

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**İNCE FİLM CIGSe YÜZEYLERİNİN NaF BİRİKTİRME
SONRASI FOTOSPEKTROSKOPİK YÖNTEMLERLE
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ali Vâlâ MIZRAK

Enstitü Bilim Dalı : Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Fehim FINDIK

Eylül 2017

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**İNCE FİLM CIGSe YÜZEYLERİNİN NaF BİRİKTİRME
SONRASI FOTOSPEKTROSKOPİK YÖNTEMLERLE
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ali Vâlâ MIZRAK

Enstitü Bilim Dalı

: Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

Bu tez 08.09.2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.



**Prof. Dr.
Fehim FINDIK
Jüri Başkanı**



**Doç. Dr.
Mustafa ERKOVAN
Üye**



**Yrd. Doç. Dr.
Sadullah ÖZTÜRK
Üye**

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Ali Vâlâ MIZRAK

11.09.2017



TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmam boyunca, desteklerini daima yanımda hissettiğim, bilgi ve görgüleriyle, akademisyenlik yolunda attığımız acemice adımlarımızda biz gençlere destek olan, fırsatlardan istifade edebilmek hususunda ve kariyer gelişimimizde kapılar açan ve ufuk gösterici rolleriyle haklarını zor ödeyeceğim kıymetli hocalarım Prof. Dr. Fehim Fındık, Doç. Dr. Ahmet Atasoy'a ve Doç. Dr. Mustafa Erkovan'a en içten şükranlarımı sunuyorum.

Laboratuvar imkanlarından azami faydayı temin edebilmem, çalışmalarımın rahat yürüyebilmesi ve nihayet bu tezin vücut bulabilmesi hususlarında, Dr. Iver Lauermann çok büyük bir payın sahibidir ve insani tutumu, ufkumu aydınlatan şahsiyetiyle unutamayacağım ve minnettar olduğum çok kıymetli bir insan olarak daima hafızamdaki mümtaz mevkinin muhafaza edecektir.

İki güzel insan, Dr. Bünyamin Ümsür ve Dr. Parvan Vladimir, zarif dostlukları ve bilgilerini paylaşmaktaki cömertlikleriyle insani kıymetlerini ziyadesiyle gösterdiler; en derin şükran ve muhabbetlerimi sunuyorum.

Son olarak, kıymetli ailem için de birkaç kelam etmek mecburiyetini duyuyorum ama, edebi yeterliliğim, bu derece bir minnettarlık ve şükran hisleri beyanını karşılayacak derecede olmadığından ötürü, belki sükut daha iyidir. Sizleri seviyorum, Allah sizden iki cihanda da razı olsun.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ	v
ÖZET	viii
SUMMARY	ix
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2.	
KAYNAK ARAŞTIRMASI	4
2.1. Güneş Hücrelerinin Evrimi.....	4
2.2. İnce Film Güneş Hücreleri.....	5
2.2.1. CIGSe temelli ince film güneş hücreleri	6
2.2.2. CIGSe ince film depozisyon teknikleri.....	10
2.2.3. Na'un CIGSe ince film yapısı içerisindeki rolü.....	11
2.3. Fiziksel Yüzey Analiz Teknikleri.....	14
2.3.1. X-ışını fotoelektron spektroskopisi.....	15
2.3.2. Ultraviyole fotoelektron spektroskopisi.....	20
BÖLÜM 3.	
MATERYAL VE YÖNTEM	23
3.1. Materyal	23
3.2. Yöntem	24
3.2.1. Kullanılan cihazlar.....	24

3.2.1.1. PVD haznesi ve kalibrasyonu.....	27
3.3. Analizler.....	31
BÖLÜM 4.	
ARAŞTIRMA BULGULARI	33
4.1. XPS Sonuçları.....	33
4.2. UPS Sonuçları.....	40
BÖLÜM 5.	
TARTIŞMA VE SONUÇ.....	46
KAYNAKLAR	49
ÖZGEÇMİŞ	56

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

AES	: Auger Elektron Spektroskopisi
CIGSe	: Cu(In,Ga)Se ₂
CIS	: CuInSe ₂
CGS	: CuGaSe ₂
Cu	: Bakır
Ga	: Galyum
HZB	: Helmholtz Zentrum Berlin
In	: İndiyum
İOSY	: İnelastik Ortalama Serbest Yol
K	: Potasyum
KCN	: Potasyum Siyanür
KF	: Potasyum Florür
MBE	: Molecular Beam Epitaxy
Mo	: Molibden
N	: Azot
Na	: Sodyum
NaF	: Sodyum Florür
PDT	: Post-Deposition Treatment
SM	: Sönümlenme Mesafesi
UPS	: Ultraviyole Fotoelektron Spektroskopisi
VBM	: Valans Bant Maksimum
XPS	: X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi
XRF	: X-ışını Floresan Spektroskopisi

