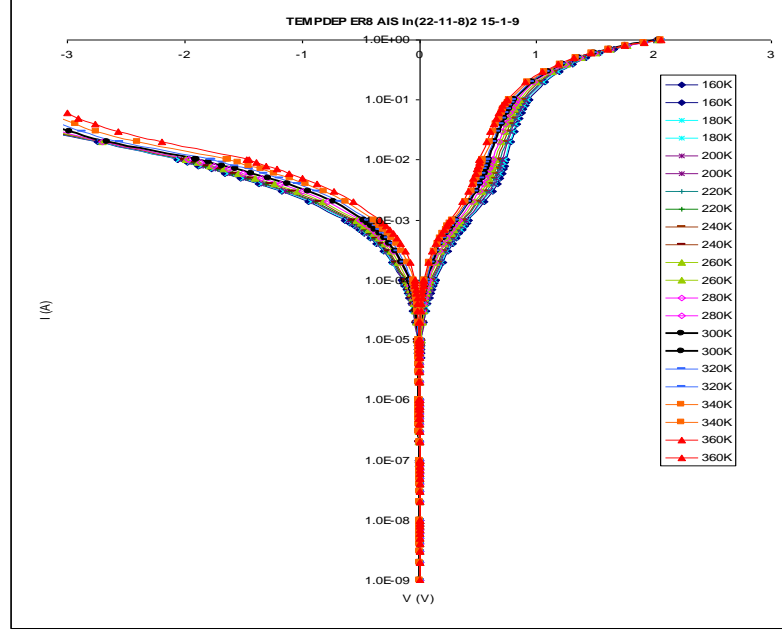
burada da ϕ_b engel yüksekliği ve I_{oo} ise sıcaklığın zayıf bir fonksiyonudur. Diyot idealite çarpanı (n) doğru beslemenin $\ln(I)$ - V grafiğindeki lineer bölgesinin eğiminden aşağıdaki denklem aracılığıyla hesaplanabilir;

$$\frac{1}{n} = \frac{kT}{q} \frac{d(\ln I)}{dV} \quad (3)$$



Şekil 4.8. 160-360K sıcaklık bölgesinde ilk üretim Al/p-si/AIS/In farklı eklemlerin karanlık akım-voltaj grafiği.

Şekil 4.8' den görülebileceği gibi, 1 Voltluk ileri ve geri beslemeler arasındaki doğrultma çarpanı 10^3 mertebesindedir ve aygıt güzel bir diyot özelliği göstermektedir. Oda sıcaklığındaki akım-voltaj grafiğinden hesaplanan seri direnç değeri 50Ω 'dur. Aygıt birleşim bölgesindeki akım iletim mekanizmalarını anlayabilmek için, farklı sıcaklıklarda yapılmış akım-voltaj ölçümleri analiz edildi (bkz Tablo 4.3). Oda sıcaklığında diyot ideallik çarpanı $n=2.47$ olarak hesaplandı. İdeallik çarpanının $n=1$ değerinden farklı olması saf termiyonik uyarılma mekanizmasının yanında başka iletim mekanizmalarının da devreye girdiğinin bir göstergesidir. Bu da aslında eklem bölgesinde üretme-birleşme (generation-recombination) akımının yanında difüzyon ve tünelleme akımının gerçekleştiğini ortaya koymaktadır [31,32,33].



Şekil 4.9: 160-360K sıcaklık bölgesinde ikinci üretim Al/p-Si/AIS/In farklı eklemlerin karanlık akım-voltaj grafiği.

Tablo 4.3: Aygıtların sıcaklık bağımlı akım-voltaj ölçümlerinin analiz sonuçları.

T (K)	I_0 (A)	n	Φ_b (eV)
160	7.23×10^{-07}	4.27	0.18
180	1.22×10^{-06}	4.22	0.20
200	1.55×10^{-06}	3.76	0.22
220	2.29×10^{-06}	3.59	0.24
240	3.00×10^{-06}	3.09	0.26
260	4.00×10^{-06}	3.02	0.27
280	5.00×10^{-06}	2.72	0.29
300	6.00×10^{-06}	2.47	0.31
320	7.00×10^{-06}	2.13	0.33
340	8.00×10^{-06}	1.89	0.35
360	8.00×10^{-06}	1.61	0.38

Yüksek frekanslarda aygıt eksi kapasitans özelliği gösterdi. Bu katmanlı üretim yöntemindeki iletken Ag katlarının yapıya tamamen girmemesinin bir göstergesi olabilir.

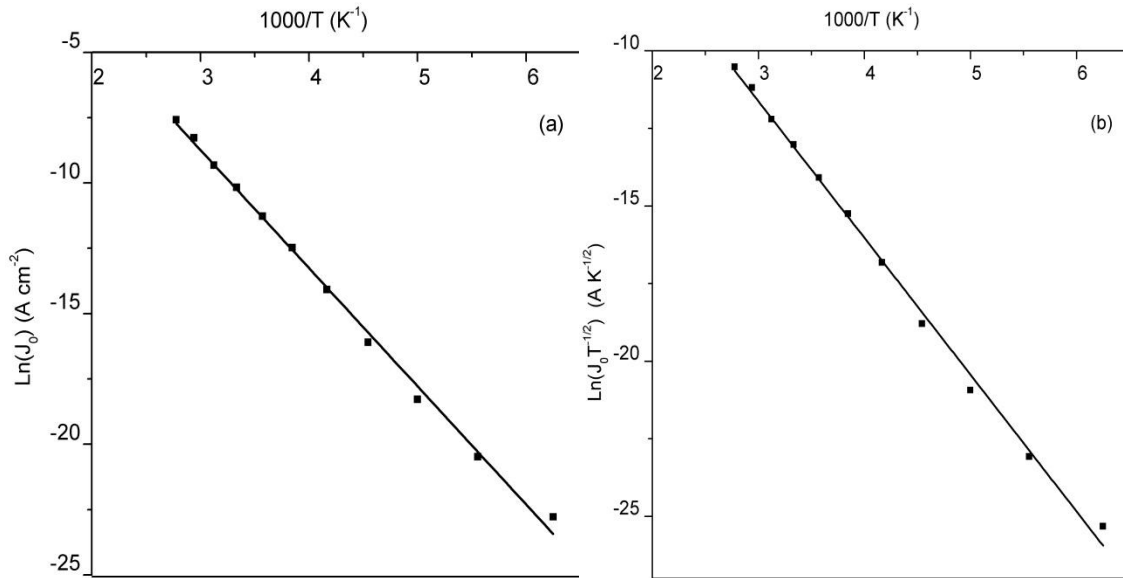
Boşaltım bölgesi kapasitansı aşağıdaki gibi ifade edilebilir;

$$C^{-2} = \frac{2(V_{bi} + V)}{q\epsilon_s A^2 N_d} \quad (4)$$

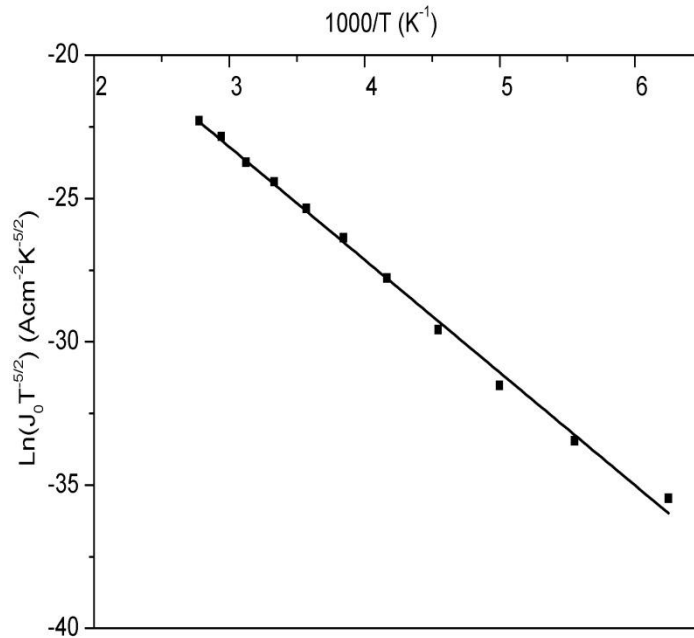
ve

$$\frac{d(C^{-2})}{d(V)} = \frac{2}{q\epsilon_s A^2 N_d} \quad (5)$$

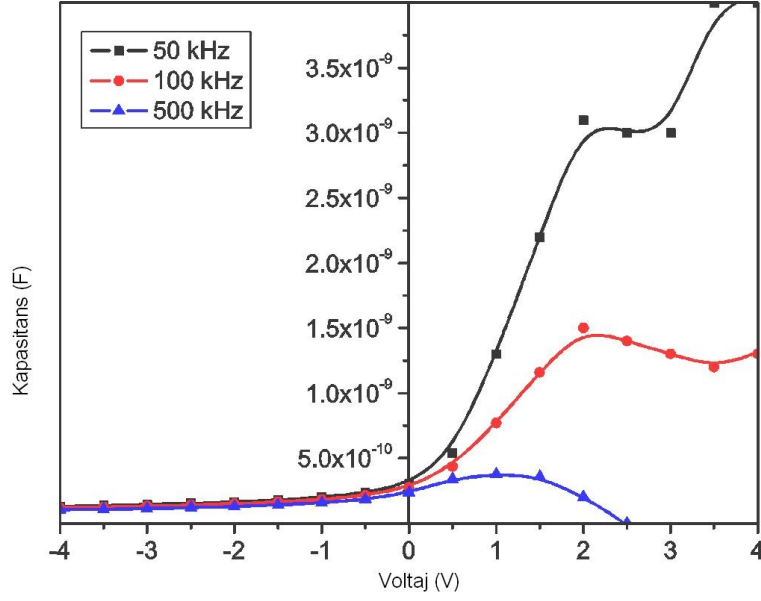
burada A diyot alanı, V_{bi} sıfır gerilimde yerleşik potansiyeldir ve bu C^{-2} -V grafik çiziminde çizimin V eksenini kestiği yerdir ve Şekil 4.13 den görülebileceği gibi bu değer 0.8V' tur. Grafiğin eğiminde taşıyıcı yoğunluğu $N_d = 9.21 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$ olarak hesaplanır.



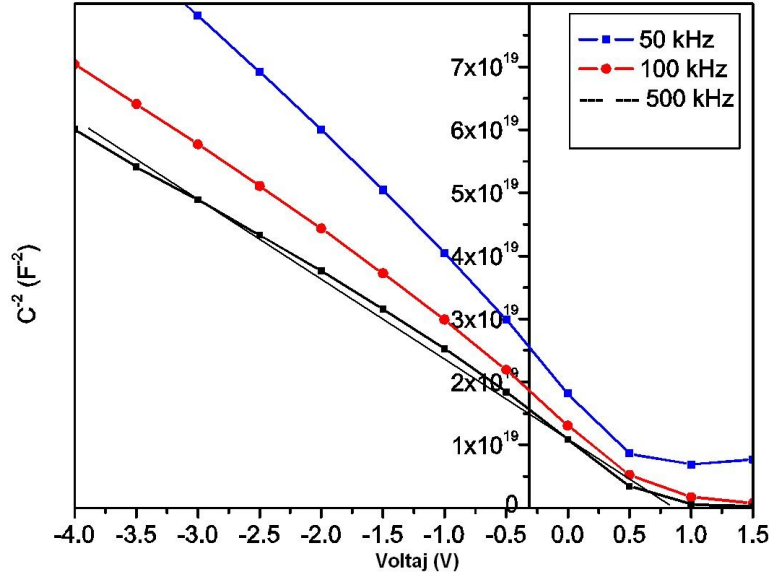
Şekil 4.10: Al/p-si/AIS/In eklemlerinin a) $\ln(J_0)$ ve b) $\ln(J_0 T^{-1/2}) - T^{-1}$ değişimleri.



Şekil 4.11: Al/p-Si/AIS/In eklemlerin $\ln(J_0 T^{-5/2}) - 1/T$ grafiği.

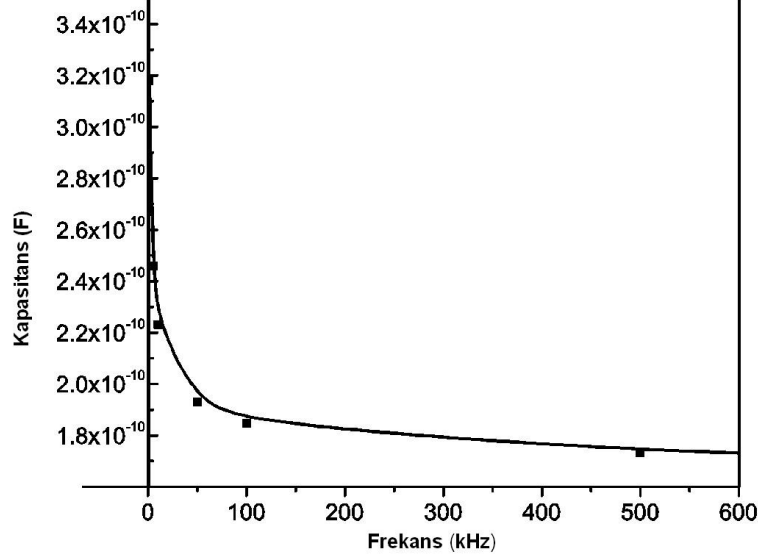


Şekil 4.12: Al/p-Si/AIS/In eklemlerinin farklı frekanslardaki kapasitans-voltaj grafiği.



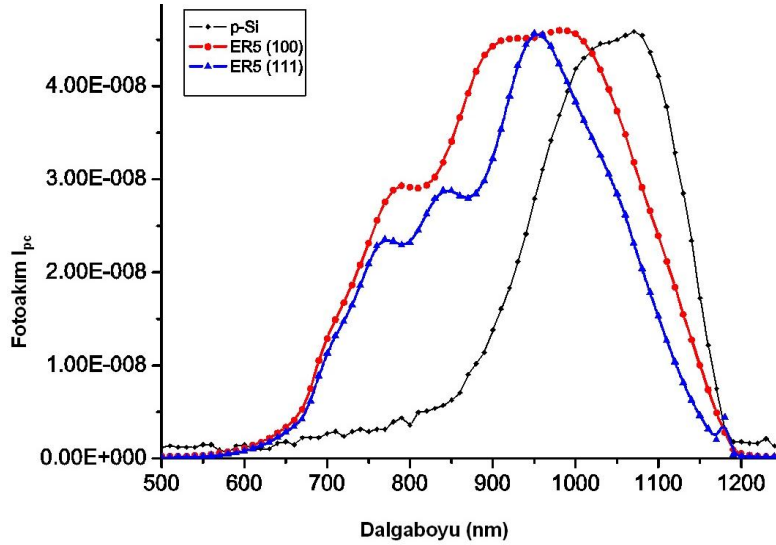
Şekil 4.13: Al/p-Si/AIS/In eklemlerinin farklı frekanslardaki C^{-2} -V grafiği.

DeneySEL olarak ölçülen kapasitans ($C=C_{sc}+C_{ss}$) yaklaşık olarak uzay-yükü kapasitansı (C_{sc}) ile arayüz kapasitansının (C_{ss}) toplamına eşittir. Yüksek frekanslarda ara yüz yükleri a.c. sinyali takip edemez ve kapasitans yaklaşık olarak uzay-yükü kapasitansına eşittir. Şekil 4.14 de görüldüğü gibi düşük frekanslarda kapasitans, ara yüz durumları (N_{ss}) nedeniyle daha büyüktür. Ara yüz durumları; $N_{ss} = C_{ss} / qA$ eşitliğiyle hesaplanabilir. Burada, A diyot alanı ve C_{ss} de $C_{so}-f$ grafiğinin dik eksenini kestiği değerdir. Şekil 4.14' de verilen $C_{so}-f$ grafiğinden elde edilen ara yüz durum değeri $N_{ss} = 2.7 \times 10^{15} \text{ eV}^{-1} \text{ m}^{-2}$ 'dir.



Şekil 4.14: Al/p-Si/AIS/In eklemlerinin farklı frekanslardaki sıfır kapasitans değerleri grafiği.

