



Termal Buharlaştırma Yöntemiyle Hazırlanan Ga Katkılı CuInSe₂ İnce Filmlerin Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi

Murat KALELİ*¹, C. Alp YAVRU², Murat KOÇ², Salih AKYÜREKLİ², A. Buğrahan BAYRAM²

¹Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, 32260, Isparta, Türkiye

²Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, 32260, Isparta, Türkiye

*yazışılan yazar e-posta: muratkaleli@sdu.edu.tr

(Alınış: 18.08.2017, Kabul: 25.10.2017)

Özet: Bu çalışmada, güneş hücrelerinde soğurucu malzeme olarak kullanılan CuInSe₂ (CIS) ince filmler 10⁻⁴ Pa vakum altında, yapıyı oluşturan malzemelerin aynı anda termal buharlaştırılması yöntemi ile 400 °C sabit alttaş sıcaklığında cam altlıklar üzerine biriktirilmiştir. Tavlama sıcaklığı ve tavlama yönteminin, filmler üzerine etkisini belirlemek için 3 grup ince film üretilmiş ve bunlardan bir grup referans olarak ayrılmıştır. İkinci grup ince filmler vakum altında 400 °C, 425 °C, 450 °C ve 500 °C sıcaklıklarda tavlansmıştır. Üçüncü grup ince filmler yapısal değişimlerini incelemek için 500 °C'de azot gazı ortamında selenyum parçacıklarıyla beraber tavlansmıştır (selenizasyon). Vakum altında tavlama işleminde sıcaklık ile kristalleşme arasında doğrudan bir ilişki olmadığı görülmüştür. Azot ortamında yapılan selenizasyon işlemi ise CIS fazının kristalleşmesini iyileştirmiş fakat azot gazının ve tavlama ortamının safsızlığından kaynaklanan In₂O₃ pikleri oluşmuştur. Yapısal karakterizasyon için SEM, EDS, AFM, XRD sistemleri kullanılmıştır. Ga katkılı CIS ince filmler için farklı ortamlarda tavlamanın etkileri araştırılmış ve üretim parametreleri belirlenmeye çalışılmıştır.

Anahtar kelimeler: CIGS (CuInGaSe₂), CIS (CuInSe₂), Termal buharlaştırma, Yapısal karakterizasyon, Selenizasyon.

Study of Structural Properties of Ga-doped CuInSe₂ Thin Films Prepared by Thermal Evaporation Method

Abstract: In this study, the CuInSe₂ (CIS) thin films, which are used as an absorbing material in solar cells was deposited on glass substrate at a constant substrate temperature of 400 °C by means of thermal co-evaporation method, under 10⁻⁴ Pa vacuum pressure. Three groups of thin films were produced to determine the effect of annealing temperature and annealing method on the films, and a group of them were separated as reference. Second group thin films were annealed at 400 °C, 425 °C, 450 °C and 500 °C temperatures under vacuum. Third group of thin films were annealed at 500 °C together with the selenium particles in nitrogen gas atmosphere (selenization) to investigate the structural change of the films. It has been found that there is no direct relationship between temperature and crystallization during vacuum annealing. The selenization process in the nitrogen environment improved the crystallization of CIS but the formation of In₂O₃ peaks originating from the impurity of the nitrogen gas and annealing

ambient has been seen. SEM, EDS, AFM, XRD systems were used for structural characterization. The effects of annealing in different environments have been investigated and production parameters have been tried to be determined for the Ga doped CIS thin films.

Key words: CIGS (CuInGaSe₂), CIS (CuInSe₂), Thermal evaporation, Structural characterization, Selenization

1. Giriş

Bakır (Cu), indiyum (In), selenyum (Se) elementlerinin üçlü bileşiği olan CuInSe₂ (CIS) ve bu yapıya galyum (Ga) elementi eklenerek oluşturulan CuInGaSe₂ (CIGS) dörtlü birleşimi, uygun yasak band aralığına sahip olmaları ve yüksek absorpsiyon özelliklerinden dolayı güneş hücresi çalışmalarında çokça araştırılan ve geliştirilmeye açık malzemelerdendir [1,2]. CIGS malzemesi tek kristal yapıda üretildiğinde yüksek güneş enerjisi çevrimi verimine sahip olan bir malzemedir. Fakat tek kristal yapıda üretim yapmak maliyet açısından ekonomik değildir ve bu üretim şekline alternatif olarak termal buharlaştırma yöntemi ile ince film formunda üretme yöntemi geliştirilmiştir [3].

CIGS dörtlü bileşimine sülfür (S) elementinin eklenmesi ile CIGS dörtlü birleşik yapısı CuInGaSeS (CIGSeS) beşli bileşik yapısı haline getirilebilir. CIGS dörtlü bileşiği ile üretilen güneş hücrelerinde bugüne kadar en yüksek verim %22,6 seviyesinde kayıt edilmiştir [4]. Fakat ticari olarak üretilen CIGS güneş hücreleri genellikle %13-15 verim aralığında kalmaktadır [5]. CIGS yapısı oluşturulurken her bir malzeme için atomik oranlar; Cu: 1, In+Ga: 1 ve Se: 2 olacak şekilde üretilir. CIS yapısına Ga elementi eklenerek oluşturulan Cu(In_xGa_{1-x})Se₂ yapısının içeriğindeki Ga/(In+Ga) oranı x = 0 ila x = 1 arasında değiştirilerek yasak band aralığı 1,02 - 1,68 eV değerleri arasında değiştirilebilmektedir [6]. CIGSeS beşli bileşiğinde de S/(S+Se) oranı değiştirilerek yasak band aralığı üzerinde değişiklik yapılabilir [7]. CIS ve CIGS malzemeleri bu özelliklerinin yanı sıra esnek alttaşlar ve çelik alttaşlar gibi farklı altlıklar üzerine de kaplanabilmektedir [8,9]. Bu farklı bileşik kompozisyonları ile farklı yasak band aralığı elde edilebildiği gibi, yapılan çalışmalarda yüksek sıcaklıklarda CIGS yapısının CIS yapısından daha kararlı olduğu görülmüştür [10].

CIS ve CIGS soğurucu malzemeleri; saçtırma, termal buharlaştırma, ultrasonik sprey proliz, kimyasal buhar biriktirme gibi farklı ince film kaplama yöntemleriyle üretilebilmektedir [11]. Katerski ve arkadaşları 2008 yılında yaptıkları çalışmalarında sprey proliz sistemiyle CuInSe₂ ince film üretimi yapmışlardır [12]. 2010 yılında yapılan çalışmada ise Lee ve arkadaşları kimyasal sprey kaplama yöntemiyle CIS ince filmler üretmişlerdir [13]. Başka bir çalışmada Long ve arkadaşları elektro-kaplama yöntemiyle CIS yapısını oluşturmuşlardır [14]. Repins ve arkadaşları ise aynı anda termal buharlaştırma yöntemiyle CIGS ince filmleri ve Piekoszewski ve arkadaşları da RF-saçtırma yöntemiyle CIS ince filmler elde etmişlerdir [15,16]. Kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle Jones ve arkadaşları CIS yapısını oluşturmaya başarmışlardır [17].