ŞEKİLLER LİSTESİ

- Şekil 2.1. Cu(In,Ga)(Se,S)_2 için tetragonal kalkopirit birim kafes yapısı; $\text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In})=0.23$ ve $\text{Se}/(\text{Se}+\text{S})=1$ olduğu durumda kafes parametreleri, a (5.75 Å) ve c (11.5 Å) 7
- Şekil 2.2. Bir CIGSe-Solar modülün kesitten alınmış SEM görüntüsü 8
- Şekil 2.3. CIGSe tabanlı ince film solar modül üretici bazı firmalar ve malzeme tercihleri 10
- Şekil 2.4. 3 aşamalı CIGSe depozisyon hattının şematik gösterimi 11
- Şekil 2.5. NaF'ün absorblayıcı malzeme tamamen büyütüldükten sonra biriktirilmesini şematize eden gösterim (post-deposition treatment) 13
- Şekil 2.6. Na'un yapıya dahil edilmesi için izlenebilecek olan 5 farklı yolun şematize edilmesi: (a) soda-kireç camından difüzyon ile; (b) Na katkılanmış Mo tabakasından difüzyon ile; (c) NaF prekürsör tabakasından difüzyon ile; (d) Na'un, absorblayıcı malzemenin büyütülmesi esnasında, Na içerikli bileşikler yahut da elemental olarak biriktirilmesiyle; (e) Na'un, absorblayıcı malzemenin büyütülmesini takiben, Na içerikli bileşikler yahut da elemental olarak biriktirilmesiyle 14
- Şekil 2.7. XPS deneysel sisteminin temel prensip ve komponentleri 16
- Şekil 2.8. (a) X-ışınının çekirdeğe yakın bant seviyelerinden elektron koparması; (b) Spektrumun, elektronların emisyon yaptığı seviyelere göre değişmesi 18
- Şekil 2.9. (a) X-ışını radyasyonu ve fotoelektronların elastik ve inelastik çarpışmalarına bağlı olan, fotoelektrik etki; (b) XPS ölçümlerinde, yoğunluk (I) dağılımına bağlı olarak Beer-Lambert bağıntısının derinlik profiline etkisi..... 19

Şekil 2.10. Standart CIGSe/CdS (siyah) ve KF-PDT CIGSe/CdS (kırmızı) malzemelerin, 6000 eV uyarma (excitation) enerjisi ile ölçülmüş survey (geniş tarama) spektrumu, numune yüzeyindeki bütün elementler yer almaktadır.....	20
Şekil 2.11. (a) He I (21.22 eV) kaynağı ile ölçülmüş bir Cu(In,Ga)Se ₂ numunenin valans bandı spektrumu; (b) ve (c) Spektrumun, renklendirilmiş olarak başta ve sonda bulunan bölgeleri sırasıyla valans bant ve ikincil elektron köşesi (secondary electron edge)....	21
Şekil 3.1. HZB bünyesinde yer alan CISSY sistemi	24
Şekil 3.2. CISSY sisteminin şematik gösterimi	25
Şekil 3.3. Knudsen Effusion Cell ve kullanılan krozeler.....	26
Şekil 3.4. Mo 3d için XPS spektrumu, 400-475 °C arası sıcaklıklarda yapılan kaplama sonrası ölçümleri	28
Şekil 3.5. Na 1s için XPS spektrumu, 400-475 °C arası sıcaklıklarda yapılan kaplama sonrası ölçümleri.....	28
Şekil 3.6. Na 1s için XPS spektrumu, 575-640 °C arası sıcaklıklarda yapılan kaplama sonrası ölçümleri.....	29
Şekil 3.7. F 1s ve Na 1s için XPS spektrumları, 575-640 °C arası sıcaklıklarda yapılan kaplama sonrası ölçümleri.....	29
Şekil 3.8. NaF kaplama oranı için yapılan hesaplamalar	30
Şekil 3.9. KF kaplama oranı için yapılan hesaplamalar	31
Şekil 4.1. Survey (geniş tarama) spektrumu	33
Şekil 4.2. O 1s için XPS spektrumu	34
Şekil 4.3. C 1s için XPS spektrumu.....	34
Şekil 4.4. Cu 2p için XPS spektrumu.....	35
Şekil 4.5. Cu LMM için için XPS spektrumu	35
Şekil 4.6. In 3d için XPS spektrumu.....	36
Şekil 4.7. Se 3d için XPS spektrumu.....	37
Şekil 4.8. Ga 2p için XPS spektrumu.....	37
Şekil 4.9. Kuantitatif analize bağlı oransal hesaplamalar.....	38