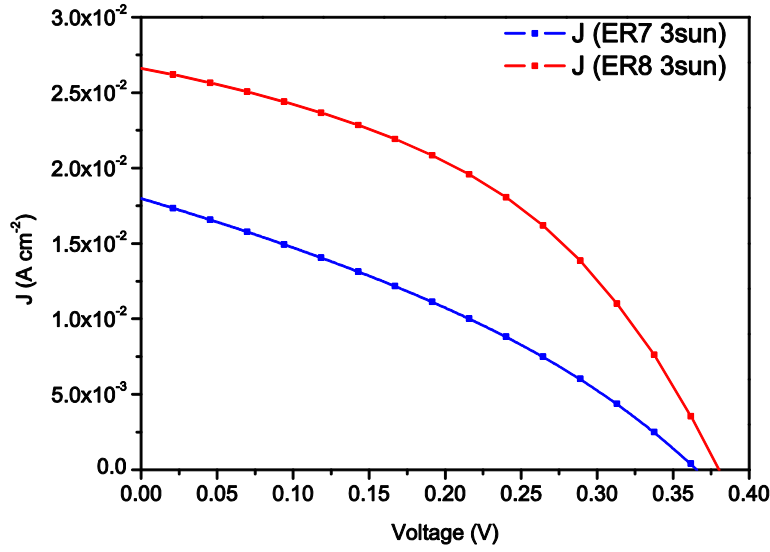
Aygıtların güneş hücresi uygulamalarına yatkinliğini belirleyebilmek için, ışık altındaki davranışlarını tespit etmek önemlidir. Bu nedenle aygıtların 500-1250 nm dalga boyu aralığında spektral foto-akım ölçümleri yapılmış ve Şekil 4.15’ te gösterilmiştir.



Şekil 4.15: Al/p-Si/AIS/In eklemlerinin spektral foto-akım grafiği.

Şekil 4.15’ ten de görüldüğü gibi aygıtların tepki aralığı 600-1200 nm arasındadır ki bu tepkinin başlama ve bitiş dalga boyları yaklaşık olarak 1.1 eV ve 1.9 eV da olup sırasıyla p-Si ve AIS katmanlarının yasak enerji aralığına denk gelmektedir. Ana pik 950 nm de gözlenmiştir. Spektral foto-akım grafiğinden de görülebileceği gibi aygıtların tepki aralıkları güneşten gelen fotonların ortalama enerji değeri olan 1.35 eV içine almaktadır.

Aygıtların güneş enerjisi çevirim verimleri, güneş benzetimli ışık altında AM1 şartlarında (100mWcm^{-2}) ölçülmüş ve Şekil 4.16' da gösterilmiştir.



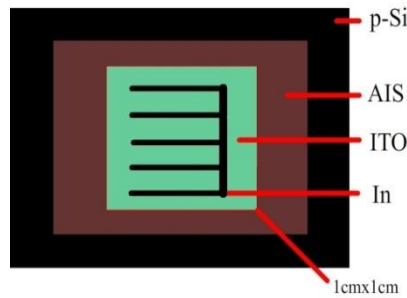
Şekil 4.16: Al/p-Si/AIS/In eklemlerinin güneş benzetimli ışık altında ve AM1 şartlarında akım-voltaj ölçümleri.

Kısa devre akım ve açık devre voltaj ölçümleri yapılmış ve performansı en yüksek olan aygıtlarda bu değerler $J_{sc} = 2.66 \times 10^{-2} \text{ Acm}^{-2}$ ve $V_{oc} = 0.37 \text{ V}$ olarak ölçülmüştür. Güneş hücreleri için, enerji çevirim verimliliği aşağıdaki gibi verilir;

$$\eta = \frac{I_m V_m}{P_{in}} = \frac{FF \cdot I_{sc} V_{OC}}{P_{in}} \quad (6)$$

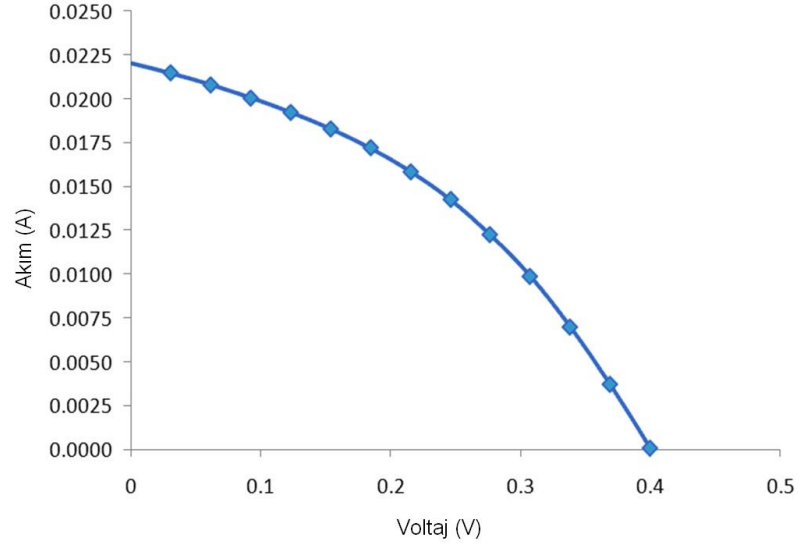
burada P_{in} aygıtta giren güç ve FF ise doldurma çarpanıdır. FF doldurma çarpanı; $FF = \frac{I_m V_m}{I_{sc} V_{OC}}$

ile hesaplanır. Al/p-Si/AIS/In aygıtlar için hesaplanmış verim değerleri $\eta = 1.45 \%$, doldurma çarpanı $FF = 0.43$ ve seri direnç 51Ω dur. Ayrıca verimlilik hesaplamasının sağlıklı yapılabilmesi için ikinci üretimdeki aygıtlardan birinin üzeri 40nm kalınlıkta ve 1cm^2 alanında ITO (indiyum kalay oksit) ile Şekil 4.17' de görüldüğü gibi kaplandı ve bu alan üzeri tarak şeklinde indiyum ızgara, ısıl buharlaştırma yöntemiyle büyütüldü.



Şekil 4.17: Al/p-Si/AIS/ITO/In metalik ızgaralanmış aygıtlarının şematik gösterimi.

Farklı ışık yoğunluklarında yapılan akım-voltaj ölçümlerden benzer sonuçlar elde edildi ve Şekil 4.18’ de gösterildi. AM1 şartları temel alınarak yapılan ölçümler sonucunda açık devre voltajı $V_{oc}=0.4$ V, kısa devre akımı $I_{sc}= 22$ mA/cm²olarak ölçüldü ve doldurma oranı FF=40% ve verimliliği $\eta=1.9\%$ olarak hesaplandı.



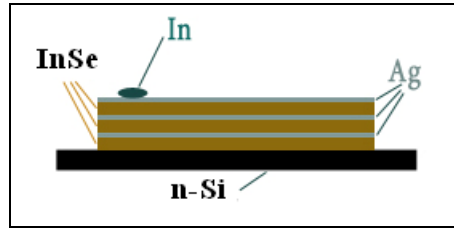
Şekil 4.18: AM1 aydınlatma şartları altına üretilen aygıtların akım-voltaj grafiği.

Yukarıdaki üretimlere ek olarak projenin ileri safhalarında farklı-eklem aygıt yapımında kullanılacak diğer yarıiletken ince filmlerin karakterizasyonu için Cu-In-Ga-Se filmler, Ag-Ga-Se filmler ve Ag-Ga-In-Te filmler ısısal buharlaştırma ve elektron demetiyle buharlaştırma yöntemleriyle büyütüldü ve yapı analizlerinden AIS'e benzer şekilde CIGS-AGIS ve AGIT yapılarında da Cu ve Ag eksikliği gözlemlendi. Bu Cu ve Ag eksikliğini ortadan kaldırmak için ısısal buharlaştırma sırasında ayrı bir kaynaktan Cu ve Ag buharlaştırılıp yapıya diffüze edilmeye çalışıldı. Elde edilen filmlerin yapı incelemelerinde istenilen fazlar elde edildi ancak aynı üretim sürecinde ITO kaplı cam alttaşlar üzerine büyütülen, üst In ve Au metalik kontaklar ile yapılan aygıt denemelerinde, arayüz durumlarından kaynaklanan problemler nedeniyle diyot davranışı gözlemlenemedi.

4.3. Ag ve InSe (IS) Hedeflerinden DC ve RF Saçtırma Yöntemi kullanılarak p-AgInSe₂/n-Si Aygıtlarının Üretilmesi ve Karakterizasyonu

P-tipi AgInSe₂ (AIS) ince filmi proje kapsamında satın alınan Vaksis üç hedefli Magnetronlu DC ve RF saçtırma sistemiyle İndiyum selenide (InSe) ve Gümüş (Ag) hedef

kullanılarak katman-katman olarak sırayla InSe (IS)-Ag-IS-Ag-IS-Ag katmanları belirtilen sırayla 10^{-6} Torr vakum ortamında arka tabanı Alüminyum (Al) kaplı n-tipi Si (100) ve cam alttaş üzerine kaplandı. Gerekli kalınlık, güç optimizasyonu yapmak ve argon basınç değerlerini belirlemek için altı farklı büyütme işlemi cam alttaşlar üzerine yapılmıştır. Her bir IS ve Ag katmanın kalınlığı sırasıyla yaklaşık 100 ve 40 nm civarında olacak şekilde ve toplamda yaklaşık olarak 700 nm kalınlığında AIS ince filmi kaplanmıştır. Aynı şekilde üretim sonrası toplam kalınlık, gerçek değere ulaşmak için kalınlık profilometresiyle tekrar ölçülmüştür. Yukarıda anlatılan işlemlerin şematik olarak çizimi şekil 4.19’ da verilmiştir.

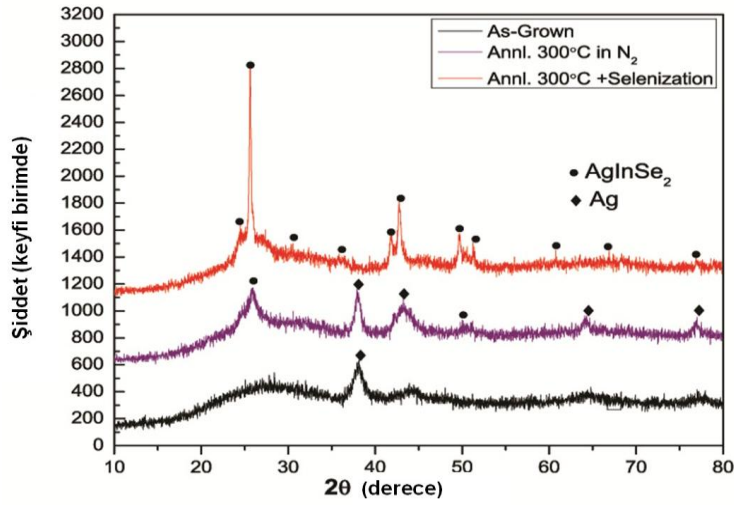


Şekil 4.19: n-Si/IS-Ag-IS-Ag-IS-Ag kaplanan katmanların şematik gösterimi.

Daha sonra AIS’in yüzeyine indium (In) kontaklar 10^{-6} Torr vakum altında ısısal buharlaştırma yöntemiyle uygun geometriye sahip maskeler kullanılarak kaplandı. Yapılan aygıtın güneş verimini ölçmek için 100 nm kalınlığında, 1 cm^2 ’lik ITO katmanı bu yapının yüzeyine elektron-demeti yöntemi kullanılarak kaplandı. Dolayısıyla yapının en son konfigürasyonu Al/n-Si/p-AIS/In ve Al/n-Si/p-AIS/ITO/In şeklinde düzenlenmiş oldu. Üretilen filmlerin üzerine tavlamanın ve selenlemenin etkisini anlamak için AIS filmleri vakum ortamında $300 \text{ }^\circ\text{C}$ alttaş sıcaklığında selenleme ve ITO kaplandıktan sonra $300 \text{ }^\circ\text{C}$ ’ de yarım saat tavlama işlemleri gerçekleştirildi. Bu işlemler sonucunda tek faz AIS elde edildiği gözlemlendi.

Yapı analizleri için çekilen XRD ölçümleri Şekil 4.20’ de gösterilmiştir. XRD ölçümleri sonucunda tavlammamış örneklerin yapısında sadece Ag kristallenmelerinin olduğu gözlenmiş, başka bir fazın varlığı gözlenememiştir. Buna karşın, örnekler N_2 atmosferinde $300 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklığında tavlendiğinde, ikili Ag ve AgInSe_2 (AIS) fazların birlikte gözlenmiştir. Bu yapıda daha önceki çalışmalarımızda belirttiğimiz gibi Ag ayrışmasının bir göstergesi olarak değerlendirilebilir[34,35]. Bilindiği gibi üçlü ternary kalkoprite yapılarda anyon ve kation ayrışması yapı içerisindeki elementlerin tam üçlü yapıyı oluşturamadan farklı buhar basınçlarına sahip oldukları için yapıdan ayrışmalarına sebep olmaktadır, bu yapının özellikle

Se fakiri, Ag azalmasına ve In zengini olmasına sebep olmaktadır[36,37]. Dolayısıyla yapısal olarak bu kaçışlar azaltıldığında üçlü yapının daha verimli olacağı daha önceki çalışmalarda belirtilmiştir. Bu nedenle bu segregasyonu azaltmak ve film yapısını düzenlemek için, vakum altında 300 °C alttaş sıcaklığında ısıl buharlaştırma tekniğiyle filmler 30 dakika süreyle selenyum atmosferinde bekletilmiştir. Bu işlem sırasında filmlerin kalınlığının 100 ile 150 nm arasında arttığı gözlenmiş ve yapılan XRD analizleri (bkz. Şekil 4.20) bu işlemler sonucu ortaya çıkan film yapısının tek fazlı ve oldukça iyi bir AIS olduğunu göstermiştir.

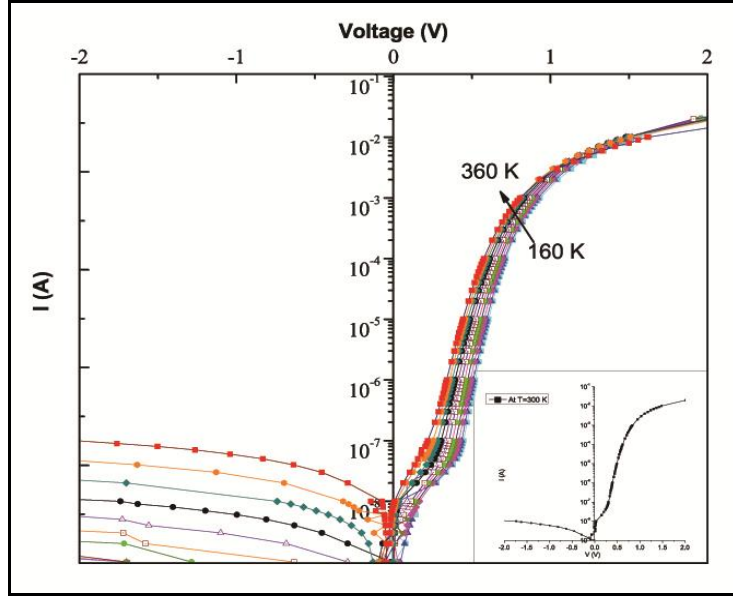


Şekil 4.20: Isıtılmamış, 300 °C sıcaklıkta tavllanmış ve aynı sıcaklıkta selenlenmiş AIS ince filmlerin XRD ölçümleri.

Al/n-Si/p-AIS/In eklemine aygıt özelliklerini incelemek için, sıcaklık bağımlı karanlık I-V ölçümleri (bkz. şekil 4.21) 160-360 K sıcaklık aralığında ölçüldü. Veri analizi yapılırken standart bilinen diyot denklemi kullanıldı. Idealite faktörünü (n), $\ln(I)$ -V grafiği çizilerek ve ileri beslem bölgesindeki doğrunun eğimi bulunarak hesaplandı. Idealite faktörü ve doyma akımı bir güneş gözesinin eklemi ve uzay yükü bölgesi hakkında çok önemli bilgiler sağlamaktadır.

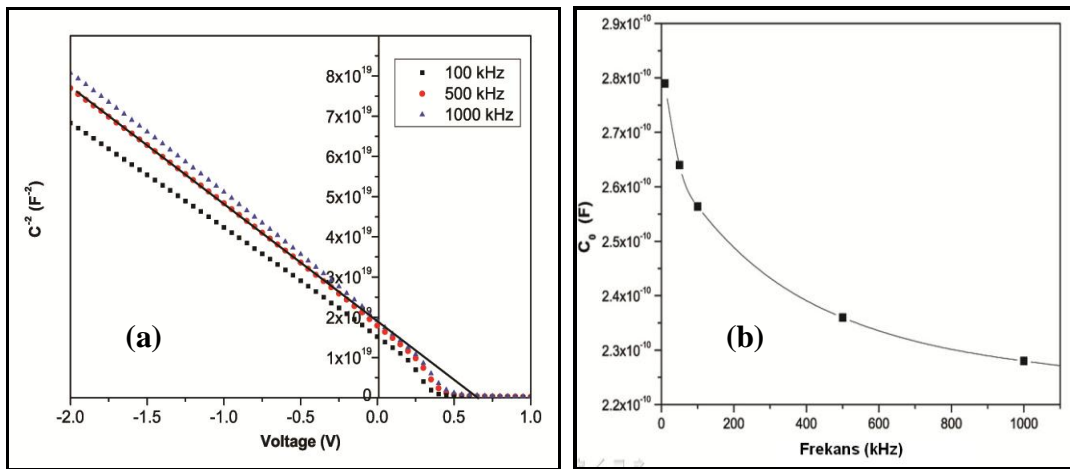
I-V ilişkisinden faydalınalarak idealite faktörünün 1-2 arasında ve oda sıcaklığında 1.5 olduğu saptandı. Bu da aslında eklem bölgesinde oluşma-tekrardan birleşme akımının yerine difüzyon akımının gerçekleştiğini ortaya koymaktadır. Seri direnç oda sıcaklığında yaklaşık $R_s = 75 \Omega$ olarak hesaplandı. Şekil 4.21’ de de çok net olarak görüleceği üzere düz beslemde I-V ilişkisi artan sıcaklıkla beraber artıyor buda seri direnç’ in artan ortam sıcaklığıyla birlikte azalan değişiminin etkisi olarak değerlendirilebilir. Ayrıca daha önce yapı çalışmalarında

gözlenen segregasyonun etkisi olarak film içerisindeki elementel oran farklılaşması, bu davranışın oluşmasının ana sebeplerinde biri olarak tanımlanabilir ve genelde film yapısındaki metalik davranışa atfedilebilir [38].



