

Düşük Tellür Katkılı CuInGaSe₂ İnce Filmlerin Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi

Yavuz ATASOY^{1*}

ÖZET: Bu çalışmada Cu(In,Ga)(Se_{1-y}Te_y)₂ ince filmleri, külçe formundaki yapının elektron demeti ile buharlaştırılıp yüksek sıcaklıkta tavlama ile elde edildi. Örneklerin X-ışını kırınım desenleri (XRD), Raman spektrumları, yüzey görüntüleri ile atomik konsantrasyon ölçümleri alınarak katkısız ve düşük Te katkılı örneklerin yapısal özellikleri ayrıntılı olarak incelenerek karşılaştırıldı. XRD desenlerinde, katkısız CIGS ince filmde, Cu(In,Ga)Se₂ ve CuIn₃Se₅ gibi bir faz ayrışımının ortaya çıktığı, Te katkısı ile beraber faz ayrışımının ortadan kalktığı görüldü. Örnekler için A₁ Raman modlarının deneysel değerleri, teorik bir yaklaşımla elde edilen değerler ile karşılaştırıldı. Yüzey fotoğrafları incelendiğinde, Te katkısı ile beraber film yüzeyinin daha düzgün (uniform) hale geldiği ve tanelerin mikron-altı boyutlarında olduğu görüldü. Benzer şekilde, yapıdaki kompozisyon profilinin iyileştiği (Ga miktarının arttığı) ve hedeflenen miktarda Te'nin neredeyse yapıya girdiği görüldü.

Anahtar Kelimeler: Bakır, İndiyum, Galyum, Selenyum, Tellür, ince film, kalkopirit kristal yapısı, CIGS

Investigation of Structural Properties of Low Te Doped CuInGaSe₂ Thin Films

ABSTRACT: In this study, Cu(In,Ga)(Se_{1-y}Te_y)₂ thin films were obtained by evaporation of the bulk form compound with electron beam followed by annealing at elevated temperature. The X-ray diffraction patterns (XRD), Raman spectra, surface images and atomic concentration measurements of the samples were analyzed and compared with the structural properties of the undoped and low Te doped samples. In XRD patterns, it was observed that a phase separation such as Cu(In,Ga)Se₂ and CuIn₃Se₅ formed in the CIGS thin film, but with the Te content, this phase separation was disappeared. Experimental values of A₁ Raman modes of the samples were compared with the values obtained by a theoretical approach. It was seen that the film surface became more uniform and the particles formed in sub-micron dimensions as the Te content increase in the film. Similarly, it was observed that the composition profile in the structure improved (the amount of Ga increased) and that the targeted amount of Te almost entered the structure.

Keywords: Copper, Indium, Gallium, Selenide, Telluride, thin film, chalcopyrite crystal structure, CIGS

¹ Yavuz ATASOY (Orcid ID: 0000-0002-6382-992X), Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Zübeyde Hanım Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu, Optisyenlik Programı, Niğde, Türkiye

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Yavuz ATASOY, e-mail: yavuzatasoy@ohu.edu.tr

GİRİŞ

Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS) bakır tabanlı I-II-VI₂ bileşik yarı iletken malzemesi, yüksek soğurma katsayısı, düşük maliyetle üretim ve esnek, hafif altlıklar üzerine kaplanabilme gibi üstün özelliklere sahip olmasında dolayı güneş pili uygulamalarında kullanılan verimli soğurma tabakalarından biridir. Şu ana kadar yapılan çalışmalarda, laboratuvar ölçekli küçük alanlarda (0.5 cm²) CIGS hücresinden % 22.9'luk verim elde edilmiştir (Kato ve ark., 2019). CIGS güneş pilleri, CIGS'in sahip olduğu yüksek soğurma katsayısı (10⁵ cm⁻¹) sayesinde, 1-2 µm kalınlıkta dahi gelen ışığın %90'ını soğurabilmektedir. Bu durum CIGS ince film tabanlı güneş hücresinde kullanılan malzeme miktarını azaltmakta dolayısıyla maliyetin düşürülmesine yol açmaktadır (Amin, 2011).

CuInSe₂ ince filminin optik bant aralığı 1.0 eV civarındadır (Basol, 1993) . Ancak yapı içerisinde Ga'un In ile yer değiştirmesi ile beraber Cu(In_{1-x},Ga_x)Se₂ soğurma tabakasının bant aralığı ideal bant aralığı değerine (1.4 eV) doğru ayarlanabilmektedir (Mudryi ve ark., 2013). Diğer taraftan, Ga kompozisyon oranının, x=(Ga)/(In+Ga), 0.3'ün üzerinde olduğu güneş pili uygulamalarında verimin kötüleştiği gözlenmiştir. Bu durum, Ga'un reaksiyon esnasında Mo geri kontak tarafına toplanması sonucu yapı içerisinde homojen olmayan Ga dağılımı (Ga-graded profile) ile açıklanmıştır (Dullweber ve ark., 2001; Liao ve ark., 2013).