Bu çalışmada bakır, indiyum, galyum, selenyum materyalleri cam alttaşlar üzerine aynı anda termal buharlaştırma yöntemi ile buharlaştırılarak Ga katkılı CIS ince filmler üretilmiştir. Üretilen ince filmlere tavlama ortamı ve sıcaklığının etkilerini belirlemek

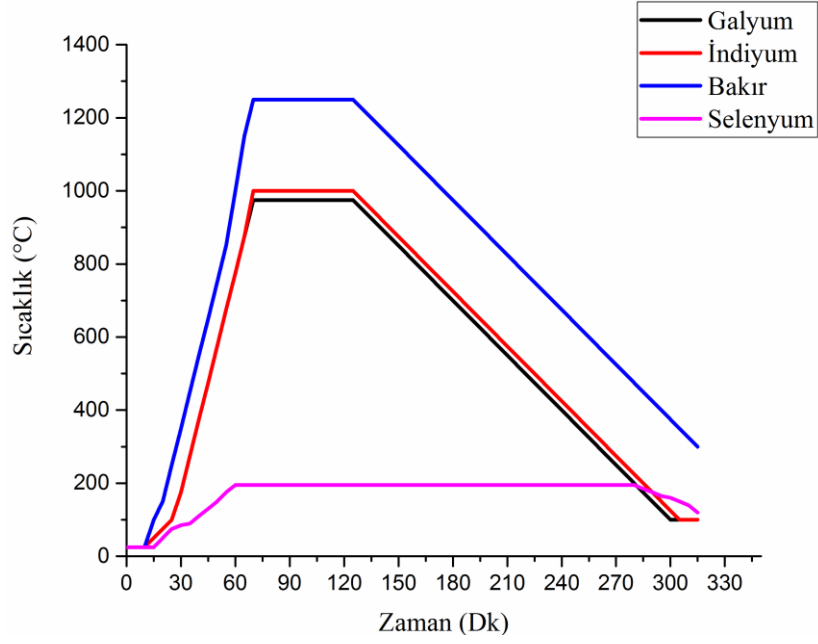
için vakum ortamında farklı sıcaklıklarda tavlama ve azot ortamında selenizasyon (selenyum içeren ortamda tavlama) işlemleri yapılmıştır.

Üretilen bu filmlerin X ışını kırınımı (BRUKER D8 Advance/XRD), alan etkili taramalı elektron mikroskobu (FEI Quanta Feg 250/FE-SEM), atomik kuvvet mikroskobu (NanoMagnetics ez-AFM) sistemleri ile yapısal, yüzeysel karakterizasyonu, enerji ayırım spektroskopisi (Bruker Edax/EDS) sistemi ile de elementel analizi yapılarak karakterize edilmiştir. Böylece; sonraki çalışmalarda CIGS ve CIGSeS yapılarının üretimi için temel olacak CuInSe₂ yapısının üretim parametreleri belirlenmeye çalışılmıştır.

2. Materyal ve Metot

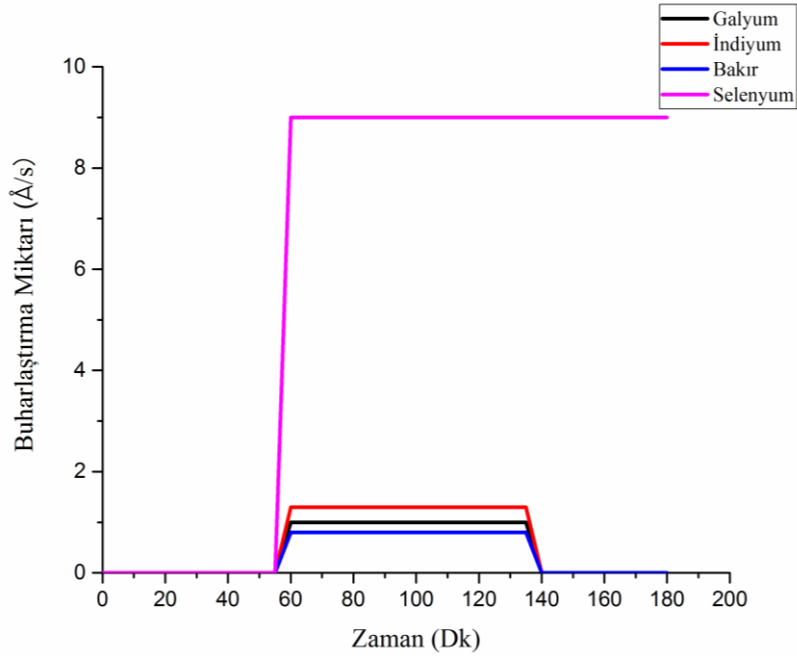
CIS ince filmler üretilirken kullanılan malzemeler Cu (%99,999 Kurt J. Lesker Company, ABD), In (%99,99 Kurt J. Lesker Company, ABD), Ga (%99,9999 Alfa Aesar,) ve Se (%99,999 Kurt J. Lesker Company, ABD), VAKSİS Midas 4T1M sistemindeki efüzyon fırınlarının içerisine yerleştirilmiştir. Termal buharlaştırma işlemi başlatılmadan önce vakum seviyesi $1,4 \times 10^{-5}$ Pa seviyesine kadar düşürülmüş, efüzyon fırınları ısıtıldığında ise vakum seviyesinin $2,0 \times 10^{-3}$ Pa' a kadar yükseldiği görülmüştür. Cu, In, Ga ve Se malzemeleri aynı anda buharlaştırılarak cam alttaşlar üzerine kaplanmış ve ardından 400 °C sıcaklıkta selenizasyon işlemi ile devam edilerek üretim tamamlanmıştır. Bunun için bütün malzemeler buharlaşma sıcaklıklarına kadar kademeli olarak ısıtılmış, alttaş sıcaklığı da kademeli olarak 400 °C'ye yükseltilmiştir. Alttaş sıcaklığı 400 °C'ye ve malzemeler vakum altındaki buharlaşma sıcaklıklarına ulaştığında, fırınlar üzerindeki kapaklar aynı anda açılmış, 60 dakika boyunca buharlaşma hızları da kontrol edilerek kaplama işlemine devam edilmiştir. Bu sürenin hemen sonunda bakır, indiyum ve galyumun bulunduğu fırınların kapakları kapatılmış ve sadece selenyum buharlaştırmaya 50 dakika boyunca devam edilmiştir. Bu işlem esnasında diğer malzemelerin sıcaklıkları kademeli olarak düşürülmüş ve akabinde selenyum kaynağı kademeli olarak soğutulmuştur. Kaplama işlemi boyunca malzemelerin bulunduğu efüzyon fırınlarının zamanla sıcaklık değişimini gösteren grafik Şekil 1.'de verilmiştir.