Şekil 4.21: Al/n-Si/p-AIS/In eklemine 160-360 K sıcaklık aralığındaki karanlık I-V karakteristiği.

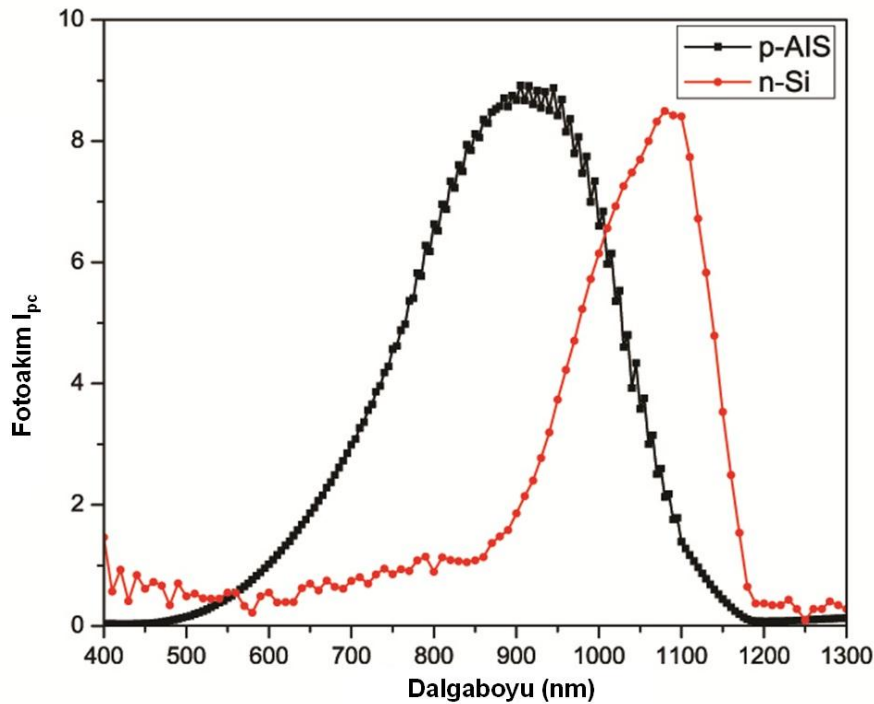
Üretilen hetero-eklem C-V-f ve G-V-f ölçümleri gerçekleştirildi ve elde edilen ölçüm sonuçları Şekil 4.22’ de gösterilmiştir.



Şekil 4.22: Al/n-Si/p-AIS/In yapısının oda sıcaklığında 100, 500 ve 1000 kHz deki (a) C-V ve (b) yüzey durum yoğunluğu N_{ss} değişimi.

Hetero eklem kapasitans değerinin artan frekansla birlikte azaldığı gözlemlendi. Ayrıca yapının metalik davranışından dolayı yüksek frekanslarda eklem negatif kapasitans etkisi gösterdiğini saptandı. Özetle, gerçekleştirilen C-V ve G-V-f ölçümleri sonucunda $V_{bi}=0.65V$, $N_d=9.79 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ve $N_{ss} = 2.1 \times 10^{12} \text{ cm}^2V^{-2}$ olarak hesaplandı.

Aygıtların güneş hücresi uygulamalarına uygunluğunu belirleyebilmek için, ışık altındaki davranışlarını tespit etmek önemlidir. Spektral foto-tepki ölçümleri oda sıcaklığında 400-1300 nm dalga boyu aralığında gerçekleştirildi ve sonuçlar Şekil 4.23’de gösterilmiştir.



Şekil 4.23: n-Si/p-AIS yapısının fotoakım-dalga boyu değişimi

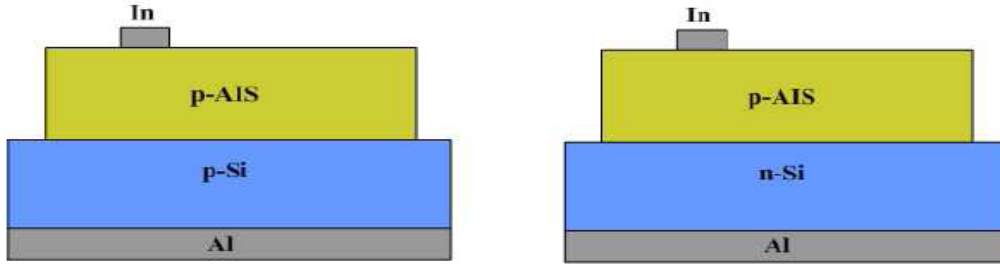
Bu ölçümler sonucunda filmin foto-hassasiyetinin kızıl ötesinde olduğu ve bant kenarlarının yaklaşık 490 ve 1190 nm dalga boyunda olduğu saptandı. 920 (1.35 eV) nm deki pike tam da solar spektrumun ideal enerji değerine denk geliyor. Ayrıca foto tepki aralığı içerisinde alttaş silisyumun etkisini gözlemek için Al/p-Si/In yapısı oluşturulup aynı ölçüm aralığında ve şartlarında verdiği değişiklik gözlenmiştir. Şekil 4.23 den gözlemlendiği gibi Al/n-Si/p-AIS/In sandviç yapısında etken olan AIS film ve ara yüzey etkisinden kaynaklanmaktadır. Dolayısıyla bu değişimin AIS filmlerin yapısal, elektrik ve optik özelliklerine bağlı olduğunu söylemek mümkündür.

Elde edilen sonuçlar AgInSe₂ ince filmlerinin saçtırmalı kaplama tekniğiyle katman-katman büyütme işlemi uygulanarak devamında vakum altında 300 °C de örnekleri selenizasyona tabi tutarak tek fazlı üçlü ternary kalgonit AgInSe₂ ince film yapısının üretilebileceğini göstermiştir. Ayrıca ısı prob tekniğiyle yapılan ölçümler, üretilen ve üretim sonrası ısı işleme tabi tutulan örneklerin p-türü iletkenliğe sahip olduğunu, optik olarak yasak enerji aralığının 1.35 eV mertebesinde, solar spektrumun ideal enerji değerine hemen hemen denk geldiğini göstermiştir. Oluşturulan n-Si/p-AIS eklemine fotovoltaiik davranışı oda sıcaklığında AM1 koşulu altında incelendi. Analizler sonucu yapının kısa devre akımı (I_{sc}) ve açık devre voltajı (V_{oc}) değerlerinin sırasıyla 27 mA ve 0.39 V olarak hesaplandı. I-V ilişkisi ışık altında incelenerek doldurma faktörü (FF) incelenerek yaklaşık değerin %28 olduğu bulundu. Tüm bu değerlerden faydalanılarak verim % 2.8 ve seri direnç yaklaşık olarak 75Ω civarında olduğu hesaplandı. Seri direnç etkisinin ve buna sebep olan arayüzey yapı kusurları, yapı içeriğindeki segregasyonun azaltılarak daha da iyileştirebileceğini göstermektedir.

4.3.1 AgInSe₂ (AIS) İnce Filmlerin RF/DC Saçtırma Yöntemiyle Katman-Katman Üretilmesi ve Analizleri

Bu çalışmada, AgInSe₂ (AIS) ince filmler Si altlık üzerine RF/DC saçtırma yöntemi kullanılarak direnci düşük (1-10 Ω.cm) Si yongalar üzerine 150 °C altta sıcaklığında Al/p-Si/p-AIS/In ve Al/n-Si/p-AIS/In yapılarında hetero-eklemler oluşturuldu. AIS filmleri oluşturmak için 11 kat InSe ve 10 kat sıralı Ag film katmanları periyodik olarak, sırasıyla RF ve DC saçtırma kullanılarak üst üste yığılarak kaplandı. Kaplama yaklaşık olarak 5×10^{-3} Torr Ar gaz basıncı altında gerçekleştirildi. Elde edilen filmlerin kalınlıkları Dektak ile ölçüldü ve yaklaşık olarak 1.7 µm civarında olduğu saptandı. Filmler kaplandıktan sonra selenyum ortamında 300 °C'de tavlama işlemi gerçekleştirildi. Silisyum yongaların arka yüzü üretim öncesi Al ile kaplanarak yapının arka yüzle ohmik kontak oluşturulması sağlandı. Si/AIS hetero-eklemin ön yüzü üretim sonrası ohmik kontak için ısısal buharlaştırma yöntemiyle In kaplanarak gerçekleştirildi. Bu hetero-yapının ön yüz kontaktları, hem 1 mm çapındaki noktasal kontaktlar ve alanı 1 cm² olan ızgara kontak geometrisindeydi. In kontaktları kaplandıktan sonra film yüzeyi ile kontaktlar arasındaki ara-yüzey problemlerini önlemek için azot ortamında 100 °C'de yaklaşık 30 dakika tavlama işlemi gerçekleştirildi. X-ışın kırınımı (XRD), Hall etkisi ve sıcak-uç ölçümleri sonucu üretilen filmlerin iletkenlik tiplerinin p-tipi ve tek faz AgInSe₂ olduğu saptandı.

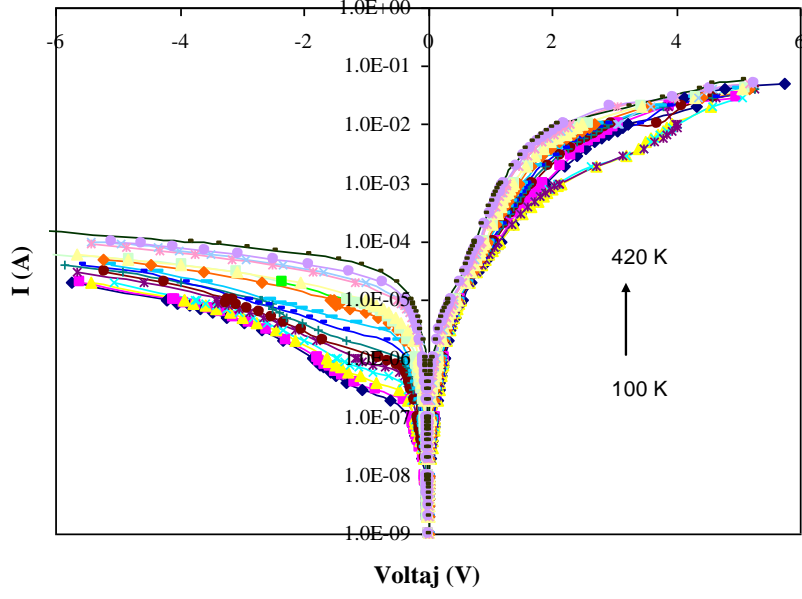
Daha önceki bölümlerde belirtildiği üzere oluşturulan Al/p-Si/p-AIS/In ve Al/n-Si/p-AIS/In eklemlerinin arka ve ön omik kontaktları sırasıyla Al ve In kaplanarak oluşturuldu. Oluşturulan hetero-eklemin yapısı Şekil 4.24' te gösterilmiştir.



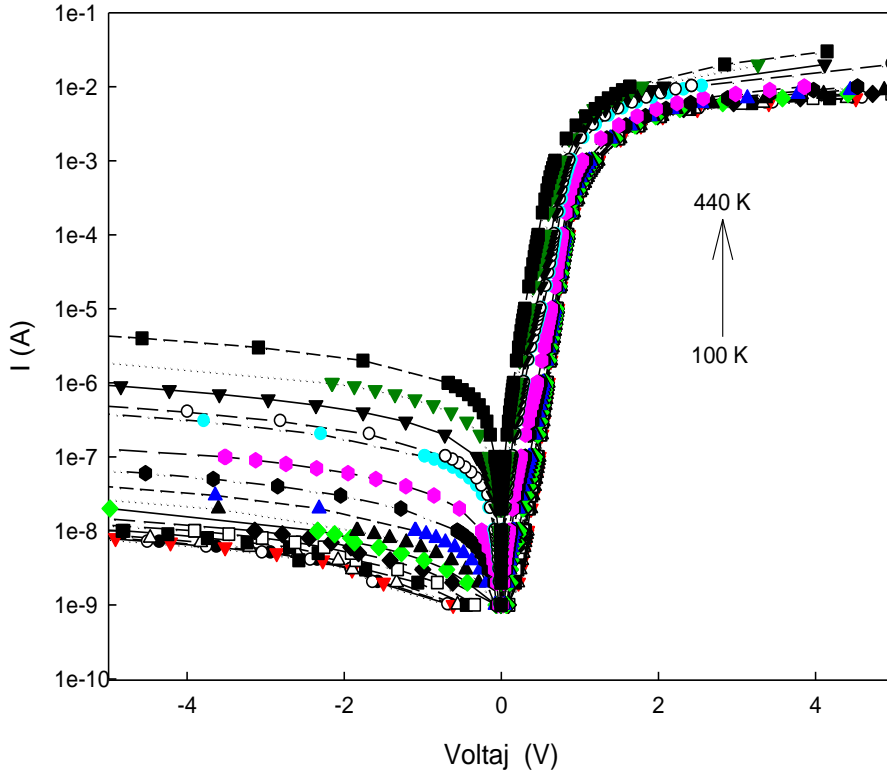
Şekil 4.24: Al/p-Si/p-AIS/In ve Al/n-Si/p-AIS/In aygıtlarının şematik yapısı

Şekilde gösterilen bu yapılarda yük taşınım mekanizmalarının belirlenmesi adına karanlıkta akım- voltaj karakteristikleri 100-400 K sıcaklık aralığında ölçüldü. Diyot ideallik çarpanı (n) çok önemli bir parametre olup doğru besleme gerilim-akım verilerinden çizilen $\ln(I)$ -V eğrisinin ortaya çıkan doğrusal bölgenin eğiminden faydalanılarak hesaplanır. I_0 ve n oluşturulan eklemin ve bunun sonucu olarak ortaya çıkan uzay yükü bölgesinin özellikleri hakkında oldukça önemli bilgiler sağlamaktadır. Dolayısıyla, I_0 parametresinin sıcaklığa bağlı değişimi ve diyod idealite çarpanının aldığı değer taşıyıcı geçiş mekanizmasını anlamamıza olanak sağlar.

Şekil 4.25 ve 4.26' da sırasıyla Al/p-Si/p-AIS/In ve Al/n-Si/p-AIS/In aygıtların 100-420 K sıcaklık aralığındaki karanlıkta ölçülmüş ve semi-logaritmik skalada çizilmiş I-V karakteristiklerini göstermektedir. Doğrusal bölgenin eğiminden ve uzantının akım eksenini kestiği noktadan faydalanılarak sırasıyla idealite faktörü ve I_0 değerleri hesaplandı. Farklı sıcaklıklar için hesaplanan J_0 ve n değerleri her iki yapı için sırasıyla Tablo 4.4 ve 4.5' te özetlenmiştir. Şekil 4.25' den çok net bir şekilde anlaşılacağı üzere, Al/n-Si/p-AIS/In eklemleri çok iyi bir diyod davranışı göstermektedir ve yaklaşık olarak oda sıcaklığında 1 V değerinde 5 mertebe değişime sahiptir. Bu değer Al/p-Si/p-AIS/In yapısı için 3 mertebesindedir. Dolayısıyla, Al/p-Si/p-AIS/In yapısı şekil 4.25' te ki I-V karakteristiğinden de anlaşılacağı üzere p^+ -Si/p-AIS eklemleri gibi davranmıştır.



Şekil 4.25: Tipik Al/p-Si/p-AIS/In eklemının 100-420 K sıcaklık aralığında akım-voltaj değışimi.



Şekil 4.26: Tipik Al/n-Si/p-AIS/In eklemının 100-440 K sıcaklık aralığında akım-voltaj karakteristiği.