Şu ana kadar, Cu-tabanlı üçlü ve/veya dörtlü yarıiletken bileşiklerin üretilmesi, karakterizasyonu ve güneş pili uygulamaları ile ilgili geniş kapsamlı araştırmalar yapılmıştır. Ancak, literatürde CuIn(Se,Te)₂ (CIST), Cu(In,Ga)Te₂ (CIGT) dörtlü veya Cu(In,Ga)(Se,Te)₂ (CIGST) beşli bileşikleri üzerine yapılan çalışmalar sınırlı kalmıştır. Bu çalışmaların birinde Aissaoui ve ark., farklı Ga oranına sahip CIGT polikristal külçe malzemeler üretmişler ve Ga katkısı ile beraber *a*, *c* örgü parametrelerindeki değişimin Vegard yasası ile

uyum içerisinde olduğunu rapor etmişlerdir (Aissaoui ve ark., 2009). Diğer taraftan, Leon ve ark., ani buharlaştırma yöntemi ile büyüttükleri CIST ince filmlerin yapısal ve opto-elektrik özelliklerini incelemişler, Cu/Te ve Cu/Se oranlarına bağlı olarak optik bant aralığının 0.85 ile 1.11 eV aralığında değiştiğini gözlemlemişlerdir. Bant aralığındaki değişimi, In'un tane sınırları ile yüzey bölgesinde birikmesi sonucunda gerçekleştiğini belirtmişler (Diaz ve Leon, 1995).

CIGST ince filmleri üzerine yapılan bir çalışmada, külçe formundaki malzemelerin elektron demeti yöntemi ile cam altlık üzerine büyütülmesi ile CuIn_{0.7}Ga_{0.3}(Se_{1-y}Te_y)₂ filmler elde edilmiş ve reaksiyon sıcaklığının ince filmlerin yapısal ve optik özellikleri üzerine etkisi araştırılmıştır (Fiat ve ark., 2014). Bu çalışmada dikkat edilmesi gereken husus, kaynak külçe malzemenin, stokiyometrik oranlarda hazırlanması ve kaplanan filmlerin 1 °C/s gibi düşük sıcaklık artış hızı ile ısı işleme maruz bırakılmasıdır. Tek hedef kaynak ile büyütülen filmlerde yüksek buhar basıncına sahip Se kaybının gerçekleşmesi olası bir durumdur. Yapıdaki Se eksikliği; i) ekstra Se katmanı kaplanması ii) yapının Se atmosferinde tavlama ile engellenebilir. Ayrıca, CIGST ince filmlerin bileşimi, faz içeriği ve kompozisyon profili çeşitli faktörler tarafından belirlenmektedir. CIGS ince filminin kalkopirit kristal formuna dönüşmesi için gerekli olan tavlama sıcaklığına ulaşma süresi, yani çıkış hızı, bu faktörlerden biri olarak gösterilebilir. Çünkü yüksek çıkış hızlarının kullanıldığı reaksiyonlarda, metalik katmanların üzerinde yer alan kalkojen tabakasının (Se ve Te) topaklanmasını önleyeceği/azaltacağı tahmin edilmektedir. CIGS kristal yapısının oluşumu esnasında benzer durumların düşük ısıtma hızlarında meydana geldiği rapor edilmektedir (Palm ve ark., 2003). Te katkı CIGS ince film üzerine gerçekleştirilen farklı bir çalışmada, termal olarak kaplanan Cu, In ve Ga metalik ve kalkojen tabakalarının tavlama ile CIGST ince

filmleri iki-aşamalı yöntemle üretilmiştir. Te katkısının ve tavlama sıcaklığının, elde edilen filmlerin morfolojisi ve faz oluşumu/ayrışması üzerine etkisi ayrıntılı olarak incelenmiştir (Atasoy ve ark., 2015). Yakın zamanda gerçekleştirilen bir diğer araştırmada ise Mo kaplı esnek altlıklar üzerine iki-aşamalı yöntem kullanarak CIGST ince filmlerini üretilmiştir. Detaylı yapısal incelemeler sonucunda, güneş pili optimizasyonu için, düşük Te katkısı kullanılmasıyla (%5-%25 oranında), CIGS ince filmlerinde Ga dağılımının kontrol edilebileceği sonucu önerilmiştir (Atasoy ve ark., 2018). Ancak yapılan çalışmalarda %50 Te katkılı CIGS ince filmlerin yapısal özellikleri üzerine yapılan değerlendirmeler sonucu ideal soğurma katmanı için Te katkı miktarının düşük oranda önerildiği tespit edilmiş olup, bu değerlendirmeler ışığında yüksek çıkış hızlarının kullanıldığı herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu anlamda, düşük miktarda Te katkısının CIGS ince filminin yapısal özellikleri üzerine etkisinin ayrıntılı olarak incelenmesi gerekmektedir.

Bu çalışmada, düşük Te katkılı polikristal CIGST ince filmleri elektron demeti buharlaştırma yöntemi kullanılarak cam altlıklar üzerine kaplandı ve sonra yüksek sıcaklık çıkış hızı (yaklaşık 5°C/s) kullanılarak tavlama işlemi gerçekleştirildi. Te katkısının CIGS ince filmlerinin yapısal özellikleri üzerine etkisi incelendi.

MATERYAL VE YÖNTEM

Katkısız ve düşük Te katkılı ($y=0.2$ ve 0.4) olmak üzere hedeflenen üç farklı $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}(\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y)_2$ kristal külçe (bulk) bileşikleri sentezlendi. Bunun için yüksek saflıktaki (99.999%, Sigma-Aldrich) Cu, In, Ga, Se ve Te elementleri istenilen oranlarda bir araya getirilerek boşaltılmış ($\sim 10^{-3}$ Torr) kuvars ampullerle kapatıldı. Kapalı kuvars ampuller sonra 1100 °C'deki fırına yerleştirildi ve bu sıcaklıkta 24 saat bekletildi. Daha sonra fırın oda sıcaklığına kadar yavaşça soğutuldu. Homojen CIGST külçe alaşımları elde edebilmek için

kuvars ampuller, hem ısıtma hem de soğutma işlemi sırasında sürekli olarak sallandı. CIGST külçe işlemi için deneysel süreç ayrıntılı olarak açıklandığı çalışmalar vardır (Fiat ve ark., 2013).