Şekil 4.10. Kuantitatif analize bağlı olarak, 3Å NaF biriktirme neticesinde, Cu 2p, In 3d, Ga 2p ve Se 3d spektrum şiddetlerinde görülen % azalma.....	38
Şekil 4.11. F 1s için XPS spektrumu.....	39
Şekil 4.12. Na 1s için XPS spektrumu.....	40
Şekil 4.13. Valans bant için XPS spektrumu.....	40
Şekil 4.14. Au 4f için XPS spektrumu.....	41
Şekil 4.15. Valans bant için UPS spektrumu.....	41
Şekil 4.16. Valans bant maksimum (E_{VBM}) / Kaplama kalınlığı (d) grafiği.....	42
Şekil 4.17. İş fonksiyonu (ϕ) / Kaplama kalınlığı (d) grafiği.....	42
Şekil 4.18. İkincil elektron köşesi için UPS spektrumu.....	43
Şekil 4.19. Valans bant köşesi için UPS spektrumu.....	44
Şekil 4.20. Au referans (valans bant) için UPS spektrumu.....	44
Şekil 4.21. Au referans (Fermi Edge spektrumu) için UPS spektrumu.....	45

ÖZET

Anahtar kelimeler: XPS, UPS, MBE, CIGSe Güneş Hücreleri, Kalkopirit, NaF Biriktirme, Yüzey Özellikleri

Bu çalışmada, NaF biriktirmenin, CIGSe ince film yüzeyler üzerindeki etkisi fotoelektron spektroskopisi yöntemleri kullanılarak araştırılmıştır. Numuneler hazırlanarak sisteme yüklendikten sonra, ölçüm ve kaplama döngüleri boyunca, deneyler nihayete erene kadar çok yüksek vakum şartları asla bozulmamıştır.

Yüzey bölgelerdeki kompozisyon değişiklikleri XPS yöntemiyle incelenirken; iş fonksiyonu, ϕ , ve valans bant maksimum, E_{VBM} , değerleri ise UPS yöntemiyle analiz edilmiştir. Bu şekilde, kademeli olarak (0,1 nm) yüzeyde NaF biriktirme sonucu yüzey özelliklerinde meydana gelen değişimler, detaylı bir şekilde araştırılmıştır.

HZB'nin bir alt kurumu olan PvcomB tarafından, CIGSe ince film tabakaları, 3 aşamalı co-evaporasyon metoduyla, Mo kaplı soda-kireç cam levhalar üzerinde biriktirilmiştir. Yapılan XRF ölçümü neticesinde, CGI oranı 0,85 olan, yani Cu'ca fakir ince filmler elde edildiği tespit edilmiştir.

Numuneler daha sonra, belli ölçülerde ufak dikdörtgen parçalar halinde kesilerek sisteme yüklemeye uygun boyutlara küçültülmüş ve %3'lük KCN (potasyum siyanür) çözeltisi ile 3 dakika süreyle dağlanmış, akabinde ise saf su ile yıkanıp durularak, en son yüksek saflıktaki azot gazı akışı altında kurutulmuşlardır.

Analiz edilecek olan yüzeylerin kirlenmesine müsaade edilmeden sisteme yüklenen kaplanmamış numunelerin XPS ve UPS ölçümleri yapılmış, ilk ölçümleri takiben, 0,1 nm kalınlığında NaF kaplama, efüzyon hücresi vasıtasıyla, vakum şartları bozulmadan, malzeme yüzeyine tatbik edilmiş ve ölçümler her kaplama basamağında tekrarlanmıştır. Bu döngü, nihai aşamada 0,5 nm kaplama kalınlığı elde edilene kadar tekrar edilmiş ve ölçümler sonlandırılmıştır.

Yapılan analizler neticesinde, CIGSe ince film yüzeyler üzerinde NaF biriktirmenin malzeme yüzeyindeki kimyasal kompozisyonu değiştirdiği ve bunun da, malzemenin elektriksel özelliklerine etki ettiği anlaşılmıştır.