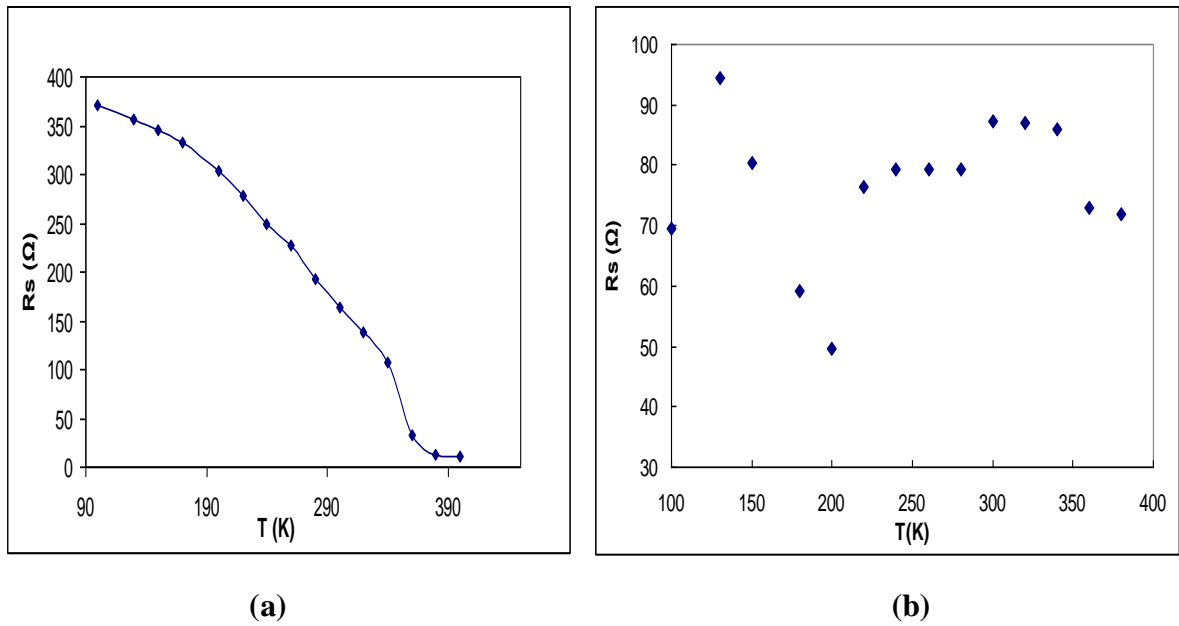
Tablo 4.4: Al/p-Si/p-AIS/In ekleminin sıcaklık bağımlı akım-voltaj ölçümlerinden elde edilen aygıt parametreleri.

T(K)	J_0 (A cm ⁻²)	n	R_s (Ω)
100	6.06E-07	5.44	69.45
130	7.21E-07	4.46	94.54
150	1.51E-06	4.4	80.25
180	1.51E-06	3.68	59.16
200	2.10E-06	3.6	49.72
220	2.20E-06	3.29	76.33
240	2.10E-06	2.88	79.33
260	2.81E-06	2.77	79.3
280	3.82E-06	2.69	79.3
300	5.30E-06	2.61	87.4
320	6.10E-06	2.49	87
340	8.04E-06	2.25	86
360	1.37E-05	1.9	73
380	1.52E-05	1.71	72

Tablo 4.5: Al/n-Si/p-AIS/In ekleminin sıcaklık bağımlı akım-voltaj ölçümlerinden elde edilen aygıt parametreleri.

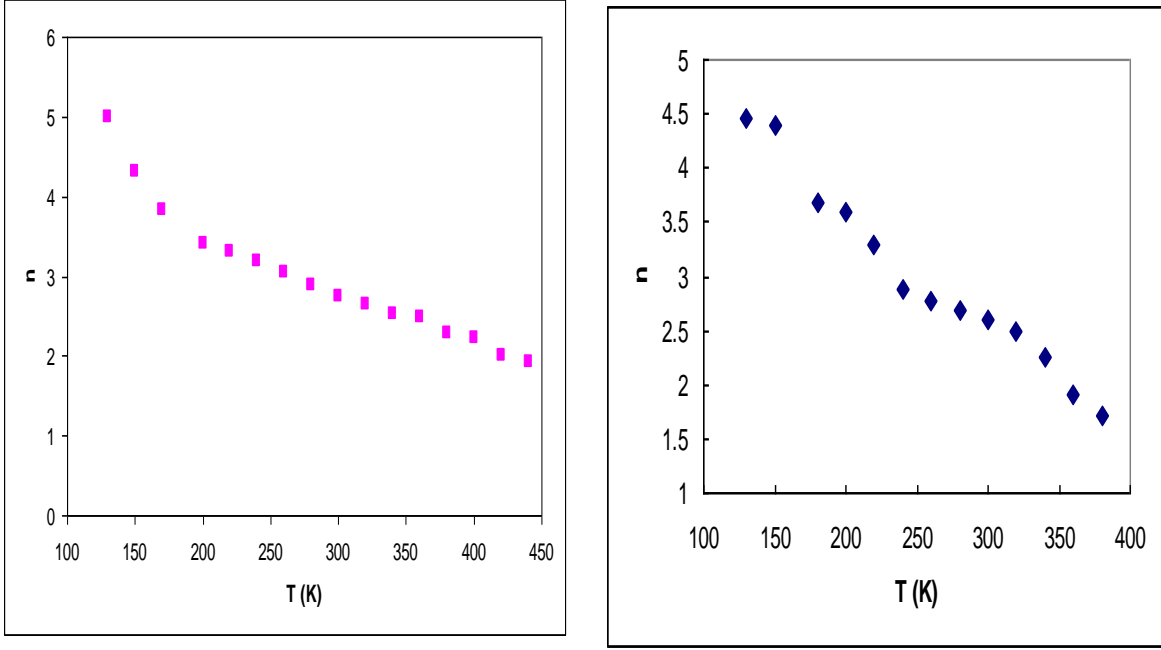
T(K)	J_0 (A cm ⁻²)	n	R_s (Ω)
100	7.71E-09	7.13	370
130	4.87E-09	5	357
150	2.36E-09	4.32	345
170	2.78E-09	3.84	333
200	5.12E-09	3.41	303
220	1.17E-08	3.32	278
240	2.23E-08	3.2	250
260	3.72E-08	3.05	227
280	5.43E-08	2.89	192
300	7.99E-08	2.75	164
320	1.37E-07	2.64	139
340	2.39E-07	2.53	108
360	1.18E-06	2.49	33
380	1.21E-06	2.29	13
400	2.89E-06	2.23	11
420	5.53E-06	2	9

Şekil 4.25 ve 4.26' dan açıkça görüldüğü üzere I-V karakteristiği yüksek voltaj değerlerindeki değişimi üstel davranıştan sapıyor. Bu genellikle seri direnç (R_s) etkisine bağlıdır. Dolayısıyla seri direnç doğru beslemdeki I-V eğrisinin yüksek voltaj değerlerindeki, dogrusal bağımlılıktan sapma oranının ($\Delta V/I$) eğiminden faydalanılarak hesaplandı ve her iki yapı için hesaplanan farklı sıcaklıklardaki değerler Al/p-Si/p-AIS/In ve Al/n-Si/p-AIS/In aygıtları için sırasıyla Tablo 4.4 ve 4.5' te listelenmiştir. Ayrıca, bu yapılar için hesaplanan diyod idealite degerleride bu tablolarda verilmiştir. Hesaplanan değerlerden de açıkça anlaşılacağı üzere Al/n-Si/p-AIS/In eklemnin seri direnç değeri sıcaklık artışı ile beraber sistematik olarak azalıyor (Şekil 4.27a).



Şekil 4.27: a) Al/n-Si/p-AIS/In ve **b)** Al/p-Si/p-AIS/In eklemlerin sıcaklık bağımlı seri direnç (R_s) değişimi.

Öte yandan Al/p-Si/p-AIS/In eklemi için çok daha farklı bir davranış gözlemlendi. Şekil 4.27b' den de açıkça görüleceği üzere seri direnç sıcaklıkla değişimi farklı sıcaklık değerlerinde farklı davranışlar sergilemektedir. Diğer bir deyişle, 100-200 K aralığında sıcaklık artışı ile beraber seri direnç azalırken, 250-300 K arasına hemem hemen sabit ve 320-400 K aralığında yine sistematik olarak azalma yönünde bir değişim sergilemektedir. Seri direncin sıcaklıkla beraber azalmasının muhtemel nedeni düşük sıcaklık değerlerinde serbest taşıyıcı konsantrasyonunun az olmasıdır. Denklem (3) yardımıyla hesaplanan diyod idealite çarpanının sıcaklıkla beraber değişimi Al/n-Si/p-AIS/In ve Al/p-Si/p-AIS/In yapıları için sırasıyla Şekil 4.28 a ve b'de verilmiştir.

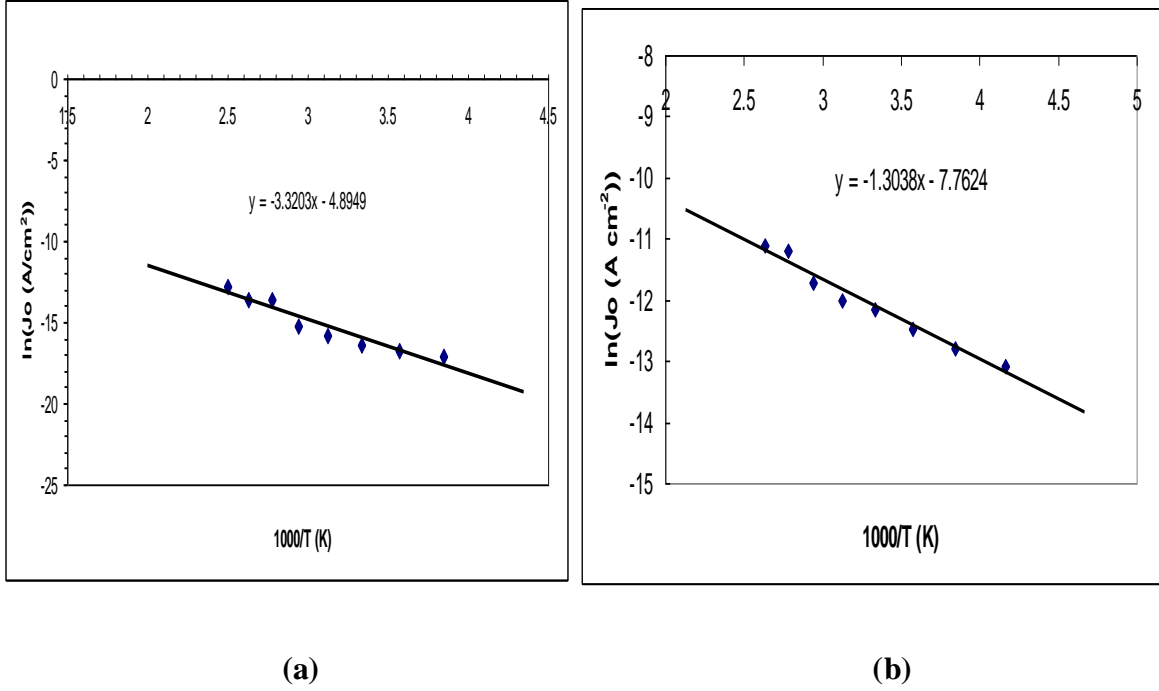


Şekil 4.28: (a) Al/n-Si/p-AIS/In ve (b)Al/p-Si/p-AIS/In eklemin sıcaklık bağımlı diyod idealite faktörünün (n) değişimi.

Her iki yapıda da beklendiği gibi n değeri sıcaklıkla beraber azalıyor ve bütün sıcaklık değerleri için bu değer $n > 1$ olduğu açıkça görülüyor. Genellikle sıcaklık artışıyla beraber gözlemlenen n değerindeki azalış, ara yüzey durum yoğunluğu dağılımı ve quantum mekaniksel tünelleme gibi nedenlerle açıklanır. Ayrıca, $n=1$ durumu transport mekanizmasının termo-iyonik olduğunu gösterirken, $n > 1$ durumları için baskın mekanizmaların tünelleme yada üretim-tüketim (recombination) olduğuna işaret eder. Her iki aygıtta gözlemlenen $n > 1$ durumu mevcut yapılarda tünelle ile beraber üretim-tüketim akımların baskın olduğu yönde ihtimaller olduğunu gösteriyor. Sıcaklık yardımcı tünelleme iletkenlik mekanizmalarını belirlemek için $\ln(J_0) - T^{-1}$ değişimi Al/n-Si/p-AIS/In ve Al/p-Si/p-AIS/In yapıları için sırasıyla Şekil 4.29a ve 4.29b’de verilmiştir. Bu mekanizma için gerekli olan aktivasyon enerji (ΔE) denklem (2) yardımıyla ve şekillerden elde edilen doğrusal çizginin eğiminden yararlanılarak hesaplandı. Bu değer Al/n-Si/p-AIS/In ve Al/p-Si/p-AIS/In yapıları için sırasıyla 0.41 ve 0.11 eV olarak hesaplandı. Ayrıca hesaplanan bu değerlerden faydalanılarak ve $V_b = (n * \Delta E) / q$ denklemi yardımıyla yerleşik-potansiyel (built-in potential) değerleri, oda sıcaklığında Al/n-Si/p-AIS/In ve Al/p-Si/p-AIS/In eklemleri için sırasıyla 1.1 V ve 0.3 V olarak hesaplandı.

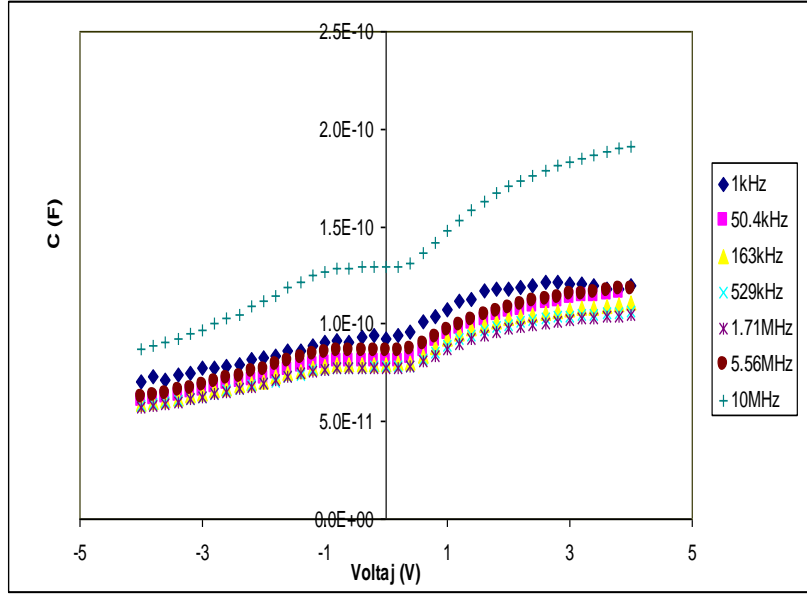
Çalışmamızın bir bölümünde de aygıtların karanlıkta ve oda sıcaklığında frekans bağımlı kapasitans-voltaj (C-V-f) ve kondüktans-voltaj (G-V-f) ölçümleri yer alıyor. Al/n-

Si/p-AIS/In ve Al/p-Si/p-AIS/In eklemeleri için elde edilen bu ilişki sırasıyla Şekil 4.30 ve 4.31' de yansıtılmıştır.

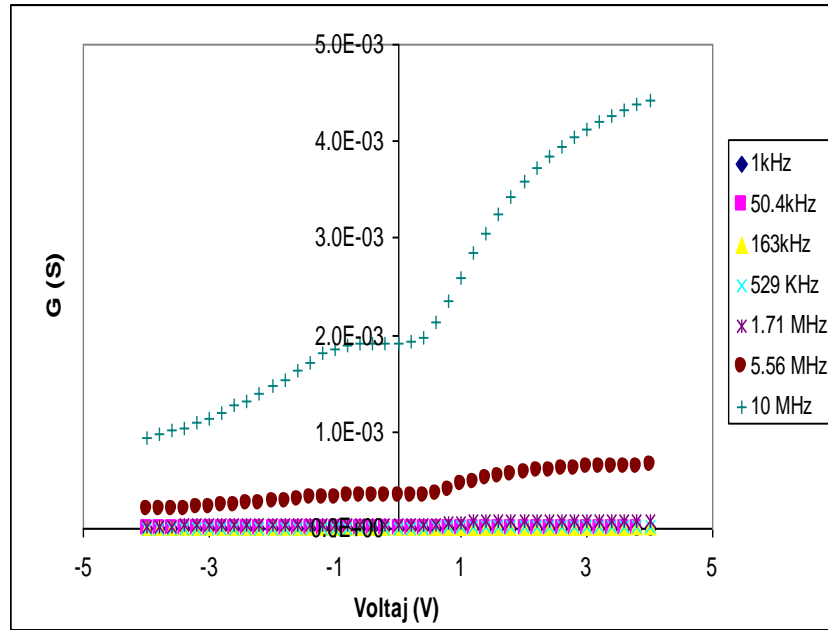


Şekil 4.29: $\ln(J_o)-T^{-1}$ değişimi (a) Al/n-Si/p-AIS/In eklemi için (b) Al/p-Si/p-AIS/In eklemi için.