Elektron demeti ile buharlaştırma sistemine CIGST kristal külçeleri kullanılarak CIGST ince filmleri cam altlıklar üzerine kaplandı. Ayrıca Sodyumun, CIGS'ın tane oluşumu ve elektriksel özellikleri üzerindeki pozitif etkisi olduğu bilinmektedir (Sun ve ark., 2017). Bu sebeple, CIGST bileşiğine düşük miktarda Na katabilmek için, yaklaşık 3-4 nm kalınlığında ince bir NaF katmanı kaplandı. Hem CIGST hem de NaF katmanlarının kaplama işlemi, elektron demeti buharlaştırma sisteminde bulunan iki ayrı bölmenin kullanılmasıyla gerçekleştirildi. Bu sayede, CIGST ve NaF aynı vakum altında tek seferde cam altlıklar üzerine kaplanabildi. Kaplama işlemi 6×10^{-6} Torr vakum altında gerçekleştirildi ve kaplama esnasında altlık sıcaklığı 200°C'de tutuldu. Selenyum, yüksek buhar basıncına sahip olmasından buharlaştırma esnasında yapıdan kolayca ayrılabilen ve filmlerde Se-eksikliği görülmektedir. Bu sebeple selenyum kaybını telafi etmek için, ısıl işlem görmeyen CIGST ince filmleri üzerine, ekstra Se katmanı (%30) termal buharlaştırma sistemi kullanılarak kaplandı. Bu işlem, 4×10^{-5} Torr basıncında, filament sistemi içine yerleştirilmiş bir Mo kayıkçığındaki Se peletleri kullanılarak gerçekleştirildi. Se ve NaF katmanlarının kalınlığı, Inficon SQM 160 kalınlık profilometresi ile belirlendi. En son aşamada örnekler 550°C'de 30 dakika boyunca (5%) H₂ + (95%) Ar atmosferinde tavlandı. Sıcaklık çıkış hızı $\sim 5^\circ\text{C}/\text{s}$ olarak belirlendi. Kolay anlaşılabilmesi bakımından, $y=0$ katkısız örneği CIGS, $y=0.2$ katkılı örneği CIGST-2 ve $y=0.4$ katkılı örneği ise CIGST-4 olarak kodlandı.

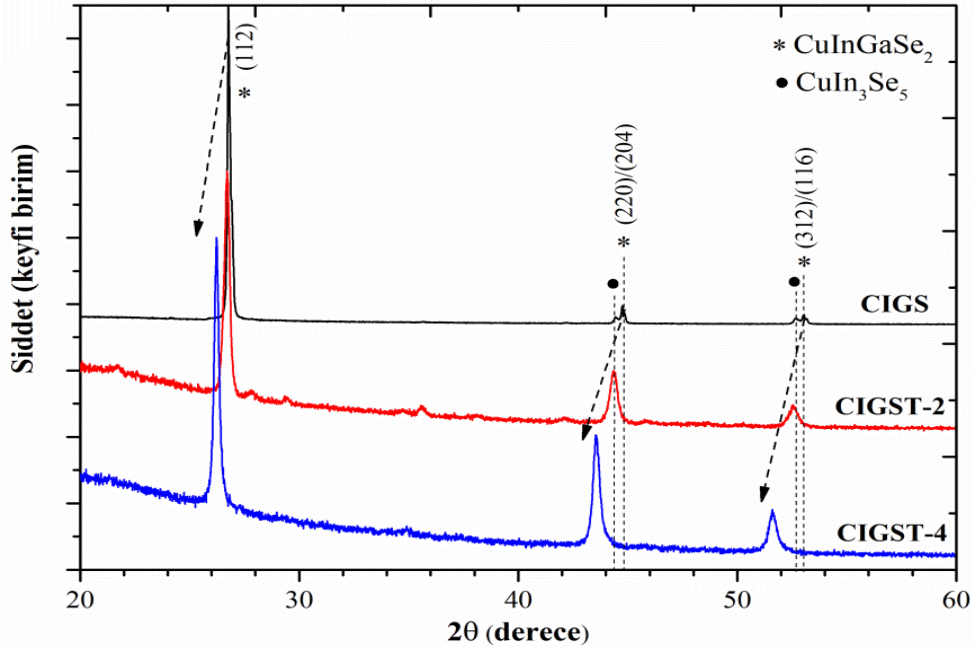
CIGST ince filmlerinin kristal yapısı ve yapısal özelliklerini belirlemek için Rigaku Smartlab difraktometresi kullanılarak X-ışını kırınım (XRD) ölçümleri alındı. Örneklere ait XRD ölçümleri, oda sıcaklığında, $20^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ aralığında, $0,02^\circ$ lik adımlarla alındı. CIGST

filmlerine ait Raman ölçümleri Renishaw inVia spektrometresi (uyarma dalga boyu 633 nm) kullanılarak alındı. CIGST örneklerin morfolojik özellikleri hakkında bilgi JEOL JSM 6610 marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) cihazı ile belirlenirken, örneklerin kimyasal kompozisyonları SEM cihazına bağlı olan Inca X-act (Oxford Instruments) enerji dağılımı X-ışını spektrometresi cihazı (EDS) kullanılarak tayin edildi.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Saf selenyum içeren katkısız CIGS ve Te katkılı CIGST-2 ile CIGST-4 filmlerin kristal yapılarını incelemek amacıyla elde edilen XRD kırınım desenleri Şekil 1 ile verildi. Katkısız örneğine ait kırınım deseni incelendiğinde, CIGS filminin kalkopirit yapıda büyüdüğü görüldü. Kalkopirit yapıya ait (112) düzleminde maksimum şiddette keskin bir pik görülürken, yine aynı fazın (211), (213)/(105) (220)/(204) ve (312)/(116) yansıma düzlemlerine ait pikleri de tespit edildi (JCPDS: 00-035-1102). CIGS