THE INVESTIGATION OF CIGSe THIN FILM SURFACE PROPERTIES AFTER NaF POST-DEPOSITION TREATMENT

SUMMARY

Keywords: XPS, UPS, MBE, CIGSe Solar Cells, Calcopryrite, NaF Post-Deposition, Surface Treatment of NaF, Surface Analysis

In this study, the effect of NaF post-deposition treatment on CIGSe surfaces was investigated. After installing the samples into the load lock for XPS/UPS analysis, the UHV condition was never broken.

The composition changes on the surface layer was investigated via XPS, besides that work function and valance band maximum were analyzed with UPS.

The substrates were taken from an institution named PvcomB, which is a party foundation under HZB. The samples had a CGI ratio of 0,85 which reveals Cu depletion on the surface. After etching the surface with KCN (%3) solution, they were washed with pure water and dried under nitrogen gas flow.

Afterwards, the samples were loaded into the CISSY which is an analysis system of photoelectron spectroscopy (XPS, UPS).

The depositions of NaF were made with the step of 0,1 nm and in total, 0,5 nm of deposition was carried out. Before the depositions and after the depositions, XPS and UPS analysis were made and Al K α and He I (X-ray and Ultraviolet Photoelectron) sources were used.

In conclusion, the XPS/UPS analysis of the NaF deposition onto CIGSe surfaces has revealed out that the NaF deposition changes the chemical composition of the surface which alter the electronic properties.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Güneş ışığının doğrudan elektrik enerjisine dönüştürülmesi fotovoltaik etki olarak tanımlanmaktadır ve ilk olarak Henri Becquerel tarafından 1839 yılında gözlemlenmiştir. Fotovoltaik sistemlerin en büyük avantajı, değişen oranlarda olsa da, küresel ölçekte ulaşılabilir olan ve bu ulaşılabilirlik için herhangi bir masraf da gerektirmeyen bir kaynağa dayanıyor olmasıdır. İlk defa 1839 yılında gözlenenmiş olmasına rağmen, fotovoltaik etkiden faydalanılarak üretilen ilk hücrenin yapımı 1954'tür ki Chapin ve arkadaşları tarafından Bell Laboratuvarlarında imal edilmiştir [1]. Aynı sene içerisinde, Reynold ve arkadaşları ise çok eklemlili CdS/CuS₂ güneş hücrelerini imal etmişlerdir [2]. Bu iki farklı grup da yaptıkları hücrelerde, %6 verim elde edebilmişlerdir.

Bu gelişmeleri takibeden 60 sene boyunca, yapılan araştırmalar neticesinde (mono-kristal ve çok kristalli) tek-eklemlili Si fotovoltaik hücrelerde ciddi manada verim artışları elde edilmiştir. Laboratuvar ölçeğinde üretilmiş, mono-kristal ve çok kristalli fotovoltaik hücreler için sırasıyla, %25.6 ve %20.8 gibi verim değerlerine ulaşılabilmiştir [3].

1970 ve 1980'ler boyunca, Silisyum'a ek olarak, ince film kalkojenler, %10 verim değerlerine ulaşarak, yüksek verimli güneş hücrelerinin Silisyum tabanlı olmak mecburiyetinde olmadığını gösterdiler. Bu tip yapılarda gerekli olan unsurlar, 2 farklı yarı-iletken tabakanın birbirleriyle uygun kafes yapısına ve uygun iletkenlik değerlerine ve ayrıca, düşük seviyelerde yüzeyler arası enerji bariyerine sahip olmaları olarak özetlenebilir [4].

Geçen zamanla beraber, bu tip cihazlar, çok-kristalli Silisyum tabanlı teknolojilerin sahip olduğu verimlilik liderliğini ele geçirdi; laboratuvar ölçeğinde, CdTe tabanlı hücrelerde %21 ve Cu(In,Ga)Se₂ (CIGSe) kalkopirit tabanlı hücrelerde ise %22 gibi değerlere ulaşıldı, ki bu verim değerleri bile azami teorik verim hesaplamalarının gösterdiği değerlerin oldukça altında kalmıştır [3-5].

CdTe ve CIGSe güneş hücrelerinin henüz daha gelişme yolunda olmaları yadsınamaz olmakla beraber, en bariz eksiklik olarak laboratuvar üretimi ve endüstriyel üretim modüllerin arasındaki uçurumdan bahsetmek gerekmektedir. Mesela, tek eklemlili, CIGSe güneş hücreleri için teorik azami verim değerinin ancak yarısına kadar (yaklaşık %16) ulaşılabilmiş olması oldukça düşündürücüdür [3-5]. Diğer yandan, dönüşüm verimiyle beraber, modüllerin üretim maliyetleri de diğer bir önemli parametre olarak muhakkak zikredilmelidir.