C-V-f ve G-V-f ölçümlerinde amaç aygıtın eklem özellikleri hakkında olabildiğince detaylı bilgi sahibi olunmasıdır. Şekil 4.30 ve 4.31' den açıkça görülebileceği gibi eklem kapasitansı ve kondüktansı frekans artışı ile beraber artıyor ve zıt ve düz besleme bölgelerinde hemem hemen aynı davranışı sergilemektedir. Frekansla beraber kapasitans ve kondüktansta gözlemlenen değişim muhtemelen eklem ara yüzeyinde bulunan ara-yüz yüklerin farklı frekanslarda farklı tepkiler vermesine yada seri direnç etkisine bağlanabilir. Ayrıca grafiklerden de açıkça görüldüğü gibi doğru besleme bölgesinde kapasitans voltaj artışıyla beraber artıyor. Bu durum kararlı birikme durumuna geçene kadar devam ediyor. Taşıyıcı konsantrasyonu ve yerleşik-potansiyeli bulmak için Al/n-Si/p-AIS/In eklemi için Şekil 4.33' de gösterildiği gibi $C^{-2}-V$ ilişkisinden yararlanıldı.

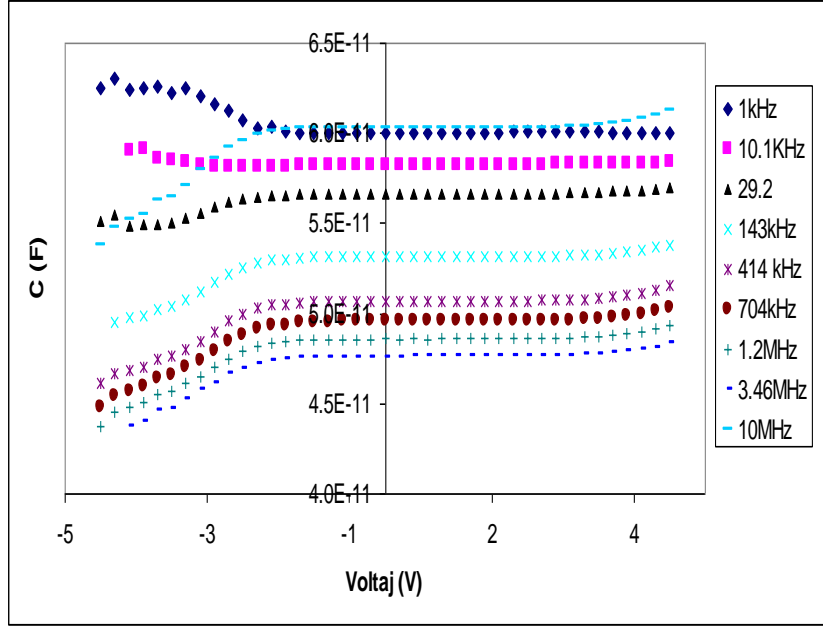


(a)

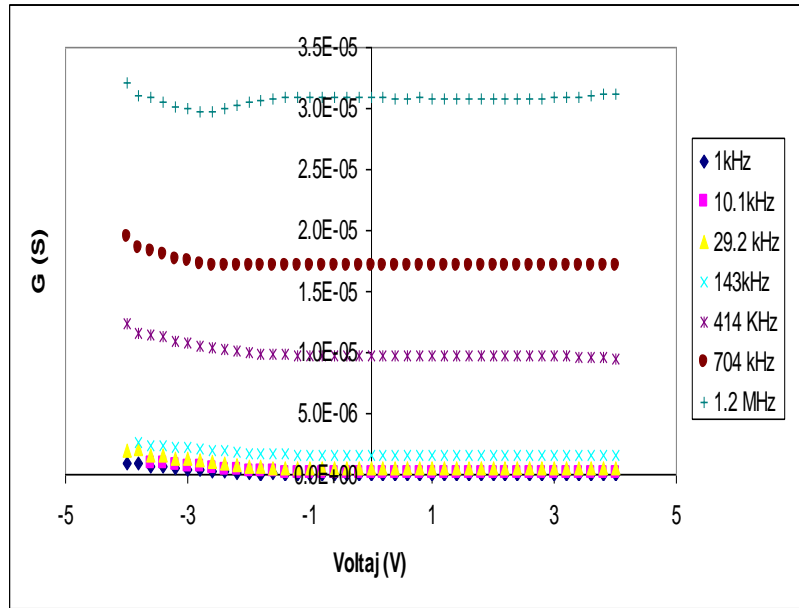


(b)

Şekil 4.30: Al/n-Si/p-AIS/In eklemi için farklı frekanslardaki (a) C- V ve (b) G- V değişimi.

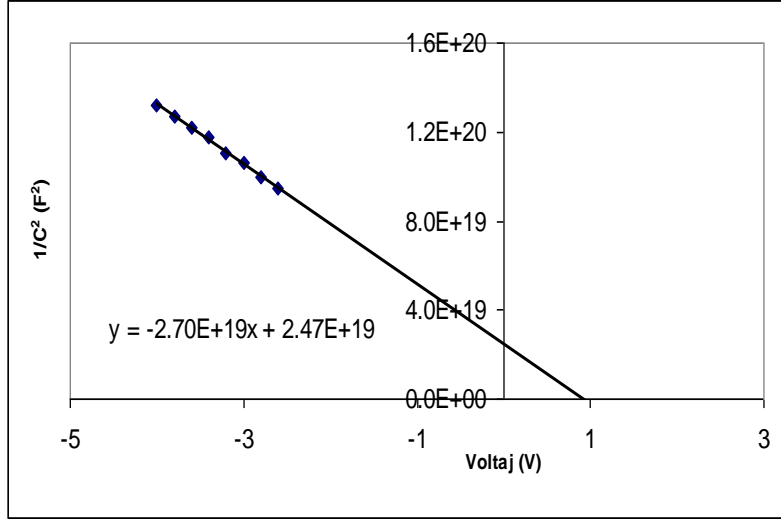


(a)



(b)

Şekil 4.31: Al/p-Si/p-AIS/In eklemi için farklı frekanslardaki (a) C- V ve (b) G- V değişimi.



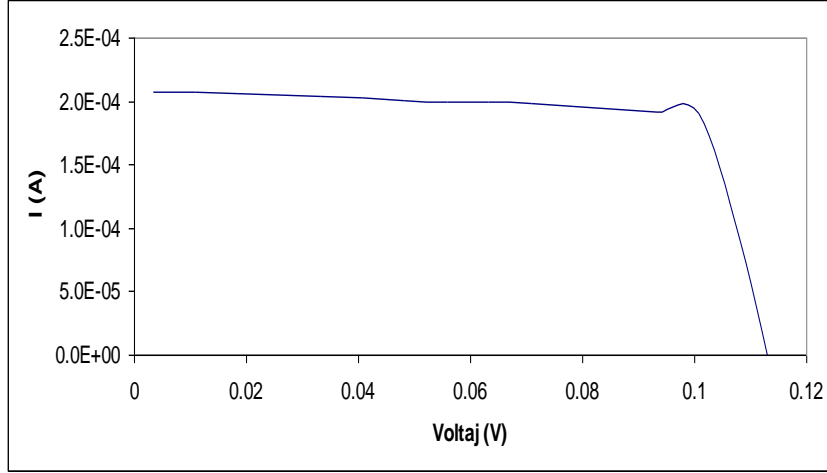
Şekil 4.32: Al/n-Si/p-AIS/In eklemi için 10 MHz frekansındaki C^{-2} -V değişimi.

Şekil 4.32’ den de görüldüğü üzere Al/n-Si/p-AIS/In aygıtı için 10 MHz de yerleşik-potansiyel(engel yüksekliği) yaklaşık olarak 0.91 V olarak saptandı. Yüksek değerler verdiği için ve dolayısıyla sağlıklı sonuçlar vermeyeceğinden dolayı aynı ilişkiyi Al/p-Si/p-AIS/In eklemi için gerçekleştirmedik. Al/n-Si/p-AIS/In aygıtı için bu ilişkinin ortaya koyduğu linear düz çizginin eğimi hesaplanarak taşıyıcı yoğunluğu (N_a) saptandı. AgInSe₂ için hesaplamalarda $\epsilon=12.8\epsilon_0$ değeri kullanıldı [34] ve taşıyıcı yoğunluğu $N_a=4.13 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ olarak hesaplandı. C^{-2} -V ilişkisinden hesaplanan yerleşik potansiyel I-V ilişkisinden elde edilen değerden yaklaşık 0.2 V daha düşüktür.

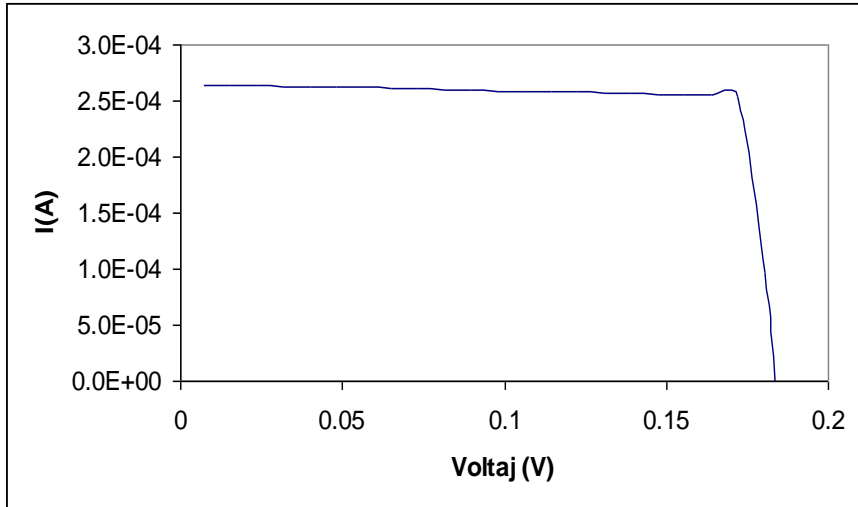
Bu sonuçlardan da anlaşılacağı üzere, seri direnç frekans artışı ile beraber azalıyor. Daha düşük frekanslarda ara yüzey durumları a.c. sinyali takip edebiliyor ve frekansa bağlı olarak ekstra bir kapasitansa neden oluyor. Bu durumda, ara yüzey durum kapasitansı toplam kapasitansa olan katkısı çok küçük olacağı için ihmal edilebilecek duruma geliyor. Ayrıca, C-V ölçüm analizinden ara-yüz değerleri de (N_{ss}) kabaca hesaplandı. Yukarıda da belirtildiği üzere yüksek frekanslarda ara-yüz yükleri sinyale tepki vermeyeceği için bu frekanslarda toplam kapasitans genellikle yaklaşık olarak uzay-yükü kapasitansına eşit olarak alınır. Düşük frekanslarda ise kapasitans değeri arayüz durumlarından dolayı daha büyüktür. Ara yüz değerleri $N_{ss}=C_{ss}/qA$ denklemi kullanılarak 1.4 Volt için Al/n-Si/p-AIS/In ve Al/p-Si/p-AIS/In eklemleri için sırasıyla 2.8×10^8 ve $4.4 \times 10^7 \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ olarak hesaplandı.

Al/n-Si/p-AIS/In ve Al/p-Si/p-AIS/In aygıtların fotovoltmik davranışları güneş benzetimli ışık altında AM1 şartlarında (100 mWcm^{-2}) oda sıcaklığında test edildi. Bu iki yapı

için ışık altında elde edilen I-V ilişkisi Şekil 4.33 ve 4.34’ de verilmiştir. Al/n-Si/p-AIS/In aygıtı için kısa devre akımı (J_{sc}), açık devre voltajı (V_{oc}), seri ve şönt (shunt) değerleri sırasıyla 10.4 mAcm^{-2} , 0.11 V , 56 ve 8978Ω iken bu değerler Al/p-Si/p-AIS/In aygıtı için sırasıyla 13.2 mAcm^{-2} , 0.18 V , 55 ve 21293Ω olarak hesaplandı.

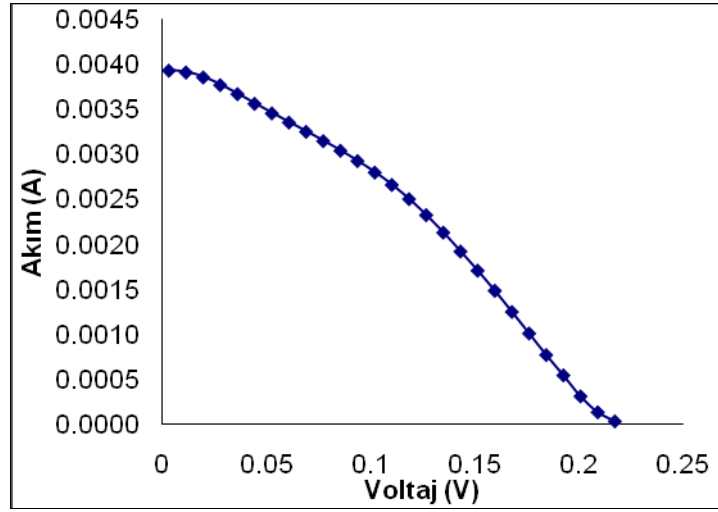


Şekil 4.33: Al/n-Si/p-AIS/In aygıtın AM1 şartlarında akım-voltaj karakteristiği.



Şekil 4.34: Al/p-Si/p-AIS/In aygıtın AM1 şartlarında akım-voltaj karakteristiği.

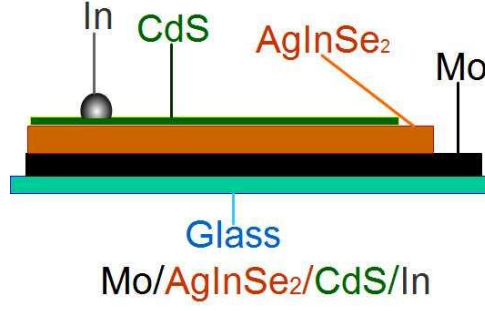
Işık altında ölçülen I-V değerlerinden faydalanılarak Al/n-Si/p-AIS/In için doldurma çarpanı ve verim sırasıyla 68.91 ve 1.34% bulunurken Al/n-Si/p-AIS/In için sırasıyla 79.04 ve 2.21% olarak hesaplandı. Yaklaşık bir verim hesaplayabilmek için elektriksel karakterizasyonda kullandığımız dairesel üst kontaklardan ölçüm yapıldı. Kontak alanı yaklaşık olarak $7.85 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$ hesaplandı. Birkaç dairesel üst kontakın seri bağlanmasıyla yapılan ışık altındaki akım-voltaj ölçümleri Şekil 4.35’ de verilmiştir.



Şekil 4.35: Al/n-Si/p-AIS/In aygıtların oda sıcaklığında ve ışık altındaki seri bağlanmış dairesel kontaklar için akım-voltaj grafiği.

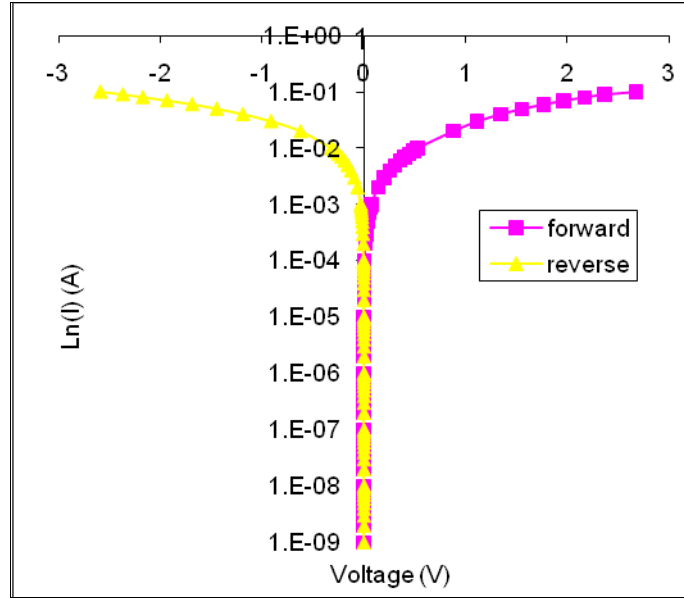
Yapılan analizlerde kısa-devre akım ve açık-devre gerilim ölçümleri sırasıyla $I_{sc}=3.94 \times 10^{-3}$ A ve $V_{oc}=0.22$ V olarak ölçülmüştür ki bu sonuçlar, önceki çalışmalarımızda ürettiğimiz aygıtlardan elde ettiğimiz değerlerin üzerindedir. Doldurma faktörü de bir önceki çalışmamızdaki değer üzerine çıkıp $FF= 34\%$ değerine ulaşmıştır. Aygıt alanı olarak 0.08 cm^{-2} gibi bir değer kullandığımızda fotoelektrik verimlilik $\eta \geq 4\%$ üzerine çıkmaktadır.