örneğinin kırınım deseninde karakteristik pikler haricinde ikincil fazların $2\theta = 44.4$ ve 52.7° civarında olduğu görüldü. Sadece katkısız örnekte görülen bu ikincil piklerin düzenli kusur bileşiği (ODC) olarak adlandırılan In-zengini CuIn_3Se_5 fazına ait olduğu belirlendi (JCPDS:00-051-1221). Bu faz n-tipi iletkenlik gösteren yüzey kusur fazı olarak da bilinir (Marudhahalam ve ark., 1997). Bu yapının oluşumu, CuInSe_2 (CIS) ve CuGaSe_2 (CGS) fazlarının farklı aktivasyon enerjilerine sahip olmasından dolayı serbest yüzey enerjilerinin de farklılık göstermesi ile açıklanabilir. Şöyle ki, CIS fazının aktivasyon enerjisi (~ 124 kJ/mol), CGS'den (~ 144 kJ/mol) daha küçüktür. Bu durum, CIS'in serbest yüzey enerjisinin, CGS'den daha küçük olması ile ilişkilidir (Kim, 2006). Bu duruma göre, In'un tercihli olarak yüzey bölgesine toplanması yani Ga ve In'un homojen bir dağılım göstermemesi sonucunda yapıda keskin ve tek bir profil CIGS kristal yapısı yerine, Cu(In,Ga)Se_2 ve CuIn_3Se_5 gibi bir faz ayrışımının meydana geldiği düşünülmektedir.



Şekil 1. CIGS, CIGS-2 ve CIGST-4 ince filmlerinin X-ışını kırınım desenleri

Şekil 1'de kesikli çizgilerle gösterildiği üzere, Te katkısının artmasıyla beraber pik pozisyonlarının katkısız filmde Te katkılı

filmlere doğru küçük açılara kaydığı tespit edildi. Bununla beraber örneklerin (112) pik pozisyonlarına ait 2θ değerlerinin de sırasıyla

26,8°'den 26,7°'ye ve daha sonra 26,3°'e doğru kademeli olarak beklenildiği gibi azaldığı kayıt edildi. Bu durum, Te atomlarının CIGS yapısı içerisine girmesi ve örgü içerisinde Se atomları ile yer değiştirmesi ile açıklanabilir. Diğer taraftan, katkısız filmde meydana gelen ikili pik yapısının, Te katkısı ile birlikte ortadan kalktığı ve CIGST filmlerin tek fazlı kalkopirit kristal davranış gösterdiği tespit edildi. Bunun yanında, örneklerin (112) pik genişlikleri ile belirlenen ve kristal kalitesinin bir ölçüsü olarak tarif edilen yarı-maksimum tam genişlik (FWHM) değerlerine göre, Te katkısının (CIGST-2) artmasıyla beraber FWHM değerinin 0.16°'den 0.26°'ye çıktığı ve CIGST-4 filmi için bu değer sabit kaldığı görüldü. Bu sonuçlara göre, Te katkılı örnekler her ne kadar tek fazlı bir yapı gibi görülse de, kırınım desenlerinde tespit edilen geniş pikler, filmlerin tabakalaşmış farklı kompozisyona sahip olduğunu bizlere göstermektedir. Ancak buradaki tabakalaşma, katkısız örnekte olduğu gibi CIS ve CIGS faz ayrışmasını meydana getirecek düzeyde ve netlikte değildir. Diğer bir hususta, (112) piklerine ait FWHM değerlerine bakıldığında, CIGST beşli yapısındaki kalkojenlerin (Se ve Te) katmanlar boyunca düzgün dağılım gösterdiği belirlendi. Eğer ince film içerisinde normal olmayan bir dağılım meydana gelmiş olsaydı, Te katkısının artmasıyla kristallenmenin kötüleşmesi (FWHM değerinin artması) elde edilen çalışmalarda görülen Mo/CIT/CIS gibi ikili bir yapının oluşması beklenirdi [Herberholz ve Carter, 1995).

Raman spektrumu ile CIGS filmlerin kalkopirit kristal formda oluştuğu teyit edilebilirken diğer taraftan XRD'nin belirleyemediği ikincil fazların veya kırınım açılarının yakınlığından dolayı CIGS ile üst üste gelebilen istenmeyen Cu_{2-x}Se gibi fazların da tespiti yapılabilmektedir. Örneklere ait Raman spektrumu Şekil 2 ile gösterilmektedir. Katkısız CIGS örneğine ait spektruma bakıldığında, 175 cm⁻¹'de konumlanan baskın Raman pikinin kalkopirit formda oluşan CIGS kristal yapısının

A₁ moduna karşılık geldiği belirlendi (Mandati ve ark., 2013). Bununla beraber aynı örnek için, 211 ile 229 cm⁻¹'de görülen piklerin sırasıyla CIGS'ın B₂/E ve B₂ titreşim modlarına karşılık geldiği tespit edildi [Mandati ve ark. 2013; Papadimitrio ve ark., 2005). 151 cm⁻¹'de tespit edilen geniş pikin, Cu-fakiri CIGS filmlerinde görülen ODC fazına ait olduğu belirlendi. ODC fazının oluşumu, hem CIGS örneğinin XRD ölçümleri ile hem de literatürdeki çalışmalar ile de doğrulanmıştır (Rincon ve ark., 1998). Te katkılı örneklere ait Raman spektrumları incelenerek CIGS filmi ile kıyaslandığında, baskın Raman A₁ piklerinin daha geniş bir yapıda oluştuğu görüldü. CIGST-2 A₁ pik konumunun artan Te katkısı ile azalarak 144 cm⁻¹'den 141 cm⁻¹'e doğru kaydığı görüldü.