Alttaş sıcaklığı üretim süresi boyunca 400 °C'de sabit tutulmuştur. Selenyum buharlaştırma işleminin bitmesi ile beraber alttaş sıcaklığı kademeli olarak düşürülmüştür. Üretim süresi boyunca vakum değerlerinin $2,0 \times 10^{-3}$ ile $1,3 \times 10^{-3}$ Pa arasında değiştiği gözlenmiştir.



Şekil 1. Kaplama süresince malzemelerin bulunduğu efüzyon fırınlarının sıcaklıklarının zamanla değişimini gösteren grafik

Malzemelerin buharlaşmaya başlaması ile beraber üretim süresi boyunca buharlaşma miktarları her bir malzeme için kontrol edilmiş ve malzemelerin buharlaşma miktarlarının zamanla değişimi Şekil 2.'de verilmiştir.

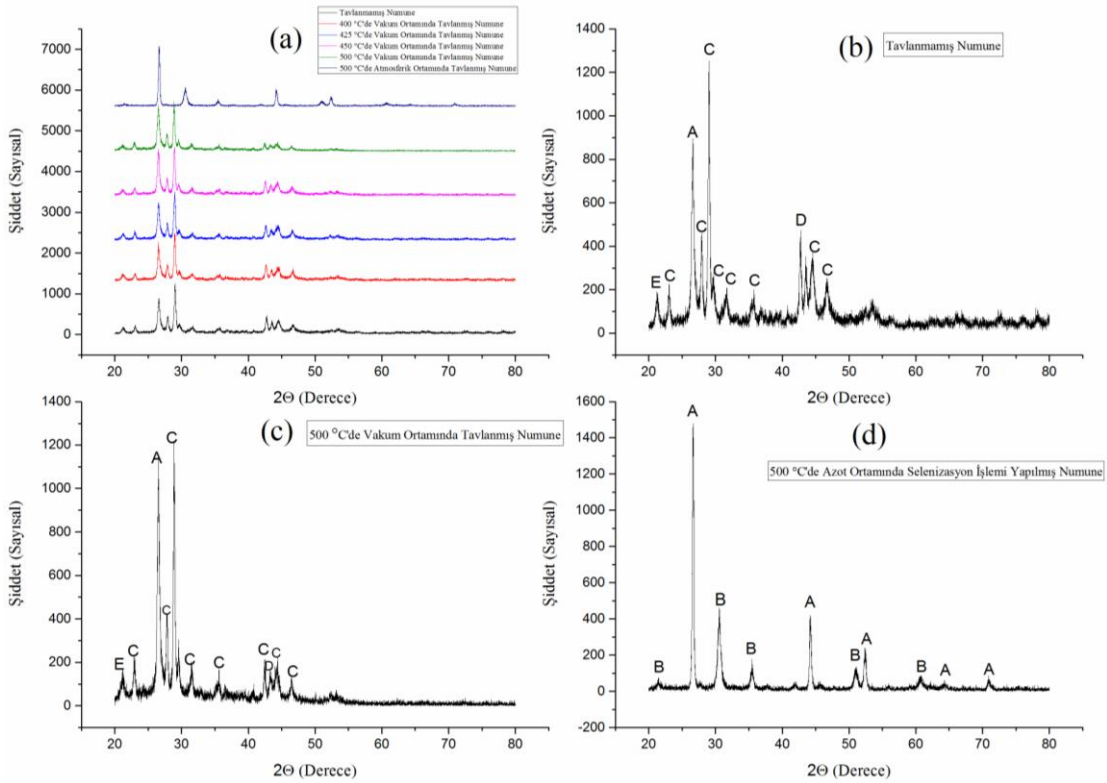


Şekil 2. Efüzyon fırınlarının ısıtılmaya başlandığı andan üretim süreci bitene kadar malzemelerin buharlaşma miktarlarının zamanla değişimi

Cam alttaşlar üzerine üretilen filmlerden herhangi bir işleme tabi tutulmayan filmler X grubu, vakum altında 400 °C ile 500 °C arasındaki sıcaklıklarda tavlama işlemine tabi tutulmuş filmler Y grubu, azot ortamında 500 °C’de selenyum ortamında tavllanmış filmler Z grubu olarak adlandırılmıştır. Üretim sonrasında X, Y, Z gruplarındaki filmlerin SEM analizinden elde edilen görüntülerine bakılarak kaplamanın yüzey topoğrafyası incelenmiştir. XRD analizinden kristal yapılarının/fazlarının sıcaklıkla değişimleri araştırılmıştır. AFM analizi ile filmlerin yüzey pürüzlülükleri ve EDS element analizi ile yapı içerisindeki elementlerin oranları ve dağılımları belirlenmiştir.

3. Bulgular

Cam alttaş üzerine kaplanan CIS ince filmlerin XRD sisteminde kristal yapısı incelenmiştir. Şekil 3.’de X, Y, Z gruplarındaki filmlerin XRD grafikleri verilmiştir. Tavlama yönteminin yapıya etkisini göstermek için Y ve Z grubu filmlerin grafikleri Şekil 3.’de ayrıca gösterilmiştir.



Şekil 3. a) Vakum altında 400 °C, 425 °C, 450 °C ve 500 °C’de tavllanmış filmlerin, b) tavlama işlemine tabi tutulmamış filmlerin, c) 500 °C de vakum altında tavllanmış filmlerin, d) 500 °C azot ortamında selenizasyon işlemi yapılmış filmlerin XRD grafikleri

XRD sisteminde ölçümler 20° - 80° (2θ) aralığında 3° geliş açısı ile GIXRD (Grazing Incidence X-Ray Diffraction) yöntemi ile yapılmıştır. Bu yöntem ile alttaştan gelen kırınım sinyali engellenerek sadece kaplanan ince filmin yüzeye yakın hacminden kırınım sinyali alınabilir. XRD sisteminde $CuK\alpha = 1,5406 \text{ \AA}$ dalga boyulu X ışını kullanılmıştır. CIS malzemesi için sönüm katsayısı $\mu = 127,9 \text{ cm}^2/\text{gr}$ ve yoğunluğu $\rho = 5,66 \text{ gr/cm}^3$ ‘tür[18]. Denklem 1.’ den I/I_0 oranı e için hesaplandığında; gelen X ışınının yol uzunluğu $L = 15783 \text{ nm}$ ve Denklem 2.’ den girişim derinliği $T = 416 \text{ nm}$ olarak

hesaplanmıştır. Böylece CIS ince filmlerde yüzeyden 416 nm derinliğe kadar kırınım sinyali verisi alınmıştır.