Saçtırma yöntemiyle elde ettiğimiz ince filmlerin, yapısal olarak tek fazda olması, istediğimiz yasak bant aralığında olması (1.35 eV ile güneş hücreleri için en uygun değerdir.) ve silisyum üzerinde iyi diyot karakteristiği göstermesi üzerine asıl amaçlarımızdan birisi olan AIS/CdS aygıtlarını oluşturmak için yeni üretimler çalışıldı. Bu amaçla cam üzerine saçtırma yöntemi ile molibden metali $1.5 \mu\text{m}$ kalınlığında kaplandı. Üzerine yine saçtırma yöntemiyle InSe ve Ag katmanlı olarak (10'ar katman şeklinde) $1.2 \mu\text{m}$ kalınlığında büyütüldü ve selenizasyon işlemi ile Mo/AgInSe₂ yapısı oluşturuldu. Daha sonra bu yapı üzerine pencere katmanı olarak 50-100 ve 200nm kalınlıklarda CdS ince filmleri saçtırma yöntemiyle üretildi. Üst kontak olarak yine indiyum ısı buharlaştırma yöntemiyle üretildi ve Şekil 4.36' da görülen Mo/AgInSe₂/CdS/In hetero yapısı oluşturuldu.



Şekil 4.36: Mo/AgInSe₂/CdS/In aygıt yapılarının şematik gösterimi.

Aygıt karakteristiğini belirlemek için yaptığımız ölçümlerde yapının herhangi bir doğrultma yapmadığı gözlemlendi. Bu aygıtların karanlıkta akım-voltaj ölçümleri Şekil 4.37’ de gösterilmiştir. Grafikten de anlaşılacağı üzere aygıt diyot özelliği göstermeyip ohmik davranmış ve çok düşük direnç göstermiştir. Yapılan incelemeler sonucunda ince film katmanlarının yüzeylerinde delikler tespit edilmiş ve indiyum üst kontakın bu delikler vasıtasıyla arka kontaktaki molibdene kadar ulaştığı görülmüştür.



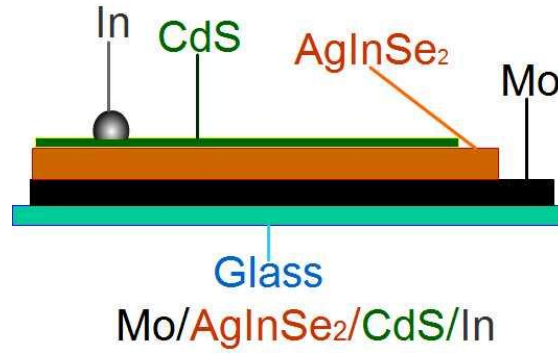
Şekil 4.37: Mo/p-AIS/n-CdS/In aygıtı için karanlıkta ve oda sıcaklığında yarı-logaritmik akım-voltaj grafiği.

Saçtırma yöntemiyle üretilen, gerek AgInSe₂ gerekse CdS ince filmleri, yapısal olarak güneş hücresi uygulamaları için çok uygun olsa da, iki katmanın üst üste aynı saçtırma yöntemiyle büyütülmesi, gelen yüksek momentuma sahip parçacıkların alttaki yapıyı deforme etmesine neden olmuş ve istenilen hetero-elem oluşturulamamıştır. Üst kısımdaki CdS

pencere katmanının farklı bir büyütme yöntemiyle oluşturulması veya iki film arasına destek olacak başka bir ince film katmanının üretilmesi bu problemi ortadan kaldıracaktır.

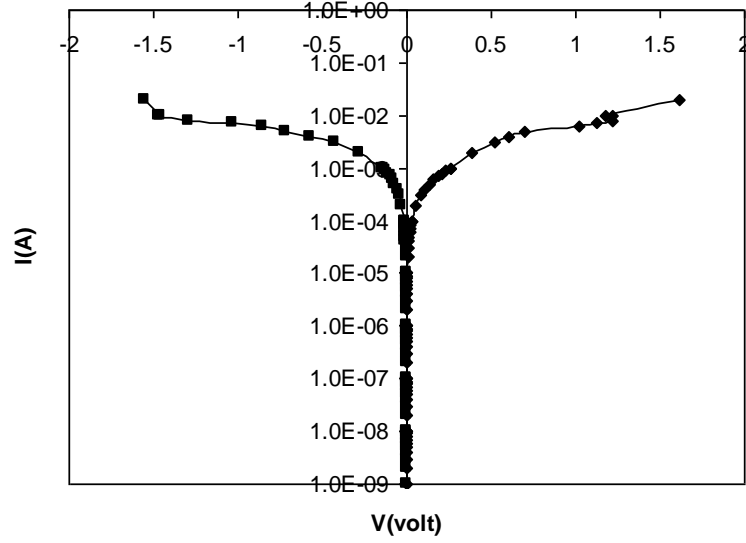
4.3.2 AgInSe₂ İnce Filmlerin Ortak-Saçtırma Yöntemiyle Üretilmesi ve Aygıt Özelliklerinin İncelenmesi

Daha önceki bölümlerde belirtildiği gibi, bu çalışmada AIS ince filmler ortak-saçtırma yöntemi ile InSe ve Ag hedeflerden aynı anda saçtırılarak büyütülmüştür. Aygıtlar üretilirken alt-taş sıcaklıkları oda sıcaklığında tutulmuştur. Molibden kaplanmış cam alt-taşlar üzerine InSe ve Ag hedefler, AgInSe₂ sitokiyometrisini oluşturacak şekilde eş zamanlı olarak farklı güçlerde saçtırılmış 1.2 µm kalınlıklı amorf AIS ince filmler oluşturulmuş ve üretilen bu filmler selenyum ortamında 350 °C sıcaklıkta tavlansak istenilen formda ve 2 µm kalınlıkla tek fazlı AgInSe₂ ince filmler elde edilmiştir. Yine saçtırma yöntemiyle, CdS ince filmleri 170 nm kalınlıkta bu yapı üzerine üretilip, üstüne ısıl buharlaştırma yöntemi kullanılarak indiyum metalik nokta kontaklar alınmış ve Mo/p-AIS/n-CdS/In eklemi oluşturulmuştur (bkz. Şekil 4.38).



Şekil 4.38: Mo/AgInSe₂/CdS/In aygıt yapısının şematik gösterimi.

Üretilen aygıtların diyot karakteristiğini belirlemek için karanlıkta ve oda sıcaklığında akım-voltaj ölçümleri yapılmış ve Şekil 4.39' da gösterilmiştir. Grafikten anlaşılacağı üzere aygıt yine ohmik davranış göstermiştir. Düşük dirençli bu ohmik davranışın sebebi araştırıldığında yine bir önceki aygıtlarda karşılaşılan türden delikler nedeniyle indiyum üst kontakın alttaki molibden katmanına kadar ulaştığı tespit edilmiştir.



Şekil 4.39: Ortak-saçtırma yöntemiyle üretilmiş Mo/p-AIS/n-CdS/In aygıtları için karanlıkta ve oda sıcaklığında yarı-logaritmik akım-voltaj grafiği.

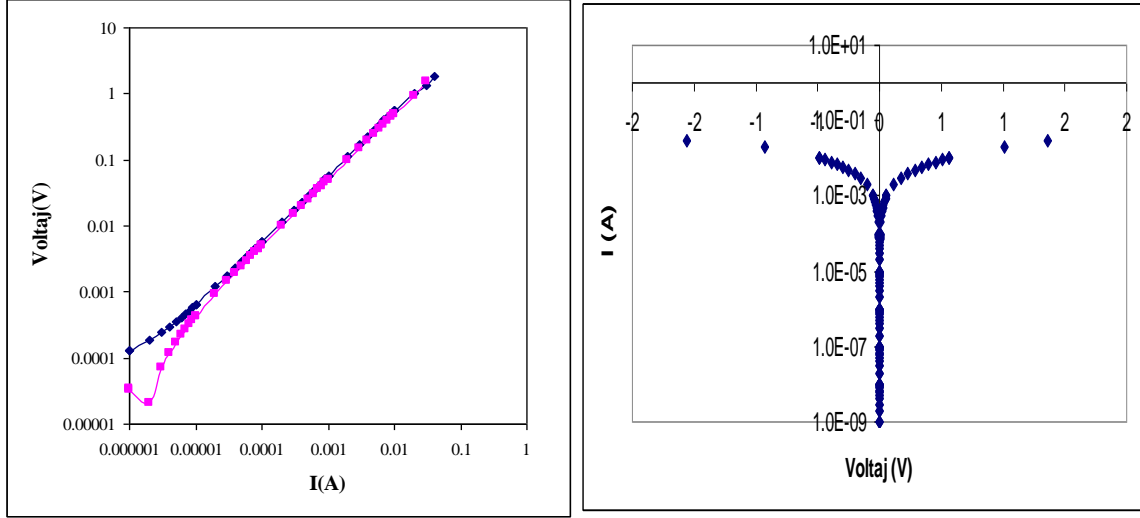
Sonuçta katmanlı saçtırmayla ve ortak-saçtırmayla üretimde, saçtırma yönteminin etkisiyle alt katmanlardaki ince filmlerde deformasyon nedeniyle kısa devre oluştuğu gözlenmiştir. Katmanlardan birinin farklı büyütme tekniğiyle üretilmesiyle, hedeflere uygulanan güç miktarlarının azaltılmasıyla veya katmanlar arasında destek oluşturacak farklı ince filmler üretilerek problemin ortadan kaldırılabileceği düşünülmektedir.

4.4. Üretilen Farklı Aygıt Yapılarının I-V Karakteristikleri

4.4.1. ITO/p-AIS/n-AGS/In Eklemleri

ITO kaplı cam alttaşlar üzerine, üretim aşamaları önceden detaylı olarak açıklanan Ag ve InSe hedeflerle saçtırmalı kaplama yöntemiyle katman-katman üretilen ve ısıl işleme birlikte selenizasyon işlemi uygulanarak son kalınlığı 1.7 μm olan tek faz p-AgInSe₂ soğurucu katman kaplandı. Bu katmanın üzerine de yukarıda üretim aşaması detaylı olarak anlatılan 700 nm civarında n-AgGaSe₂ kaplandı. Üst omik kontak için 1 mm çapında ısıl buharlaştırma yöntemiyle In kaplandı. Kaplanan, In kontakların alt katmana difüzyonunu kolaylaştırmak için kontaklar N₂ gaz akışı altında 100 °C de 30 dakika ısıtıldı. Daha sonra aşağıdaki grafikte (bkz. Şekil 4.40) gözlemlendiği gibi oda sıcaklığında karanlık akım-voltaj

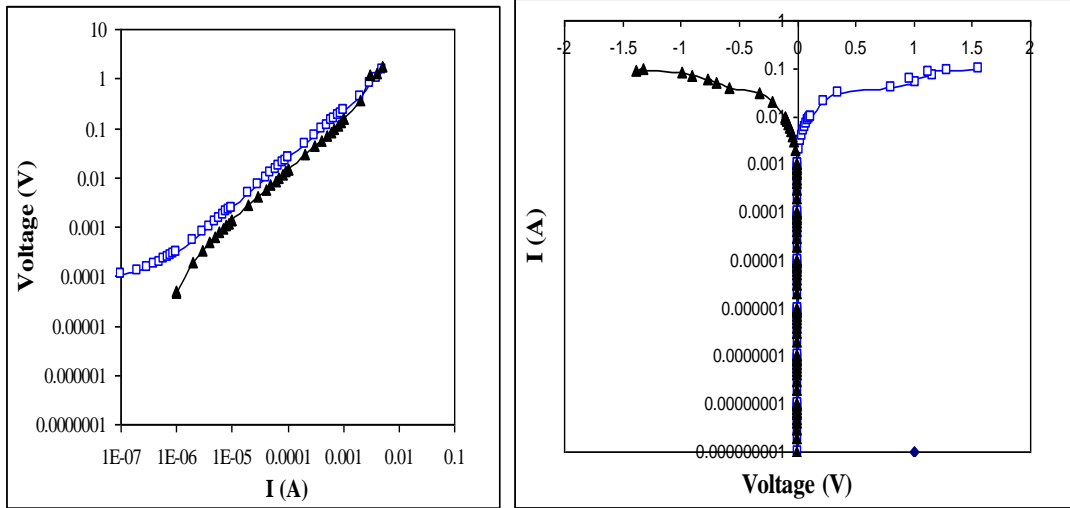
karakteristiğini ölçüldü. Şekilden de anlaşıldığı gibi bu aygıt yapısının dogrusal (ohmik) akım-voltaj karakteristiği gösterdiği tespit edildi.



Şekil 4.40: Oda sıcaklığında Cam /ITO/p-AIS/n-AGS/In melez eklem yapısının karanlıkta logaritmik (V-I) ve yarı-logaritmik I-V karakteristiği.

4.4.2. Cam/Mo/p-AIS/n-AGS/In Eklemleri

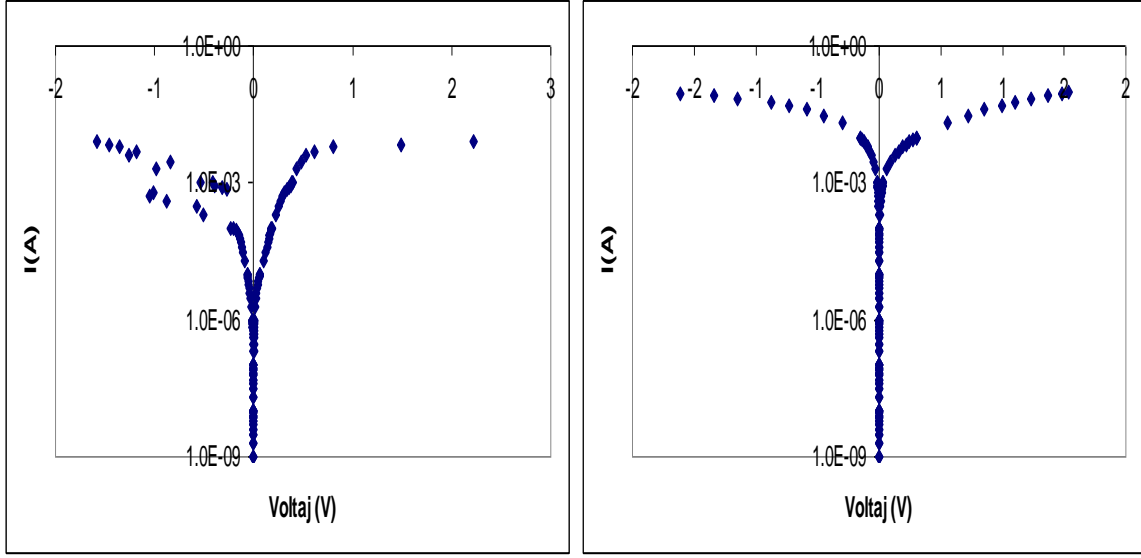
Cam/Mo/p-AIS/n-AGS/In eklem yapısında yukarıda belirtilen aygıttan farklı olarak bu kez kalınlığı yaklaşık 2 μm olan ve DC magnetronlu saçırma yöntemiyle kaplanan Mo alt kontak üzerine fabrikasyonu yapıldı. Şekil 4.41' deki I-V karakteristiğinden anlaşılacağı üzere aygıt omik davranış göstermektedir. Bu karakteristiği göstermek için yarı-logaritmik olarak I-V grafiği çizilmiştir. Ayrıca, $\log(V)$ - $\log(I)$ grafiğinden de anlaşılacağı gibi omik voltaj-akım bağımlılığı elde edilecektir. Dolayısıyla $\log(I)$ yada $\ln(I)$ nin voltaj bağımlılığına bakılarak, ohmik bağımlılığın olduğu ikili eklem yapısının bir bariyer oluşturmadığı anlaşılmaktadır. Bu da üretilen aygıtın ileri ve geri beslem bölgesinde aynı karakteristiği göstermesine neden olmaktadır.



Şekil 4.41: Oda sıcaklığında Cam /Mo/p-AIS/n-AGS/In melez eklem yapısının karanlıkta logaritmik (V-I) ve yarı-logaritmik I-V karakteristiği.