CIGST beşli bileşiklere üzerine yapılan çalışmalar incelendiğinde bu bileşiklerin Raman spektrumu üzerine herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu durumu irdelemek için, bir deneysel yaklaşım metodu geliştirerek CIGST-2 ve CIGST-4 bileşiklerinin A₁ modu frekans konumu belirlenmeye çalışıldı. Neumann tarafından kalkopirit yapılarında görülen titreşim frekanslarının yakın komşular arasındaki bağ kuvvetleri ile ilişkili olması esasına dayalı bir yaklaşım önerilmiştir. Bu yaklaşıma göre A₁ modunun frekansı (Neumann, 1985);

$$\nu = [2(\alpha_{\text{Cu-VIA}} + \alpha_{\text{III-VIA}}) / M_{\text{VIA}}]^{1/2} \quad (1)$$

denklemleri ile verilmiştir. Burada M_{VIA}, yapının içerdiği VIA grubuna ait elementin (Se veya Te) kütlesidir. α ise, katyon-kalkojenler arasındaki (en yakın komşular) bağ gerilme kuvvetleridir. Neuman tarafından önerilen ve çinko-blend yapılar için en yakın komşular arasındaki bağ kuvvetinin belirlenmesinde kullanılan $\alpha = AR^{-n}$ denklemi ile bir yakınlık kurulmasıyla kalkopirit yapılar için bağ gerilme kuvvetleri hesaplanabilir. Kalkopirit yapılarında, $n=3.01$ için (Neumann, 1985) bağ gerilme kuvvetleri aşağıdaki denklemler yardımıyla hesaplanabilir.

$$\alpha_{\text{Cu-VIA}} = (A_{\text{Cu-VIA}})^* (R_{\text{Cu-VIA}}^{-3.01}) = \{(1-x) * A_{\text{Cu-Se}}(\text{CuInSe}_2) + (x) * A_{\text{Cu-Se}}(\text{CuGaSe}_2)\} * (1-y) * \{R_{\text{Cu-Se}}\}^{-3.01} + \{(1-x) * A_{\text{Cu-Te}}(\text{CuInTe}_2) + (x) * A_{\text{Cu-Te}}(\text{CuGaTe}_2)\} * (y) * \{R_{\text{Cu-Te}}\}^{-3.01} \quad (2)$$

$$\alpha_{\text{III-VIA}} = (A_{\text{III-Te}} - b_{\text{III-VIA}}) * (R_{\text{III-Te}}^{-3.01}) = \{(1-x) * A_{\text{In-Se}}(\text{CuInSe}_2) + (x) * A_{\text{Ga-Se}}(\text{CuGaSe}_2)\} * (1-y) * R_{\text{III-Se}}^{-3.01} + \{(1-x) * A_{\text{In-Te}}(\text{CuInTe}_2) + (x) * A_{\text{Ga-Te}}(\text{CuGaTe}_2)\} * (y) * R_{\text{III-Te}}^{-3.01} \quad (3)$$

Burada, “x”, (Ga/(Ga)+(In) metalik oranı iken “y” (Te)/(Te)+(Se) oranına karşılık gelmektedir. Kovalent bağ uzunlukları olan $R_{\text{III-Se}}$ ve $R_{\text{III-Te}}$ ile $A_{\text{Cu-Se}}$ ve $A_{\text{Cu-Te}}$ parametrelerinin literatür değerleri kullanılarak $\alpha_{\text{Cu-VIA}}$ ve $\alpha_{\text{III-VIA}}$ en yakın komşu atomlar arasındaki etkileşime bağlı gerilme kuvvetleri Eşitlik 2 ve 3 yardımıyla hesaplandı. Eşitlik 3’te görülen “b” değeri filmin kompozisyona bağlı bir bozulma faktörüdür.

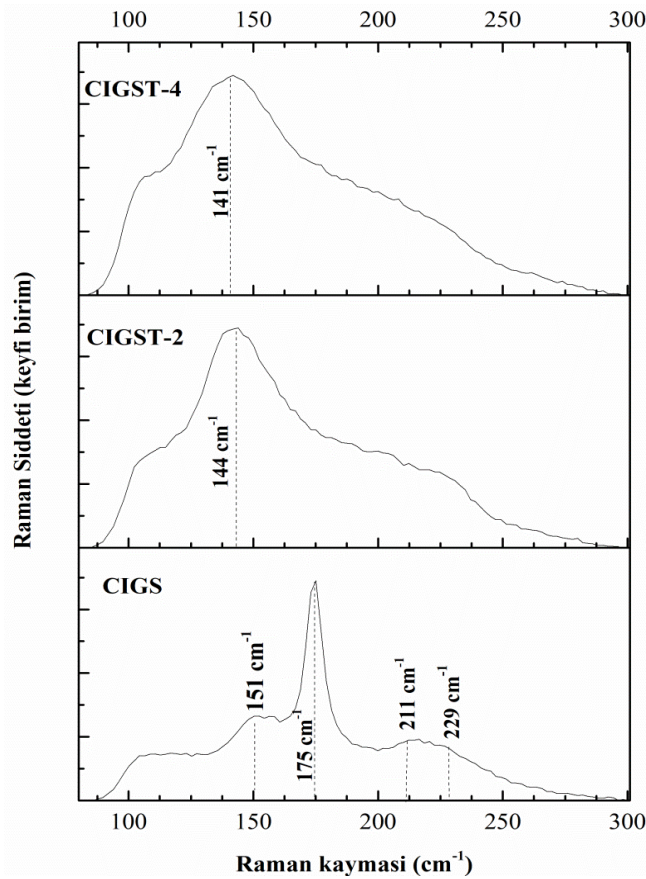
b, düzeltme parametresi Se ve Te katkılı örnekler için ayrı ayrı aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanabilmektedir.