$$I_L = I_0 e^{-\mu\rho L} \quad (1)$$

$$T = 0,5 \times L \sin \theta \quad (2)$$

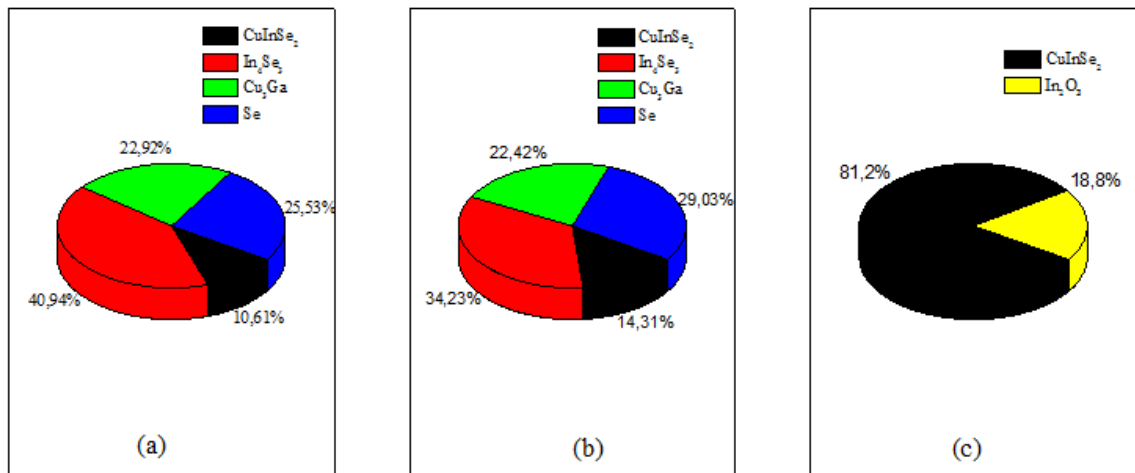
Verilen XRD grafiklerinde oluşan fazlar farklı harfler ile kodlanmış ve her harfin karşılık geldiği kristal fazı Tablo 1.'de verilmiştir.

Tablo 1. Şekil 3.'de verilen XRD grafiklerinde kullanılan harflere karşılık gelen fazlar

Harf	Faz
A	CuInSe ₂ (PDF-01-070-3356)
B	In ₂ O ₃ (PDF-00-06-0416)
C	In ₄ Se ₃ (PDF-01-071-0521)
D	Cu ₃ Ga (PDF-00-04411-19)
E	Se (PDF-03-065-1290)

Üretimden sonra tavlama işlemine tabi tutulmamış numunelerde birden fazla kristal fazın olduğu görülmüştür. Kristal yapının sıcaklık ile değişimini incelemek amacıyla numuneler vakum ortamında 400 °C, 425 °C, 450 °C, 500 °C sıcaklıklarda 30 dakika süreyle tavlammıştır. Elde edilen XRD sonucunda sadece 500 °C sıcaklıkta vakum ortamında yapılan tavlama D ve C pik şiddetlerinin azaldığı ve A pikinin şiddetinin bir miktar arttığı görülmüştür.

500 °C' de azot ortamında selenizasyona tabi tutulan numunede kristal fazlarının değiştiği ve A fazının pik şiddetinin artarak en baskın pik halini aldığı Şekil 3(d).’ de görülmüştür. Bununla beraber kullanılan azot gazının (3N 99,9% Azot) tavlama yapılan ortamdaki O₂ miktarını yeteri kadar düşürememesi nedeniyle A fazına ek olarak B fazının da olduğu tespit edilmiştir. Yapılan yarı kuantitatif analiz sonucunda X, Y ve Z grubuna ait filmlerde bulunan kristal fazların yüzdelik oranları grafiksel olarak Şekil 4.'de gösterilmiştir. Bu analizden elde edilen Cu, In, Ga ve Se elementlerinin birbirlerine göre atomik oranları da Tablo 2.' de verilmiştir.

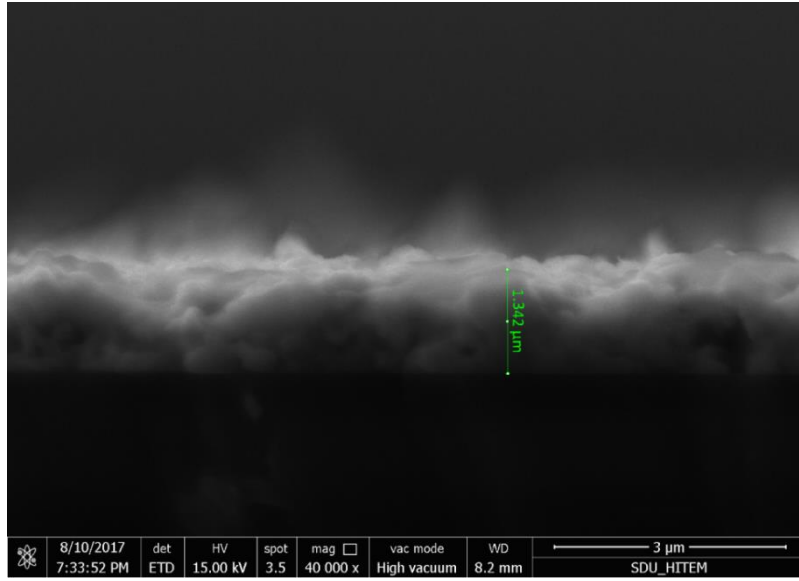


Şekil 4. a) X, b) Y ve c) Z grubuna ait filmlerde bulunan kristal fazların yüzdelik oranları

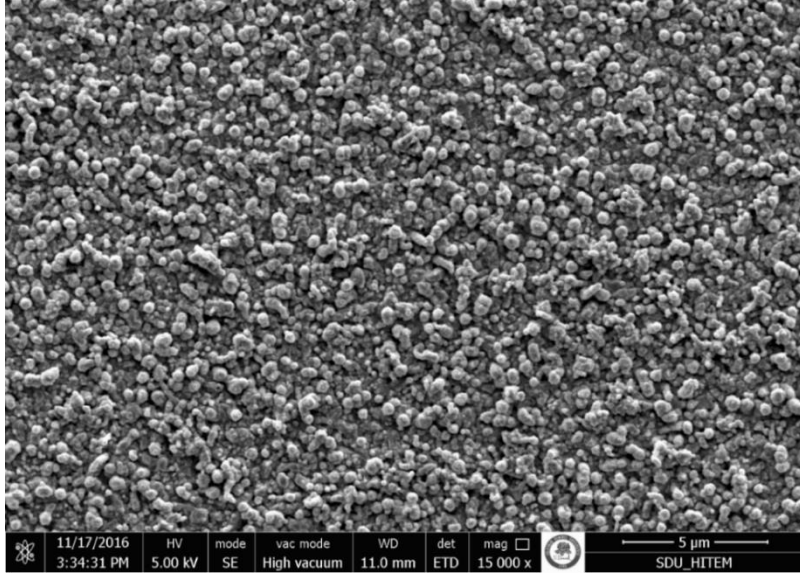
Tablo 2. Yarı kuantativ analiz sonucu her bir malzeme için atomik oranlar

Element	X Grubuna Ait Atomik Oran (%)	Y Grubuna Ait Atomik Oran (%)	Z Grubuna Ait Atomik oran (%)
Bakır	18,80	20,30	23,05
İndiyum	30,70	23,00	31,38
Galyum	6,10	5,60	0,00
Selenyum	44,40	50,60	45,55