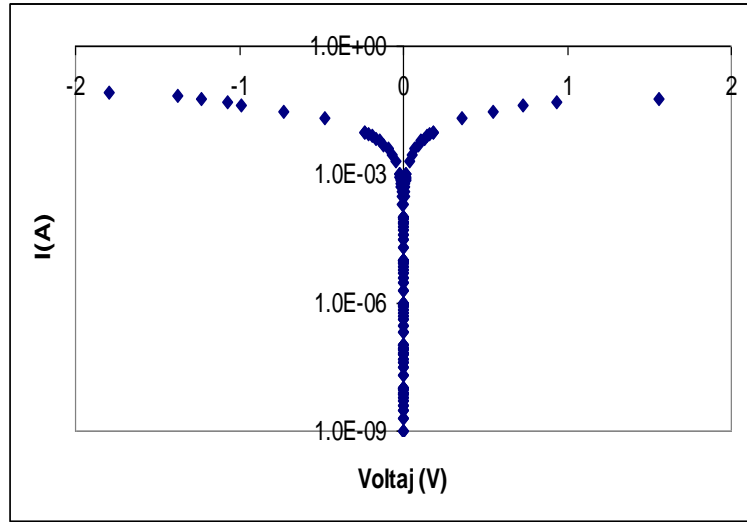
4.4.3. Cam/Mo/n-AgGaSe₂/(Ag veya Au) Aygıtları

Bu aygıt yapısı cam üzerine kalınlığı 2 μm olan ve DC saçtırma yöntemiyle kaplanan Mo katmanı üzerine kalınlık ve özellikleri yukarıda belirtilen n-AgGaSe₂ katmanı kaplandı. Bu yapının oluşturulmasındaki amaç n-AgGaSe₂ tabakasının diyot özelliklerini ortaya koymaktı. Üst kontak olarak ısıl buharlaşma yöntemiyle kaplanan nokta geometrisinde Ag seçildi. Kontaklar, N₂ gaz akışı ortamında 100 °C’de yaklaşık olarak 30 dakika ısıtıldı. Bunun haricinde tüm aygıt yapısı üretim sonrası ısıl işleme tabi tutulmadı (as-grown). Aşağıdaki grafik (Şekil 4.42a) bu yapı için oda sıcaklığında ölçülmüş karanlık I-V karakteristiğini görüyoruz. Daha önceki aygıt yapılarında da görüldüğü gibi doğrultma hemen hemen olmadığı gözlemlendi (omik davranış). Bu da aslında, yapının Ag ile bariyer yapmadığının açık bir göstergesidir. Aynı yapı bu kez üretimden sonra ısıl işleme tabi tutuldu. Yani aygıt üretimden sonra üzerine Ag kontak atılmadan önce N₂ gaz ortamında 550 °C’ de 5 dakika ısıtıldı. Daha sonra da yukarıda anlatıldığı gibi Ag kontaklar kaplandı. Bu yapının ölçülen I-V karakteristiği Şekil 4.42b ‘de gösterilmiştir. Grafikten de görüleceği üzere üretim sonrası ısıl işlemin I-V karakteristiği üzerinde dikkate değer bir değişiklik oluşturmamıştır. Isıtılmamış yapıda olduğu gibi anlamlı bir doğrultma gözlenmedi. Aynı yapı bu kez Au kontaklarla denendi fakat Şekil 4.42c’ den görüleceği gibi doğrultma anlamında gene bir değişiklik gözlenemedi.



(a)

(b)

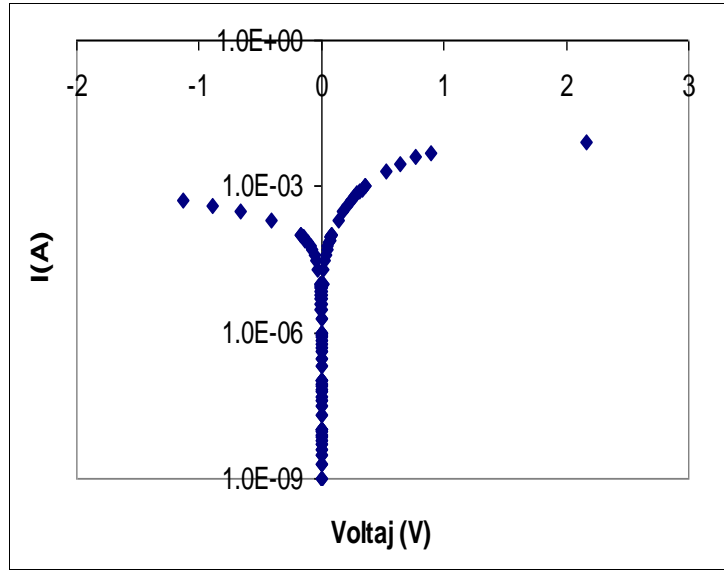


(c)

Şekil 4.42: Oda sıcaklığında (a) ısıtılmamış Cam/Mo/n-AgGaSe₂/Ag (b) 550 °C ısıtılmış Cam/Mo/n-AgGaSe₂/Ag ve (c)/Au aygıt yapısının karanlık akım-voltaj karakteristiği.

4.4.4 Cam/Mo/p-AgInSe₂/n-CdS/In

Çalışmanın bir kısmı p-n eklemi oluşturma amacı doğrultusunda cam alttaşlar üzerine kalınlığı yaklaşık 2 µm olan Mo üzerine sırasıyla p-AgInSe₂ ve kimyasal elektro-kaplama yöntemiyle yaklaşık olarak 70nm kaplanan n-CdS yapısı oluşturulmuştur.



Şekil 4.43: Oda sıcaklığında Cam/Mo/p-AgInSe₂/n-CdS/In eklemesinin karanlık akım-voltaj karakteristiği.

Üst omik kontak olarak ısısal buharlaştırma yöntemiyle kaplanan In nokta kontaklar kaplandı. Daha önceki yapılarda da yapıldığı gibi In kontaklar N₂ ortamında yaklaşık 30 dakika ısıtıldı. Şekil 4.43' de oda sıcaklığında elde edilen I-V karakteristiğini göstermektedir. Şekilden de anlaşılacağı üzere bu yapı için az da olsa bir rektifikasyon söz konusu. Yani 0.65 V değerinde tam olarak üstel bir oranında doğrultma gözlemlendi. Sonuç olarak, proje kapsamında son dönemde yapılan film üretimi ve daha sonra üretilen filmlerin melez-eklem ve diyod gibi aygıt uygulamaları gerçekleştirilmiştir.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu proje kapsamında; küresel enerji açığına ki artış, mevcut enerji kaynaklarının bu ihtiyacı karşılamadaki yetersizliği ve çevre güvenliği sorunları nedeniyle ortaya çıkan alternatif enerji kaynaklarından, güneş enerjisini elektrik enerjisine çevirmede kullanılabilir yarıiletken malzemeleri ürettik ve karakterize ettik. Hali hazırda üretilmiş, karakterize edilmiş ve ticari olarak satışa sunulmuş Cu(InGa)Se_2 gibi kalkopirit yarıiletkenlere iyi bir alternatif olduğunu düşündüğümüz üçlü ve dördümlü AgInSe_2 , AgGaSe_2 ve Ag(InGa)Se_2 gibi kalkopirit yarıiletkenleri istenilen kompozisyonlarda ve buna bağlı olarak farklı türde (p-yada n-tipi) üretildi. Film ve aygıt karakterizasyonları gerçekleştirildi.

Projenin başlangıcından bugüne kadar geçen süreçte istenilen formda yapılara ulaşmak için çeşitli üretim ve üretim sonrası tekniklerini çalışıldı. Yarıiletken ince film üretmek için; ısı buharlaştırma, elektron demeti ve DC/RF magnetronlu saçırma teknikleri kullanılarak, üç farklı yöntemle ince film üretimi gerçekleştirildi. Ayrıca, her üretim sonrasında, önceki çalışmalarda ki problemler ve elde edilen sonuçlar değerlendirilerek üretim sonrası vakum altında, azot gazı ortamında ve selenyum akısı altında farklı sıcaklıklarda tavlama yöntemleri üretilen filmlere uygulanıp elektriksel, optik, yapısal özelliklerinin ve filmlerin kimyasal içeriklerindeki değişiklikleri incelendi.

Isıl buharlaştırma yöntemiyle üretilen ince filmlerde, temelde büyütme yönteminden kaynaklanan sebeplerden yapıdaki Ag oranının istenilen seviyeye kristal toz kaynaktan büyütme çalışmalarıyla ulaşamadı. Bu da istenilen AgInSe_2 yapısından ziyade benzer ikincil yapıların oluşmasına neden oldu. $\text{Ag}_3\text{In}_5\text{Se}_9$ ağırlıklı olmak üzere üretilen yarıiletken ince filmlerin yapısında; AgInSe_2 , AgIn_5Se_8 , InSe , In_2Se_3 , In_4Se_3 gibi farklı fazlar gözlemlendi. Bunun olası nedenlerinden biri Se atomlarının yüksek buhar basıncına sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca farklı fazlı AIS yapısının oluşumu film içeriğinde, Ag ve Se ayrışmasının bir göstergesi olarak değerlendirilebilir. Bilindiği gibi üçlü ternary kalkoprite yapılarda anyon ve kation ayrışması yapı içerisindeki elementlerin tam üçlü yapıyı oluşturmadan farklı buhar basınçlarına sahip oldukları için yapıdan ayrışmalarına sebep olmaktadır, bu yapının özellikle Se fakiri, Ag azalmasına ve In zengini olmasına sebep olmaktadır. Bu nedenle segregasyonu (ayrışmayı) azaltmak ve film yapısını düzenlemek için, vakum altında 300 °C altta sıcaklığında ısı buharlaştırma tekniğiyle filmler 30 dakika süreyle selenyum atmosferinde tavlannmıştır.

Bu farklı yapılanma, doğal olarak Ag-In-Se ince filmlerinin yasak enerji bant değerlerinin 1.57-1.71 eV aralığında değişimine sebep olmuştur. Yapıdaki içerik problemleri

nedeniyle, ısı buharlaştırmayla üretilen yarıiletken filmler, 177 Ω gibi yüksek seri direnç değeri gösterdiler. Bu da güneş gözesi uygulamaları için oldukça yüksek ve çok uygun değildi. Diğer taraftan, diyot olarak incelendiğinde bu aygıtların $n=2.47$ civarında ideallik çarpanı ve 4-5 mertebesinde doğrultma değerleriyle, oldukça anlamlı aygıt özelliği göstermektedir. Ayrıca, 400-1200 nm dalga-boyu aralığında gerçekleştirilen foto-tepki ölçümleri, aygıtların güneş spektrumu göz önüne alındığında maksimum pik değeri olan 1.35 eV değerini de içine alan, 620-1170 nm dalga-boyu aralığında geniş bir foto-tepki bölgesine sahip olduğunu göstermiştir.

Güneş gözesi uygulamaları için aygıtların elektriksel özellikleri incelendiğinde, yüksek seri direnç değerleri nedeniyle, birleşim bölgesi civarında fotoelektrik etki ile oluşturulan elektron-boşluk çiftlerinin tekrar birleşmesiyle iletim kontaklarına ulaşamamasından, güneş verimliliği değerlerinin çok yüksek olmadığı $\eta=0.10$ % değerlerinde kaldığı gözlemlendi. Üretilen örneklerin üretim sonrası tavlamanın etkisini gözlemlemek için, azot gazı ortamında tavlama işlemi uygulanarak farklı sıcaklıklar da tavlandı. Bu tavlama işlemleri sonucunda aygıtların yapısal olarak düzenli hale gelip seri dirençlerin 100 Ω değerlerinin altına düştüğü ve ideallik çarpanlarının $n=1.48$ olduğu tespit edildi. Bu tavlama işleminin olumlu bir sonucu olarak ta güneş verimliliğinin $\eta=2.60$ % değerlerine çıktığı gözlemlendi.

Yarıiletken ince film yapılarındaki düşük olan Ag oranını arttırmak için elektron demeti ve saçtırma yöntemiyle de üretim denenmiştir. Ag eksikliğini ortadan kaldırmak için elektron demetiyle üretim sırasında, sisteme ısı buharlaştırma potası ilave edilerek, gümüş katmanları ara katman olarak büyütülmüştür. Büyütme sonrası yapılan analiz çalışmaları $Ag_3In_5Se_9$ ağırlıklı olmak üzere $AgInSe_2$, In_4Se_3 , ve $InSe$ fazlarının da oluştuğunu göstermiştir. Bu şekilde e-demeti ve ısı buharlaştırmayla yapıya ilave edilen gümüş katmanlarının filmin seri direncini ciddi oranda düşürdüğü ve 50 Ω mertebesine indirdiği tespit edilmiştir. Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen tavlama işlemlerinin, yapıdaki ekstra oluşan(ikincil) fazların yok olduğunu ve 400 $^{\circ}C$ üzerinde Se ayrışmasının başladığını göstermiştir. Tavlamanmış örneklerin yasak enerji bant aralığı 1.57- 2.01 eV arasında iken, tavlama sıcaklığıyla bu aralık 1.68-1.89 eV mertebelerine inmiştir.

Aygıt özelliklerinin incelenmesi için yapılan elektriksel ve optik karakterizasyon ölçümlerinden sonra bu kalkopirit yarıiletkenlerinin ideallik çarpanlarının yine $n=2.4$ civarında olduğu ve 4 mertebesinde iyi bir doğrultma çarpanına sahip oldukları tespit edilmiştir. Foto-tepki ölçümlerinden aygıtların tepki aralığının 600-1200 nm aralığında olduğu ve önceki büyütme yöntemine göre daha da genişlediği tespit edilmiştir. Bununla

beraber, üretim sonrası tavlama işlemleriyle yapı biraz daha düzenli hale gelse de, malzeme yapısındaki farklı kompozisyonlar ve seri direncin yine güneş gözesi uygulamaları için yüksek olmasından kaynaklanan sorunlardan güneş enerjisi çevrim verimi $\eta=1.45\%$ seviyelerinde kalmıştır.

Önceki üretim yöntemlerine göre daha kontrollü bir yöntem olan DC/RF magnetronlu saçtırma yöntemiyle, yeni kalkopirit yarıiletken ince filmlerin üretimi ve karakterizasyonu çalışılmıştır. Bu aşamada, yarıiletken filmler, Ag ve InSe katmanları şeklinde, sırasıyla 20 kat kaplanmıştır. AgInSe₂ için orantılı kalınlıklarda yığılması için, aynı anda ve kompozisyonu sağlayacak oranda magnetronlara Ag için DC ve InSe için RF güç uygulanarak iki farklı şekilde üretildi. Sıralı saçtırmalı kaplamayla ve aynı anda gerçekleştirilen saçtırmalı kaplama yöntemiyle üretilen filmler yapısal olarak incelendiğinde, tavlammamış örneklerin amorf yapıda olduğu gözlemlendi.

Öncekilerden farklı olarak iki basamaklı üretim olarak adlandırılan ve bu şekilde üretilen örneklerin tavlama işlemi Se akısı altında farklı sıcaklıklarda gerçekleştirildi. Tavlama sıcaklığının artırılmasıyla açık bir şekilde filmlerin kristalleşme özelliği göstermeye başlayıp XRD, ölçümlerinden kırınım tepelerinin şiddetinin arttığı gözlemlendi. Diğer taraftan selenizasyonun etkisiyle, gerçekleştirilen kalınlık ölçümleri, film kalınlıklarının açık bir şekilde iki katına yaklaştığını gösterdi.

Selenyum akısı altında tavlama işlemlerinden sonra elektriksel ve optik analizlerden filmlerin yasak enerji aralığının 1.35 eV civarında olduğu ve bu değer tam olarak güneşten gelen fotonların en yoğun olduğu tepe değerine karşılık geldiği tespit edildi. İçerik analizlerinden elementel içerik oranlarının CuInSe₂ yapısında olduğu gibi (Ag+In)/Se oranlarının kabul edilen 1.0 değerine çok yakın olduğu ve yapı analizlerinden (112) yönelimli AgInSe₂ yapısının tam olarak oluştuğu tespit edildi.

P ve n tipi silikon yongalar üzerine üretilip tavlanan filmler ile oluşturulan aygıtların elektriksel analizleri sonucunda, AgInSe₂'in n tipi silikon ile oldukça anlamlı diyot özelliği gösterdiği tespit edildi. Bu aygıtların; 6 mertebesindeki doğrultma faktörü, $n=1.5$ ideallik çarpanına ve $R_s=80\ \Omega$ civarında seri dirence sahip olduğu hesaplandı. Foto tepki ölçümlerinden aygıtın tepki aralığının 680-1100 nm dalga-boyu aralığında olduğu ve asıl pik noktasının 920 nm (1.35 eV)' da olduğu belirlendi. Yine seri direncin etkisi ve silikon ile AgInSe₂'in yasak enerji aralıklarının birbirine yakın olup yeterli bariyeri oluşturamamasından güneş enerjisi çevrim verimleri bu aygıtlar için $\eta=0.13\%$ ile düşük bir değerde kaldı.

Katmanlı olarak DC ve RF magnetronlu saçtırma yöntemiyle p ve n tipi silikon yongalar üzerine üretilen örnekler üzerinde ki çalışmalar da özellikle p-Si üzerine büyütülen

n-AIS hetero-eklemler oda sıcaklığında $n=2.61$ ideallik çarpanı ve $R_s= 87 \Omega$ seri direnç değerinin yanında, 5 mertebesinde ki doğrultma faktörüyle yine oldukça iyi bir aygıt özelliği göstermiştir. Sığa-voltaj ölçümlerinden yerleşik potansiyelin $V_{bi}=0.91$ V olduğu ve taşıyıcı yoğunluğunun $N_a=4.13 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ olduğu tespit edildi. Işık altında yapılan akım-voltaj ölçümlerinden aygıtların seri direnç ve şönt direnç değerleri sırasıyla 55 ve 21293Ω olarak tespit edildi. $FF=34\%$ doldurma faktörüyle aygıt alanı 0.08 cm^2 gibi bir değer alındığında güneş enerjisi çevrim veriminin $\eta \geq 4\%$ olduğu ölçüldü.