$$b = 30 * \{(1-x) * f_{\text{In-VIA}} + (x) * f_{\text{Ga-VIA}}\} \quad (4)$$

Burada x, Ga katkı miktarını, f ise katyon-kalkojen bağlarının iyonitesitesini ifade etmektedir. III-VIA bağlarının iyonisite değerleri birbirine yakın olup yaklaşık 0.72’dir. Belirli bir yaklaşım ile kurulan bu denklemde katyon-kalkojen bağlarının kovalent karakterde olduğu varsayılmaktadır. Ancak, özellikle, III-kalkojen bağlarının Cu-Kalkojen bağlarından çok daha fazla iyonik karaktere sahip olduğu belirlenmiştir. (Xue ve ark., 2000). III-Te ve III-Se bağlarının iyonitesite etkisini azaltmak için düzeltme parametre değerleri $b_{\text{III-Te}}$ ve $b_{\text{III-Se}}$ için sırasıyla 19 ve 20 olarak Eşitlik 3’e eklendi. Elde edilen bağ gerilme kuvvetlerinin Eşitlik 1’de yerlerine yazılması ile çalışmada kullanılan örnekler için A_1 Raman modlarının teorik değerleri, deneysel ve literatür değerleri ile birlikte Çizelge 1’de verildi. Ayrıca teorik yaklaşımın doğruluğunu teyit etmek amacıyla deneysel olarak

çalışılmamış olsa da CIGT örneğinin A_1 modunun teorik değeri de Çizelge 1’de verildi. Saf Se ve saf Te içeren örneklerin teorik yaklaşımın deneysel sonuçlar ve/veya yapılmış diğer çalışmalar ile büyük uyum içerisinde olduğu görülmektedir. Ancak, katkılı her iki örnekte benzer uyuma rastlanmamıştır. Bir sonraki bölümde tartışılacağı üzere, filmleri oluşturan elementlerin atomik konsantrasyonlarındaki büyük dalgalanmaların, Raman modu için teori-deneysel dengesini olumsuz yönde etkilediği sonucunu çıkarılabilir.

CIGS, CIGST-2 ve CIGST-4 örneklerinin atomik konsantrasyon değerleri ve bunlara bağlı atomik oranları Çizelge 2 ile verildi. CIGS tabanlı yüksek verimli güneş pillerinde Cu-fakiri CIGS soğurma katmanı kullanılmaktadır ve Cu oranı 0.7-1.0 aralığında değişmektedir. Buna göre, özellikle CIGST-2 ve CIGST-4 örneklerdeki Cu miktarının istenilen seviyeden daha düşük olduğu görülmektedir. Külçe formundaki CIGST bileşiklerinin buharlaştırılması esnasında, erime sıcaklığı Cu’ya göre nispeten düşük olan diğer elementler önce buharlaşır ve altlığa ulaşır. Ancak Cu’nun yüksek erime sıcaklığına (1085°C) sahip olmasından dolayı yapıdan buharlaştırılması ve kontrol edilmesi zordur. Örneklerdeki bakır eksikliğinin bu durumdan kaynaklandığı düşünülmektedir. Diğer taraftan, Te katkısının artması ile beraber yapıdaki kompozisyon profilinin iyileştiği (Ga miktarının arttığı) ve hedeflenen miktarda Te’ün neredeyse yapıya girdiği görüldü.



Şekil 2. CIGS, CIGS-2 ve CIGST-4 ince filmlerinin Raman spektrumları

Çizelge 1. Kalkopirit yapılı örneklerin A₁ modalarına ait deneysel-teorik değerler verildi. Ayrıca, [a] (Mandati ve ark., 2013), [b] (Rincon ve ark., 200), [c] (Erkan ve ark., 2019) kaynaklı çalışmalardan A₁ mod değerleri çizelgeye eklendi.

Örnek	A ₁ Raman Modu (cm ⁻¹)		
	Deneysel	Teorik	Referans
CIGS	175	174	175 ^[a]
CIGST-2	144	162	-
CIGST-4	141	152	-
CIGT	-	124	125 ^[b] 127 ^[c]

Çizelge 2. CIGS, CIGST-2 ve CIGST-4 örneklerinin EDS analiz sonuçları

Örnek	Atomik Konsantrasyon					Atomik Oranlar		
	Cu (%)	In (%)	Ga (%)	Se (%)	Te (%)	$\frac{[Cu]}{([Ga] + [In])}$	$\frac{[Ga]}{([Ga] + [In])}$	$\frac{[Te]}{([Te] + [Se])}$
CIGS	23.2	21.9	4.5	50.5	-	0.88	0.17	-
CIGST-2	14.0	25.5	6.8	45.5	8.2	0.43	0.21	0.15
CIGST-4	16.1	24.7	6.6	35.2	17.5	0.51	0.21	0.33