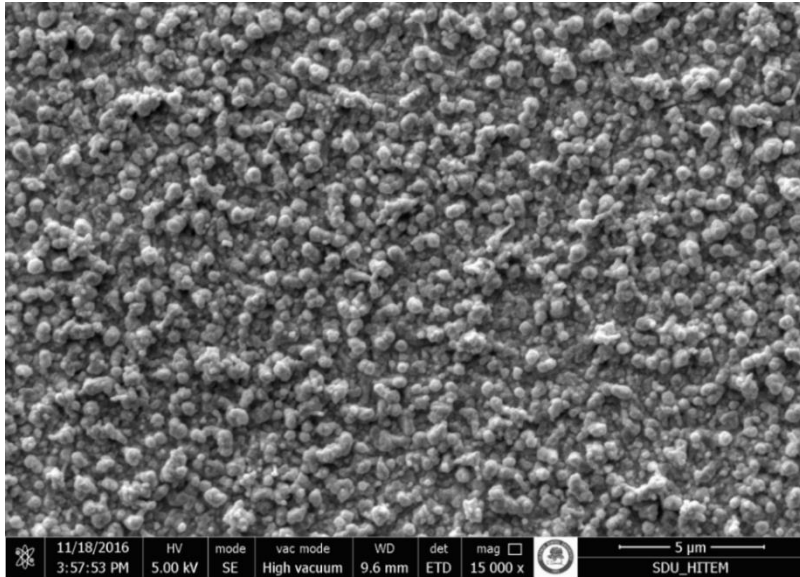
GIXRD yöntemi ile Z grubu filmlerin yüzeyinden 416 nm derinliğe kadar alınan verilerde, Ga elementine ait pik gözlenmemiş ve yarı kuantativ analizde tespit edilememiştir. Bunun sebebi tavlama sıcaklığının ve selenizasyonun etkisi ile Ga elementinin yüzeyden 416 nm' den daha derinde topraklanmasıdır. Üretim sıcaklığına bağlı olarak galyum elementinin film içerisinde belirli bir bölgede topraklanma gösterebileceği daha önce yapılan çalışmalarda rapor edilmiştir [19,20]. X grubu filmlerde CIS fazının kristal boyutu 26,9 nm, Y grubu filmlerde 30,2 nm iken, Z grubu filmlerde ise 40,3 nm olduğu belirlenmiştir. XRD sisteminde elde edilen bu veriler ile azot ortamında yapılan selenizasyon işlemiyle CIS fazının kristalleşmesinin iyileştiği açıkça görülmüştür.



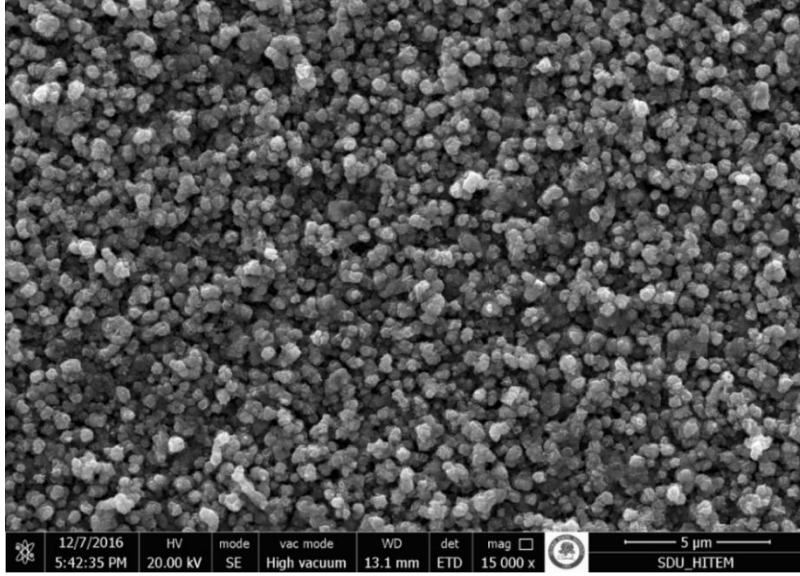
Şekil 5. Tavlama işlemine tabi tutulmamış filmlerin kesitinden alınan SEM görüntüsü



Şekil 6. Tavlama işlemine tabi tutulmamış CIS ince filminin SEM görüntüsü

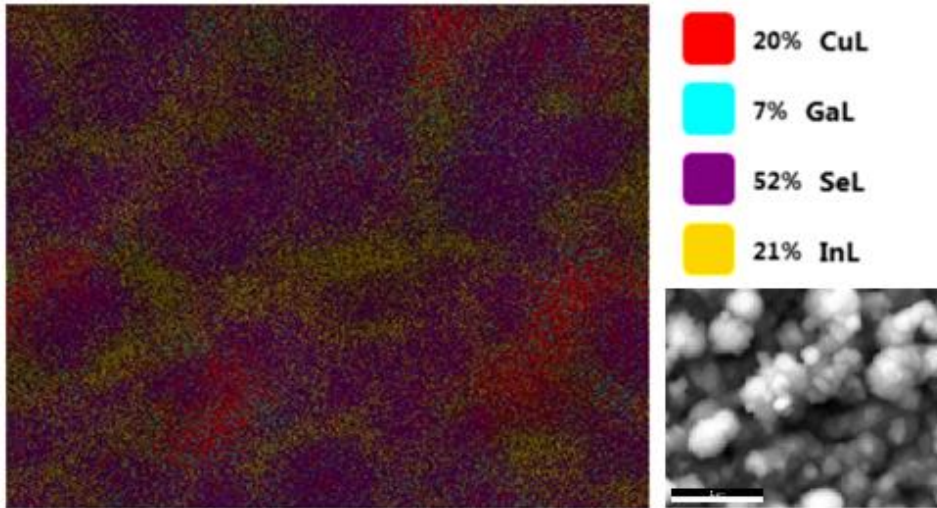


Şekil 7. 500 °C' de vakum ortamında tavllanmış CIS ince filminin SEM görüntüsü



Şekil 8. 500 °C’ de azot ortamında selenyum parçacıklarıyla tavllanmış CIS ince filminin SEM görüntüsü

X grubu filmlerin kesitinden alınan SEM görüntüsü Şekil 5.’de verilmiş ve filmlerin ortalama kalınlığının 1,34 µm olduğu tespit edilmiştir. X, Y ve Z gruplarındaki filmlerin SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 6. Şekil 7. Ve Şekil 8.’de verilmiştir. Isıl işleme tabi tutulmamış numunenin SEM görüntüsünde oluşan düzenli kümelenmeler açıkça görülmüştür. Bu görüntüler vakum ortamında yapılan tavlama işlemi sonrası alınan SEM görüntüsü ile oldukça benzerlik göstermektedir. Azot ortamında selenizasyona tabi tutulan numunelerde bu kümelenmelerin daha belirgin hale geldiği ve derinlemesine de geliştiği tespit edilmiştir. XRD verilerinde ortaya çıkan selenizasyon ile kristalleşmenin iyileşmesi, SEM görüntülerindeki kümelenmelerin değişimi ile uyumludur.