AgInSe_2 yarı iletken filmlerin güneş hücresi uygulamalarında yasak enerji aralığı ve optik özellikleri bakımından çok uygun olması nedeniyle, uygun bir optik pencere katmanı ile birlikte güneş gözesi yapılması için çalışma yapıldı. n tipi CdS ile p tipi AgInSe_2 yarı iletkenlerinden RF saçırma tekniğiyle hetero-eklem yapısı oluşturuldu. Yapısal olarak, seri direnci biraz yüksek olmakla beraber, CdS yarı iletken katmanı literatürdeki özellikleri tam olarak gösterecek şekilde saçırma tekniğiyle üretildi. Aygıt karakteristiğini belirlemek için yaptığımız ölçümlerde yapının herhangi bir doğrultma yapmadığı gözlemlendi. Projeye kapsamında verilen bilgilerden anlaşılacağı üzere aygıt diyot özelliği göstermeyip ohmik davranmış göstermiştir. Yapılan incelemeler sonucunda ince film katmanlarının yüzeylerinde delikler tespit edilmiş ve indiyum üst kontakın bu delikler vasıtasıyla arka kontaktaki molibdene kadar ulaştığı görülmüştür. Saçırma yöntemiyle üretilen, gerek AgInSe_2 gerekse CdS ince filmleri, yapısal olarak güneş hücresi uygulamaları için çok uygun olsa da, iki katmanın üst üste aynı saçırma yöntemiyle büyütülmesi, gelen yüksek momentuma sahip parçacıkların alttaki yapıyı deforme etmesine neden olmuş ve istenilen hetero-eklem oluşturulamamıştır. Üstteki CdS pencere katmanının farklı bir büyütme yöntemiyle oluşturulması veya iki film arasına destek olacak başka bir ince film katmanının üretilmesi bu problemi elimine edebilir.

Sonuç olarak; AgInSe_2 yarı iletken filmler güneş gözesi uygulamaları için uygun elektriksel ve optik özelliklere sahip malzemeler olup, istenilen kalınlıkta ve çoklu kristal formda üretilebilir hale getirilmiştir. RF ve DC saçırma tekniğinden kaynaklanan problemleri ortadan kaldırmak ve malzemeler arası stresi azaltmak için AgInSe_2 ile optik pencere katmanı arasına bir ara yüz katmanı büyütülebilir. Ya da, uygun elektriksel ve optik özelliklere sahip (CdS gibi) pencere katmanlarının farklı üretim teknikleriyle (ısı buharlaştırma veya fiziksel-kimyasal buhar çökertme) AgInSe_2 yarı iletken filmlerin üzerine büyütülmesiyle, büyütme tekniğinden kaynaklanan olumsuz sonuçlar elimine edilip verimli güneş gözeleri oluşturulabilir. Bu amaçla proje kapsamında, farklı kimyasal yöntemler denenerek CdS pencere katmanları üretilmiş, fakat üretilen katmanların yüksek dirençli olmasından

kaynaklanan ve aynı zamanda yüzeyde oluşan mikro çatlakların etkisiyle anlamlı sonuçlar elde edilememiştir. Bu sorunu ortadan kaldırmak için farklı katkılama işlemleri çalışılmaya başlanmıştır. Sonuçlar projenin sonuç aşamasına denk geldiği için burada verilememiştir.

REFERANSLAR

- [1] LOFERSKI J.J., Journal of Applied Physics 27, 777, (1956).
- [2] CUSANO D.A., Solid State Electronics 6, 217,(1963).
- [3] WAGNER S., Shay J., Migliorato P., Kasper H.M., Applied Physics Letters 25, 434, (1974).
- [4] RAMANATHAN, et al., Progress in Photovoltaics: Research and Applications 11, 225-230, (2003).
- [5] SIEMER K., et al., Proceedings of 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Glasgow, (2001), pp. 895-898.
- [6] RAU U., SCHOCK H.W., in: M.D. Archer, R. Hill (Eds.), Clean Electricity from Photovoltaics, Imperial College Press, 2001, pp. 277-332.
- [7] POWELLA M., DIMMLER D., Proceedings of 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Munich, (2002),pp. 983-988.
- [8] BASOL B.M., KAPUR V.J., IEEE Transactions on Electronic Devices 37, 418, (1990).
- [9] ULLAL H.S., ZWEIBAL K., B. von Roedern, Proceedings of 29th IEEE Photovoltaics Specialist Conference, New Orleans, (2002), pp. 472-477.
- [10] ULLAL H.S., Proceedings of 19th European Photovoltaic, Solar Energy Conference, Paris, (2004), pp. 1678-1681..
- [11] SWANEPOEL R., J. Phys. E: Sci. Instrum. 16 (1983) 1214. [19] R. Swanepoel, J. Phys. E: Sci. Instrum. 17, 896, (1984).
- [12] SETO J. Y., J. Appl. Phys., 46, 5247, 1975.
- [13] CABALLERO R., MAFFIOTTE C., GUILLEN C., Thin solid Films, 474, 70, (2005).
- [14] SOLIMAN H.S., J. Phys. D: Appl. Phys. 28, 764–769 (1995).

- [15] MURTY Y.S., UTHANA S., NAIDU B. S., REDDY P.J., Solid State Commun. 79, 277, (1991).
- [16] ROY U. N., Cui Y., Hawrami R., Burger A., Orona L., Goldstein J. T., Sol. Stat. Commun. 139, 527,(2006).
- [17] KASUMOV T. K., Mamedov F. I., Gasymov I. K., Phys. Stat. Sol. (a) 107 , K49, (1988).
- [18] MATSUO H., YOSHINO K., IKARI T., Thin Solid Films, 515, 505 (2006).
- [19] KARAAGAC H., PARLAK M., Applied Surface Science, 255, 5999 (2009).
- [20] TELL B., KASPER H. M., Phys. Rev. B 4, 4455, (1971).
- [21] NIGGE K.-M., BAUMGARTNER F. P., BUCHER E., Solar Energy Materials and Solar Cells 43, 335, (1996).
- [22] BHUIYAN M. R. A., Saha D. K., Hasan S. M. F., Indian Journal of Pure and Applied Physics 47, 787 (2009).
- [23] BODNAR I. V., Inorganic Materials, 40 914, (2004)
- [24] KARAAGAC H., KALELI M. and PARLAK M., J. Phys. D: Appl. Phys. 42,165413, (2009).
- [25] TAKUMI M, Ueda T, Koshio Y, Nishimura H and Nagata K, Phys. Status Solidi B, 223, 271, (2001).
- [26] GRANQVIST C. G., Hultaker A., Thin Solid Films, 411, 1, (2002).
- [27] AFIFI M. A., Bekheet A. E., El-Shair H. T., Zedan I. T., Physica B ,325, 308, (2003).
- [28] YOSHINO K., Mitani N., Sugiyama M., Chichibu S. F., Komaki H., Ikari T., Physica B 302, 349, (2001)
- [29] NIGGE K. M., Baumgartner F. P., Bucher E., Sol. Energy Mater. Sol. Cells 43, 335, (1996).

- [30] CULLITY B. D., Elements of X-ray Diffraction (Reading, MA: Addison-Wesley), 1979.
- [31] LI W., Sun Y., Liu W., and Zhou L., Solar Energy, 80, 191 (2006).
- [32] BREITENSTEIN O., Altermatt P., Ramspeck K., and Schenk A., “The Origin of Ideality Factors $N > 2$ of Shunts and Surfaces in the Dark IV Curves of Si Solar Cells,” Proc. 21th Eur. Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Dresden, 2006, p. 625.
- [33] PATHAK D., Bedi R.K., and Kaur D., Applied Physics A, 95, 843-847 (2009).
- [34] ÇOLAKOĞLU T. and Parlak M., Appl. Surf. Sci. 254, 1569 (2008).
- [35] ÇOLAKOĞLU T. and Parlak M., Thin Solid Films 492, 52 (2005).
- [36] ZHANG S. B., Wei Su-Huai and Zunger A., Phys. Rev. B 57, 9642 (1998).
- [37] TUTTLE J. R., Albin D., Matson R. J. and Noufi R., J. Appl. Phys. 66, 4408(1989).
- [38] KARAAGAC H. and Parlak M., Appl. Surf. Sci. 255, 5999 (2009).

PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje No:108T019
Proje Başlığı: AgInSe₂ ve AgGaSe₂ ince filmlerin ısısal buharlaştırma ve saçtırmalı kaplama teknikleriyle büyütülmesi ve n-CdS/p-AgGaSe₂, p-Si/n-AgInSe₂ ve n-CdS/p-AgInSe₂ pn-heteroeklem güneş hücrelerinin oluşturulması
Proje Yürütücüsü ve Araştırmacılar: Prof.Dr. Mehmet PARLAK, Prof.Dr. A. Çiğdem ERÇELEBİ, Dr. Hakan KARAAĞAÇ, Dr. Murat KALELİ
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi: O.D.T.Ü Fizik Bölümü 06531-Ankara
Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi: Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK)
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: 15-06-2008 ve 15-06-2011
Öz (en çok 70 kelime) Bu proje kapsamında, I-III-VI gurubu kalkopirit bileşiklerinden olan AgInSe ₂ (AIS) ve AgGaSe ₂ (AGS) ince filmler üç farklı kaplama, ısısal, elektron demeti ve DC/RF manyetik saçtırmalı buharlaştırma yöntemleri kullanılarak üretilmiştir. İlk aşamada cam tabanlar üzerinde kaplanan filmlerin elektriksel, optiksel, yapısal ve yüzeysel özellikleri XRD, SEM, EDS ve XPS ölçümleri alınarak belirlenmiş ve büyütme koşulları optimize edilmiştir. Her üç yöntemle hazırlanan ince filmler kullanılarak Mo/p-AgInSe ₂ , p-Si/n-AgInSe ₂ , n-CdS/p-AgInSe ₂ , Mo/n-AgGaSe ₂ /p-AgInSe ₂ , gibi farklı pn-heteroeklem ve metal/yarıiletken aygıt yapıları oluşturularak, karanlık ve aydınlık akım-voltaj (I-V), farklı frekanslarda kapasitans-voltaj(C-V) ve 400-1200 nm arasında spektral fotoakım ölçümleri alınarak aygıt parametreleri tespit edilmiştir. Ayrıca güneş benzeticisi kullanılarak AM1 şartlarında verimlilikleri ölçülmüştür.
Anahtar Kelimeler: İnce Film, AgInSe₂, AgGaSe₂, CdS, ısısal buharlaştırma, saçtırmalı kaplama, aygıt, güneş hücresi, pn-eklem, verimlilik

Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu mu?

Evet

Gerekli Değil

Fikri Ürün Bildirim Formu'nun tesliminden sonra 3 ay içerisinde patent başvurusu yapılmalıdır.

Projeden Yapılan Yayınlar:

Makaleler:

- 1-** KARAAGAÇ H., PARLAK M., Effects of annealing on structural and morphological properties of e-beam evaporated AgGaSe₂ thin films, Applied Surface Science 255, 5999–6006, (2009).
- 2-** KARAAGAÇ H., PARLAK M., Effects of annealing on structural, electrical and optical properties of AgGa(Se_{0.5}S_{0.5})₂ thin films deposited by using sintered stoichiometric powder, Cryst. Res. Technol. 44, No. 4, 440 – 446 (2009)
- 3-** ÇOLAKOĞLU T. and PARLAK M., Electrical and photoelectrical properties of Ag–In–Se thin films evaporated by e-beam technique, J. Phys. D: Appl. Phys. 42, 035416, (2009).
- 4-** KARAAGAÇ H., KALELI M. and PARLAK M., Characterization of AgGa_{0.5}In_{0.5}Se₂ thin films deposited by electron-beam technique, J. Phys. D: Appl. Phys. 42,165413, (2009).
- 5-** KARAAGAC H., PARLAK M., Investigation of physical properties of quaternary AgGa_{0.5}In_{0.5}Te₂ thin films deposited by thermal evaporation, Journal of Alloys and Compounds 503, 468–473, (2010).
- 6-** KARAAGAÇ H., PARLAK M, Deposition and characterization of layer-by-layer sputtered AgGaSe₂ thin films, Applied Surface Science 257, 5731–5738, (2011).
- 7-** KARAAGAÇ H., PARLAK M., The investigation of structural, electrical, and optical properties of thermal evaporated AgGaS₂ thin films, Thin Solid Films 519, 2055–2061, (2011).

Bildiri ve posterler:

- 1-2009 E-MRS Spring Meeting, The Device Behaviors of p-Si/n-(Ag-In-Se) Junction**
M. Kaleli, M. Parlak, H. Karaağaç, İ. Candan, Ç. Erçelebi
- 2-2010 SolarTR-1 April 29-30, Device Characterization of n-Si/p-AgInSe₂ Heterostructure**

- M. Kaleli, T. Çolakoğlu, H. Karaağaç, M. Parlak, Ç. Erçelebi
3-E-MRS 2009 Spring Meeting, Strasbourg (France), 8 – 12 June 2009
Annealing Effects on the Structural and Optical properties of
AgGa_{0.5}In_{0.5}Se₂ Thin Films Deposited by Electron Beam Technique
H. Karaağaç, M. Parlak, I. Candan, M. Kaleli
- 4-Nano TR-VI, Çeşme(Turkey), 15–18 June 2010**
Characterization of AgGaSe₂ Thin Films Deposited by Sputtering
H. Karaağaç, M. Parlak and Ç. Erçelebi
- 5-Nano TR-VI, Çeşme(Turkey), 15–18 June 2010 (Sunum)**
Structural Characterization of Single-phase AgInSe₂ Photoabsorbing
Thin Films Grown by The Selenization of Magnetron Sputtered
Ag/InSePrecursor Layers
- 6-15.Yoğun Madde Fiziği Toplantısı , Bilkent Üniversitesi, Ankara, 7 Kasım
2008,Elektron Demeti Buharlaştırma Yöntemiyle Üretilen AgGaSe₂
İnce Filmlerin Yapısal, Morfolojik ve Optik Karakterizasyonu**
H. Karaağaç, M. Parlak, T. Çolakoğlu, M. Kaleli
- 7-16.Yoğun Madde Fiziği Toplantısı, Kasım 2009, Gazi Üniversitesi,**
Isısal Buharlaştırma Yöntemi ile Üretilen AgGa_{0.5}In_{0.5}Te₂ İnce Filmlerin
Yapısal, Elektriksel ve Optiksel Özellikleri (Sunum)
- 8-17. Yoğun Madde Fiziği Toplantısı , Ankara Üniversitesi, 5 Kasım 2010**
AgGa_(Se₂-xS_x) İnce Filmlerin Yapısal, Elektriksel ve Optiksel Özellikleri
H. Karaağaç, M. Parlak
- 9-Cumhuriyet Üniversitesi (Sivas,Mayıs 2010) (Sunum)**
(Ag-In-Se) İnce Filmlerinin Üretilmesi ve Al/p-Si/n-(Ag-In-Se)/In
yapılarının oluşturularak Film ve aygıt Özelliklerinin Belirlenmesi
- 10-2010 SolarTR-1 April 29-30, Electrical and Optical Characterization of**
CuIn_{0.5}Ga_{0.5}Se₂ Thin Films Deposited by Electron Beam Technique for
Solar Cell Structures
İ. Candan, H. Karaağaç, M. Parlak and Ç. Erçelebi
- 11-17. Yoğun Madde Fiziği Toplantısı , Ankara Üniversitesi, 5 Kasım 2010**
CIGS Filmlerin Saçtırmalı Kaplama Yöntemiyle Üç Aşamada Üretilmesi
ve Karakterizasyonu
İ. Candan, M. Parlak and Ç. Erçelebi

12-E-MRS Spring Meeting 2010, Strasbourg- FRANCE, 07–11 June 2010

Characterization of CIGS Thin Films Deposited with Double Sources
e-beam Evaporation by the Three-stage Process

İ. Candan, M. Parlak, H.H. Güllü and Ç. Erçelebi

13-17. Yoğun Madde Fiziği Toplantısı , Ankara Üniversitesi, 5 Kasım 2010

Cu_{1-x}Ag_xInSe₂ İnce Filmlerinin Yapısal, Elektriksel ve Optiksel
Özelliklerinin x İçeriğine Bağlı Olarak İncelenmesi

H. H. Güllü¹, M. Parlak ve Ç. Erçelebi

Tezler

(Daha önce başlanmış ve projeye kapsamında tamamlanan) :

1-Investigation of Electrical And Optical Properties of
Ag-In-Se Based Devices

Murat KALELİ (2010), Doktora

2-Electrical, Structural and Optic Properties of AgGaSe_{2-x}S_x Thin Films

Grown by Sintered Powder

Hakan KARAAĞAÇ (2010), Doktora