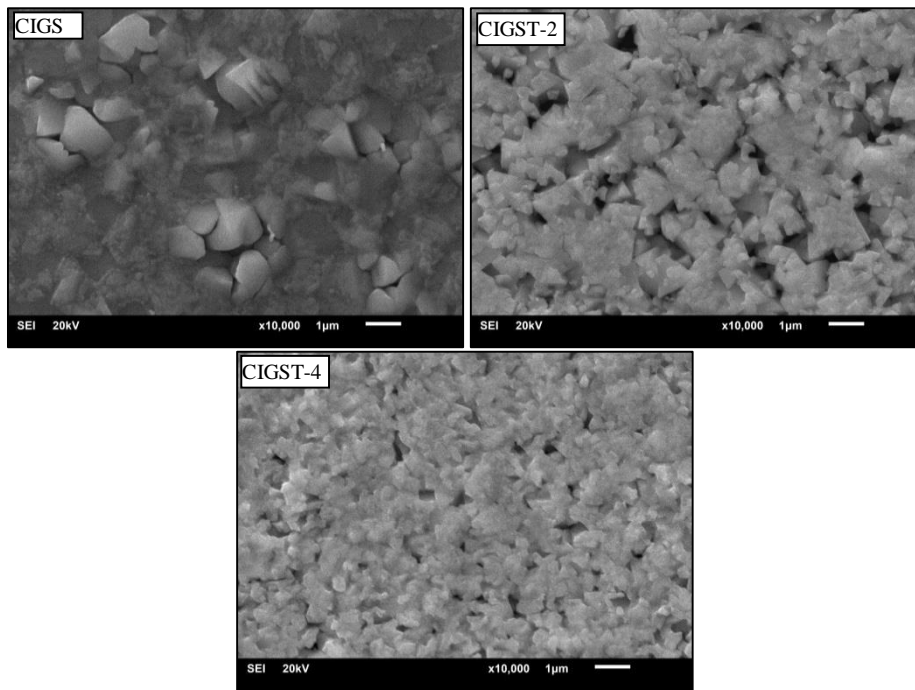
Cu(In,Ga)(Se_{1-y}Te_y)₂ örneklerinin SEM görüntüleri Şekil-3 ile verildi. Te katkısız (CIGS) filmde üst üste binmiş iki tabakalı bir yapının oluştuğu görüldü. Alt tabaka çok küçük boyutlu

tanelerden oluşurken, bu tabakanın üzerinde 0.5-1.5 µm büyüklüğünde homojen dağılıma sahip olmayan tanelerin oluştuğu tespit edildi. Te katkılı örneklerde ise tane sınırlarının belirsiz

olduğu eriyik bir yapının oluştuğu görülürken, film yüzeyinin daha düzgün (uniform) hale geldiği ve tanelerin tamamının mikron-altı boyutlara düştüğü görüldü. Ayrıca CIGST-2 film yüzeyinde görülen boşlukların büyüklüğünün ve sayısının, Te katkısının artması ile beraber (CIGST-4) azaldığı göze çarpmaktadır.

Cu(In,Ga)(Se_{1-y}Te_y)₂ örneklerinin SEM görüntüleri Şekil 3 ile verildi. Te katkısız (CIGS) filminde üst üste binmiş iki tabakalı bir yapının oluştuğu görüldü. Alt tabaka çok küçük boyutlu

tanelerden oluşurken, bu tabakanın üzerinde 0.5-1.5 µm büyüklüğünde homojen dağılıma sahip olmayan tanelerin oluştuğu tespit edildi. Te katkılı örneklerde ise tane sınırlarının belirsiz olduğu eriyik bir yapının oluştuğu görülürken, film yüzeyinin daha düzgün (uniform) hale geldiği ve tanelerin tamamının mikron-altı boyutlara düştüğü görüldü. Ayrıca CIGST-2 film yüzeyinde görülen boşlukların büyüklüğünün ve sayısının, Te katkısının artması ile beraber (CIGST-4) azaldığı göze çarpmaktadır.



Şekil 3. CIGS, CIGST-2 ve CIGST-4 ince filmlerinin yüzey görüntüsü

SONUÇ

Te katkı oranı $y=0$, 0.2 ve 0.4 olan Cu(In,Ga)(Se_{1-y}Te_y)₂ ince filmleri elektron buharlaştırma sistemi ile üretildi. Tavlanan filmlerin hepsinin kalkopirit yapıda kristalleştiği görülürken, Te katkısının faz oluşumu/dağılımı üzerine direkt etkisinin olduğu belirlendi. Yeni bir teorik yaklaşım ile örneklerin A₁ Raman modlarının teorik değerleri hesaplandı ve deneysel değerler ile karşılaştırıldı. Te'ün film yüzeyini düzleştirmediği, film yüzeyindeki boşluk sayısını ve büyüklüğünü azalttığı görüldü. Tüm bu değerlendirmeler ışığında, düşük

miktarda Te katkılı CIGS ince filmlerinin, CIGS-tabanlı güneş pillerinde alternatif bir soğurma katmanı olarak kullanılabileceği sonucuna varabiliriz.

KAYNAKLAR

- Aissaoui O, Bechiri L, Mehdaoui S, Benslim N, Benabdeslem M, Portier X, Lei H, Doualan J, Nouet H, Otmani A, 2009. Study of Flash Evaporated CuIn_{1-x}Ga_xTe₂ (x= 0, 0.5 and 1) Thin Films. Thin Solid Films, 517(7): 2171-2174.
- Amin N, 2011. Promises of Cu(In,Ga)Se₂ Thin Film Solar Cells From the Perspective of Material Properties, Fabrication Methods and Current Research Challenges. Journal of Applied Sciences, 11(3): 401-410.