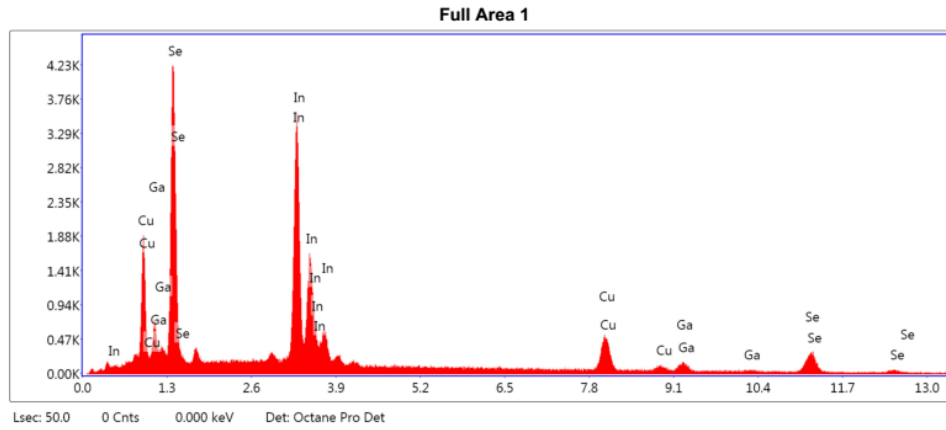
Şekil 9. X grubu numunelerin elementel haritası

X grubu numunelerin yüzeyinden elementel dağılım haritası çıkarılmıştır (Şekil 9.). Üretim sürecinde Cu, In, Ga malzemelerinin bulunduğu efüzyon fırınlarının

kapaklarının kapatılmasından sonra bir süre daha Se buharlaştırmaya devam edilmesinden dolayı yüzeyin Se bakımından zengin olması beklenmektedir. Bakır, indiyum, selenyum elementleri incelenen bölge üzerinde kısmen homojen şekilde dağılmıştır. Atomik oranlarının sırasıyla %20, %21 ve %52 olduğu bulunmuştur.

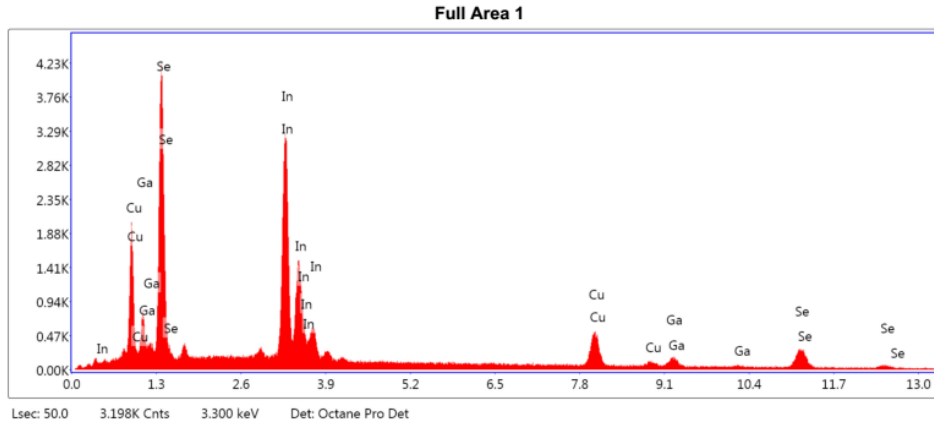
X, Y ve Z grubu numunelerde yapılan EDS analizinde sırasıyla %6, %7 ve %4 oranında Ga elementi görülmektedir. Azot ortamında selenizasyona tabi tutulan (Z grubu) numunelerde ise GIXRD ile yüzeyden 416 nm' ye kadar alınan verilerde Ga ve bileşenlerine ait bir faza rastlanmamıştır. Bu veriler azot ortamında selenizasyon sonucunda Ga elementinin yüzeyden daha derinlerde topaklandığını desteklemektedir.

kV: 20 Mag: 6525 Takeoff: 36.8 Live Time(s): 50 Amp Time(μs): 7.68 Resolution:(eV) 124.8

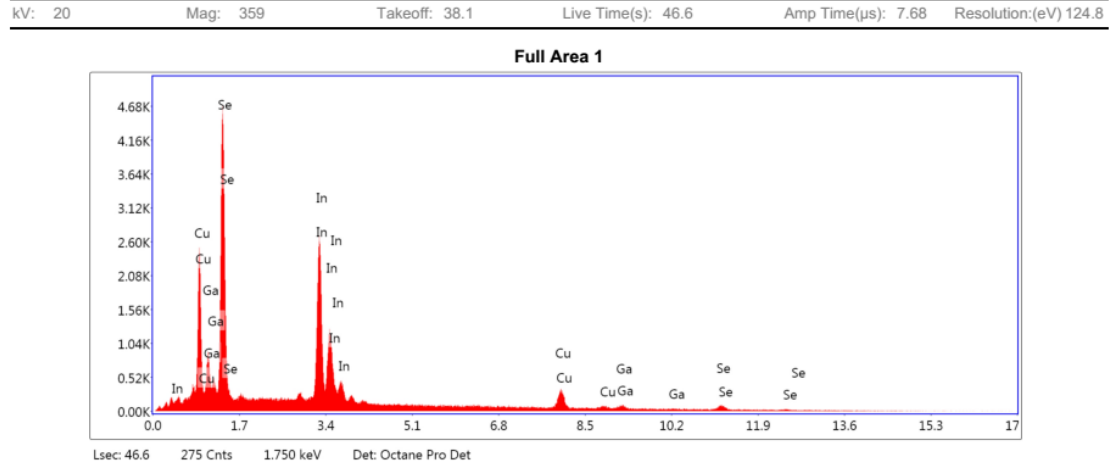


Şekil 10. Tavlama işlemine tabi tutulmamış numunenin genel elementel analizi

kV: 20 Mag: 6525 Takeoff: 36.8 Live Time(s): 50 Amp Time(μs): 7.68 Resolution:(eV) 124.8



Şekil 11. Vakum ortamında tavllanmış numunenin elementel analizi



Şekil 12. Azot ortamında tavllanmış numunenin genel elementel analizi

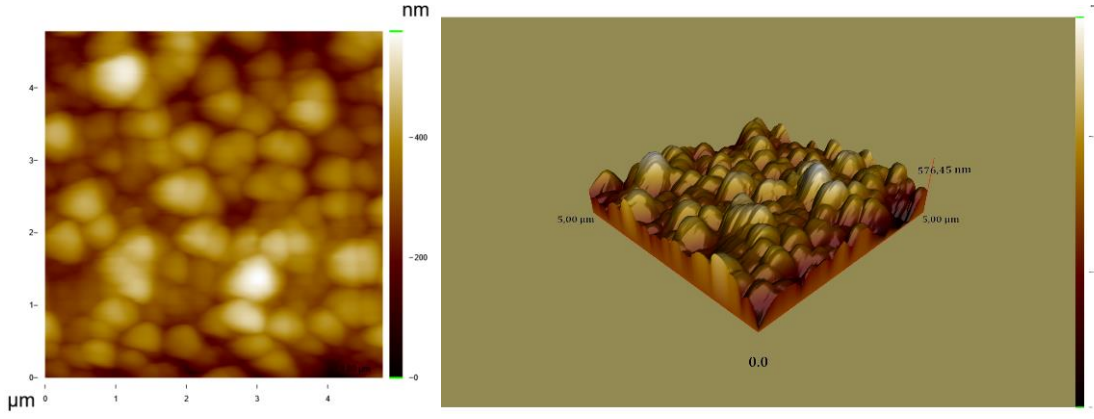
Şekil 10.'da, Şekil 11.' de ve Şekil 12.'de X, Y ve Z gruplarındaki filmlerin elementel analiz sonuçları gösterilmektedir. Elementel analiz sonuçlarından elde edilen Cu, In, Ga ve Se elementlerinin birbirlerine göre atomik oranları Tablo 3.' de verilmiştir. X grubu filmlere ait elementel analizin yapıldığı bölge ile elementel haritalandırmanın yapıldığı bölge arasındaki atomik oranların birbirine yakın olması üretilen filmlerin homojen olduğunu gösterir.

X ve Y grubu filmlerde atomik oranlar birbirlerine oldukça yakındır. Z grubu filmlerde üretim sonrası selenizasyonun bir sonucu olarak kristal fazlarda değişiklikler meydana gelmiş ve film içerisindeki toplam selenyum miktarı artmıştır. Selenyum oranının artması ile beraber malzemelerin birbirlerine göre oranları da değişiklik göstermiştir.

Tablo 3. Elementel analiz sonrası X, Y ve Z gruplarındaki filmlerin atomik oranları

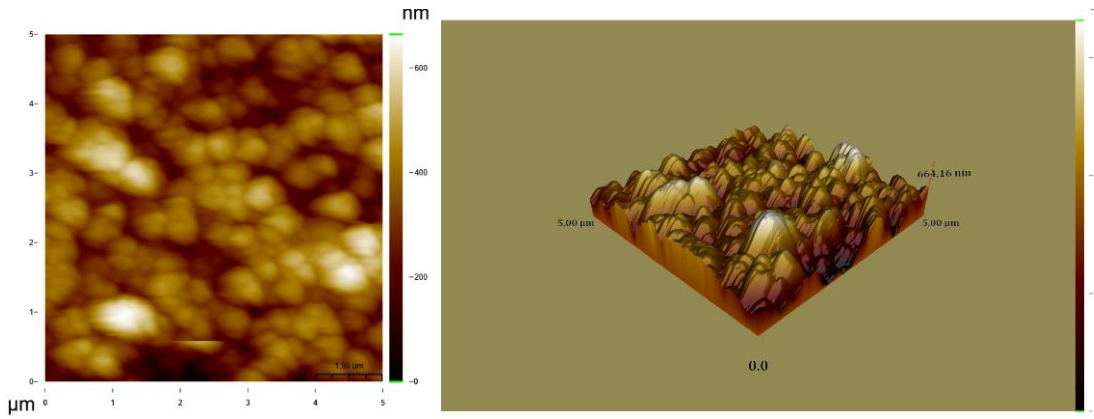
Element	X Grubuna Ait Atomik Oran (%)	Y Grubuna Ait Atomik Oran (%)	Z Grubuna Ait Atomik oran (%)
Bakır	19,24	19,05	14,30
İndiyum	31,75	31,48	32,31
Galyum	6,06	7,01	4,02
Selenyum	42,95	42,46	49,38

Bütün gruplara ait filmler AFM sisteminde $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ alanda incelenerek yüzey topoğrafyaları hakkında bilgi edinilmiştir. Şekil 13.'de X grubuna ait numunenin AFM görüntüsü verilmiş ve üretilen filmlerin pürüzlü yüzeylere sahip olduğu görülmüştür. Tavlama işlemine tabi tutulmamış numunenin yüzey pürüzlülüğünün ortalaması $R_a=62,47$ nm olarak ölçülmüştür.

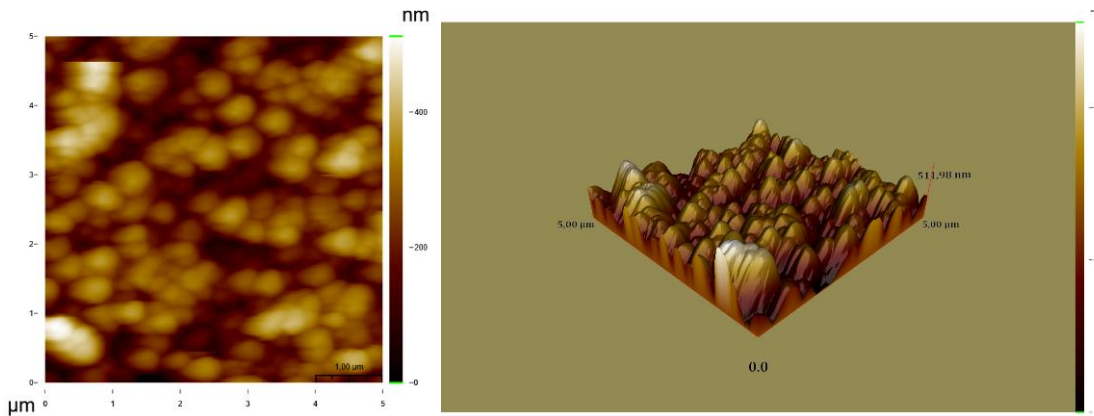


Şekil 13. Tavlama işlemine tabi tutulmamış numunenin AFM görüntüleri

Şekil 14.' de Y grubuna ait numunenin AFM görüntüleri, Z grubuna ait numunenin AFM görüntüsü Şekil 15.' de verilmiştir. Y grubu filmlerin ortalama pürüzlülüğü $R_a=63,57$ nm ve Z grubu filmlerin ortalama pürüzlülük değeri $R_a=65,98$ nm olarak ölçülmüştür.