- Atasoy Y, Başol B, Olğar M, Tomakin M, Bacaksız E, 2018. Cu(In,Ga)(Se,Te)₂ Films Formed on Metal Foil Substrates by a Two-Stage Process Employing Electrodeposition and Evaporation. *Thin Solid Films*, 649: 30-37.
- Atasoy Y, Başol B, Polat İ, Tomakin M, Parlak M, Bacaksız E, 2015. Cu(In,Ga)(Se,Te)₂ Pentenary Thin Films Formed by Reaction of Precursor Layers. *Thin Solid Films*, 592: 189-194.
- Basol BM, 1993. Preparation Techniques for Thin-Film Solar-Cell Materials - Processing Perspective. *Japanese Journal of Applied Physics*, 32(S3): 35-40.
- Diaz R, Leon M, 1995. Effect of the Composition and Anion Vacancies in the Band Gap and Band Levels of Cu-In-Se-Te Thin Films. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 13(6): 2803-2807.
- Dullweber T, Lundberg O, Malmström J, Bodegård M, Stolt L, Rau U, Schock HW, Werner JH, 2001. Back Surface Band Gap Gradings in Cu(In, Ga)Se₂ Solar Cells. *Thin Solid Films*, 387(1): 11-13.
- Erkan S, Başol BM, Atasoy Y, Çiriş A, Yüksel ÖF, Bacaksız E, 2019. Cu(In,Ga)Te₂ Film Growth by A Two-Stage Technique Utilizing Rapid Thermal Processing. *Semiconductor Science and Technology*, 34(3): 035011-035018.
- Fiat S, Koralli P, Bacaksiz E, Giannakopoulos K, Kompitsas M, Manolakos D, Çankaya G, 2013. The Influence of Stoichiometry and Annealing Temperature on the Properties of CuIn_{0.7}Ga_{0.3}Se₂ and CuIn_{0.7}Ga_{0.3}Te₂ Thin Films. *Thin Solid Films*, 545: 64-70.
- Fiat S, Polat I, Bacaksiz E, Çankaya G, Koralli P, Manolakos DE, Kompitsas M, 2014. Optical and Structural Properties of Nanostructured CuIn_{0.7}Ga_{0.3}(Se_(1-x)Te_x)₂ Chalcopyrite Thin Films—Effect of Stoichiometry and Annealing. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 14(7): 5002-5010.
- Herberberholz R, Carter MJ, 1995. Investigation of the chalcogen interdiffusion in CuIn(TeSe)₂ thin films, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 44 (1996): 357-366.
- Kato T, Wu J-L, Hirai Y, Sugimoto H, Bermudez V, 2019. Record Efficiency for Thin-Film Polycrystalline Solar Cells Up to 22.9% Achieved by Cs-Treated Cu(In,Ga)(Se,S)₂. *Ieee Journal of Photovoltaics*, 9(1): 325-330.
- Kim WK, 2006. Study of Reaction Pathways and Kinetics in Cu(In_xGa_{1-x})Se₂ Thin Film Growth. University of Florida, Doctoral Thesis.
- Liao K-H, Su C-Y, Ding Y-T, 2013. Effects of Ga Accumulation on the Microstructure of Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ Thin Films During Selenization. *Journal of Alloy and Compound*, 581: 250-256.
- Mandati S, Sarada BV, Dey SR, Joshi SV, 2013. Improved Photoelectrochemical Performance of Cu(In, Ga)Se₂ Thin Films Prepared by Pulsed Electrodeposition. *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, 5(3): 031602- 031610.
- Marudachalam M, Birkmire R, Hichri H, Schultz J, Swartzlander A, Al-Jassim M, 1997. Phases, Morphology, and Diffusion in CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ Thin Films. *Journal of Applied Physics*, 82(6): 2896-2905.
- Mudryi A, Gremenok V, Karotki A, Zalesski V, Yakushev M, Luckert F, Martin R, 2010. Structural and Optical Properties of Thin Films of Cu(In,Ga)Se₂ Semiconductor Compounds. *Journal of Applied spectroscopy*, 77(3): 371-377.
- Neumann H, 1985. Lattice Vibrations in AIBIIC₂VI Chalcopyrite Compounds. *Helvetica Physica Acta*, 58(2-3): 337-346.
- Palm J, Probst V, Brummer A, Stetter W, Tölle R, Niesen T, Visbec S, Hernandez O, Wendl M, Vogt H, 2003. CIS Module Pilot Processing Applying Concurrent Rapid Selenization and Sulfurization of Large Area Thin Film Precursors. *Thin Solid Films*, 431: 514-522.
- Papadimitriou D, Esser N, Xue C, 2005. Structural Properties of Chalcopyrite Thin Films Studied by Raman Spectroscopy. *Physica Status Solidi (b)*, 242(13): 2633-2643.
- Rincón C, Wasim S, Marín G, Delgado J, Huntzinger J, Zwick A, Galibert J, 1998. Raman Spectra Of The Ordered Vacancy Compounds CuIn₃Se₅ and CuGa₃Se₅. *Applied Physic Letters*, 73(4): 441-443.
- Sun Y, Lin S, Li W, Cheng S, Zhang Y, Liu Y, Liu W, 2017. Review on Alkali Element Doping in Cu(In,Ga) Se₂ Thin Films and Solar Cells. *Engineering*, 3(4): 452-459.
- Xue D, Betzler K, Hesse H, 2000. Dielectric Properties of I-III-VI₂-type Chalcopyrite Semiconductors. *Physical Review B*, 62(20): 13546-13551.