Şekil 14. 500 °C'de vakum ortamında tavllanmış numunenin AFM görüntüleri



Şekil 15. 500 °C'de azot ortamında selenyum parçacıklarıyla tavllanmış numunenin AFM görüntüleri

4. Sonuç ve Yorum

Yapılan bu çalışma ile cam alttaşlar üzerinde aynı anda termal buharlaştırma yöntemi ile CIS ince filmler üretilmiş ve bu filmler farklı yapısal karakterizasyon sistemlerinde incelenmiştir. XRD sisteminde incelenen X, Y, Z grubuna ait tüm filmlerde CIS yapısı tespit edilmiştir. X ve Y grubu filmlerin XRD grafiklerinin birbirleri ile oldukça benzer olduğu ve iki film grubunun CIS dışında farklı kristal fazlara ait pikleri içerdiği, Z grubu filmlerde selenizasyon sayesinde farklı fazların yok olduğu ve CIS pikinin belirgin hale geldiği görülmüştür. XRD verileriyle paralel olarak kristalleşmenin iyileşmesi Z grubuna ait SEM görüntülerinde, kümelenmelerin derinlemesine gelişmesiyle kendini göstermiştir. AFM sistemi ile azot ortamında selenizasyon işlemine tabi tutulan filmlerin ve tavlansız filmlerin yüzeyleri incelenmiş ve filmlerin yüzeylerinin ortalama pürüzlülüklerinin birbirine yakın olduğu bulunmuştur. EDS analizi sonucu X ve Y grubu numunelerde benzer atomik oranlar olduğu tespit edilmiştir. Z grubu numunelerde ise selenizasyon sonucu film içerisindeki selenyum miktarının artmasıyla görece olarak diğer elementlerin oranları değişmiştir. Z grubu filmlerde yapılan elementel analiz sonucunda Ga elementinin olduğu görülmüş fakat GIXRD ile yüzeye yakın hacimden alınan XRD verilerinde Ga ve bileşiklerine rastlanmamıştır. Bunun sebebinin Ga elementinin yapıda daha derinde topraklanması olduğu düşünülmüştür. Üretim sonrası selenizasyon işleminin CuInSe₂ fazının oluşmasına yardımcı olduğu görülmüştür.

Teşekkür

Bu çalışma; S.D.Ü “Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi (SDÜ B.A.P. 4905-YL1-17 numaralı proje)” tarafından desteklenmiştir.

Kaynakça

- [1] T. Wada, N. Kohara, S. Nishiwaki, and T. Negami, “Characterization of the CuInGaSe₂/Mo interface in CIGS solar cells,” *Thin Solid Films*, vol. 387, pp. 118–122, 2001.
- [2] M. Kemell, M. Ritala, and M. Leskelä, “Thin Film Deposition Methods for CuInSe₂ Solar Cells,” *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, vol. 30, no. 1, pp. 1–31, 2005.
- [3] J. S. Ward, K. Ramanathan, F. S. Hasoon, T. J. Coutts, J. Keane, M. a. Contreras, T. Moriarty, and R. Noufi, “21,5 efficient Cu(In,Ga)Se₂ thin-film concentrator solar cell,” *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 10, no. 1, pp. 41–46, 2002.
- [4] P. Jackson, R. Wuerz, D. Hariskos, E. Lotter, W. Witte, and M. Powalla, “Effects of heavy alkali elements in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with efficiencies up to 22.6%,” vol. 4, pp. 1–4, 2016.
- [5] L. M. Mansfield, R. L. Garris, K. D. Counts, J. R. Sites, C. P. Thompson, W. N. Shafarman, and K. Ramanathan, “Comparison of CIGS Solar Cells Made With Different Structures and Fabrication Techniques,” pp. 1–8, 2016.
- [6] H.-H. Sheu, Y.-T. Hsu, S.-Y. Jian, and S.-C. Liang, “The effect of Cu concentration in the photovoltaic efficiency of CIGS solar cells prepared by co-evaporation technique,” *Vacuum*, vol. 131, pp. 278–284, 2016.
- [7] Kim G, Yang J, Nguyen T, Yoon S, Nam J, Lee D, Kim D, Kwon M, Jeon C, Kim Y, Lee S, Kim M, Jo W “High photo-conversion efficiency in double-graded Cu(In,Ga)(S,Se)₂ thin film solar cells with two-step sulfurization post-treatment”, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 25, pp. 139-148, 2017
- [8] S. Ishizuka, K. Sakurai, a Yamada, K. Matsubara, P. Fons, K. Iwata, S. Nakamura, Y. Kimura, T. Baba, H. Nakanishi, T. Kojima, and S. Niki, “Fabrication of wide-gap Cu(In_(1-x)Ga_(x))Se₂ thin film solar cells: a study on the correlation of cell performance with highly resistive i-ZnO layer thickness,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 87, no. 1–4, pp. 541–548, 2005.
- [9] R. Wuerz, a Eicke, M. Frankenfeld, F. Kessler, M. Powalla, P. Rogin, and O. Yazdani-Assl, “CIGS thin-film solar cells on steel substrates,” *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 7, pp. 2415–2418, 2009.
- [10] J. Wi, D. Cho, W. Lee, W. Seok, and Y. Chung, “Effects of Ga concentration in Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells with a sputtered-Zn(O,S) buffer layer,” *Sol. Energy*, vol.145, pp. 59-65, 2016.

- [11] S. R. Kodigala, "Thin Film and Nanostructures Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ Based Thin Film Solar Cells", Oxford UK, 2000.
- [12] A. Katerski, A. Mere, V. Kazlauskienė, J. Miskinis, A. Saar, L. Matisen, A. Kikas, and M. Krunkas, "Surface analysis of spray deposited copper indium disulfide films," *Thin Solid Films*, vol. 516, no: 20, pp. 7110–7115, 2008.
- [13] D. Lee, S. Park, and J. Kim, "Structural analysis of CIGS film prepared by chemical spray deposition," *Curr. Appl. Phys.*, vol. 11, no. 1, pp. 88–92, 2011.
- [14] F. Long, W. Wang, J. Du, and Z. Zou, "CIS(CIGS) thin films prepared for solar cells by one-step electrodeposition in alcohol solution," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 152, p. 12074, 2009.
- [15] I. Repins, M. A. Contreras, B. Egaas, C. Dehart, J. Scharf, and C. L. Perkins, "%19,9 efficient ZnO / CdS / CuInGaSe₂ Solar Cell with 81,2 % Fill Factor", *Progress In Photovoltaics: Research And Applications* no. 16, pp. 235–239, 2008.
- [16] j. Piekoszewski, j. J. Loferski, r. Beaulieu, j. Beall, b. Roessler and j. Shewchun", "*Rf-Sputtered CulnSe₂ Thin Films*", vol. 2, pp. 363–372, 1980.
- [17] P. A. Jones, A. D. Jackson, P. D. Lickiss, R. D. Pilkington, and R. D. Tomlinson, "Letter The plasma enhanced chemical vapour deposition of CuInSe₂" vol. 238, pp. 4–7, 1994.
- [18] Ugur Çevik, H. Baltaş, A. Çelik, and E. Bacaksiz, "Determination Of Attenuation Coefficients, Thicknesses And Effective Atomic Numbers For Cumse₂ Semiconductor," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 247, no. 2, pp. 173–179, 2006.
- [19] B. Jusserand and F. Molloy, "Long range gallium segregation in the AlAs layers of GaAs/AlAs superlattices," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 61, no. 4, pp. 423–425, 1992.
- [20] C. D. R. Ludwig, T. Gruhn, C. Felser, T. Schilling, J. Windeln, and P. Kratzer, "Indium-gallium segregation in CuIn_xGa_{1-x}Se₂: An Ab initio-based Monte Carlo study," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 105, no. 2, pp. 1–4, 2010.