Gelişen teknolojilerle beraber pazara çıkma ihtimali olan yeni nesil modüllerin önündeki en büyük engel maliyet olmaktadır. Tek-kristalli ve çok-kristalli Si modüller için sırasıyla verim değerleri %23 ve %18.5 gibi seviyeleri yakalamış olmasına rağmen, üretim maliyetlerinin oldukça yüksek olması sebebiyle, nispeten daha düşük verime (%12) sahip olmasına rağmen, amorf Si modüller piyasada daha dominant bir şekilde kendilerine yer bulmuşlardır [3]. İnce film güneş enerjisi teknolojilerinin, enerji pazarında kendilerine daha çok yer bulabilmeleri için, daha ucuz biriktirme (deposition) metodlarının geliştirilerek, endüstriyel üretim hatlarına uyarlanabilmesi ve daha yüksek modül verimliliklerin elde edilebilmesi elzem olarak görülmektedir.

CIGSe ince filmleri, yüksek soğurma katsayısıyla, iyi elektronik iletim özellikleri ve potansiyel olarak düşük üretim maliyetleri vadedmesiyle oldukça ilgi çeken bir malzeme olma hususiyeti taşımaktadır [6-8]. Yapılan çalışmalar gösteriyor ki, laboratuvar şartlarında, çok-kristalli CIGSe soğuruculara dayanan ince film güneş hücrelerinin ulaştığı verim değerleri, çok-kristalli Si güneş hücrelerinin gösterdiği

verim değerlerini çoktan aşmış durumdadır [9]. 1990'lerden itibaren, CIGSe tipi güneş hücreleri araştırması kapsamına, alkali elementlerden biri olan Na'un da dahil olmasıyla [10], ilerleyen süreç boyunca, muhtelif alkali elementlerin fotovoltaik cihazlara olan etkilerini araştırmaya yönelik yoğun bir çaba zuhur etti ve neticede bu konu üzerinde birçok çalışma ve yayın yapıldı [11-14]. Erken dönem araştırmalar neticesinde, CIGSe soğurucuları katkılanmak için kullanılan alkali florür prekürsörler arasında Sodyum'un (Na), CIGSe güneş hücrelerinin verimini iyileştirmeye yönelik en etkin alkali element olduğu sonucuna varılmıştı [15].

Na'un kalkopirit güneş hücrelerinin üzerindeki etkisine dair bulgulara ve uzun, yoğun çalışmalarla beraber, CIGSe araştırmalarında verimlilik konusu çerçevesinde ikinci bir büyük gelişme daha kaydedilmiştir; şöyle ki, Potasyum (K) gibi diğer bazı başka alkali elementlerin CIGSe zerindeki faydalı etkilerinin keşfedilmesiyle ve depozisyon sonrası işlem (post deposition treatment/ PDT) tekniğinden iyi bir surette faydalanılabilmesi neticesinde, cihaz performansları Na'un olumlu etkisinin keşfinden sonra ikinci bir defa daha olmak üzere, ciddi surette bir sıçrama yapmıştır [16-18].

Alkali metallerin CIGSe güneş hücrelerinin verimleri üzerindeki oldukça mühim etkisi tartışmasız olarak kabul görmektedir; lakin, her şeye rağmen bu etkinin henüz bütün vecheleriyle tam olarak anlaşılmış olduğunu söyleyemiyoruz. Deneysel ve teorik temele dayanarak, soğurucu büyütme, elementlerin yayılım mekanizmaları, ve soğuruculara yapılan katkılarının tam olarak ne gibi bir işlevi yerine getirdiklerine, ayrıca mikro yapıya ve elektriksel özelliklere nasıl etki ettiklerine dair literatürde muhtelif derecelerde boşluklar bulunduğunu sleyebiliriz.

Bu yüksek lisans tezi kapsamında NaF biriktirme sonrası, X-Ray Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) ve Ultraviloye Fotoelektron Spektroskopisi metodları ile CIGSe yüzeylerin kimyasal ve elektronik özelliklerindeki değişimler incelenmiştir.

BÖLÜM 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Güneş Hücrelerinin Evrimi

1839'da Becquerel fotovoltajik etkiyi keşfetti ve yüzyıldan daha fazla bir zaman geçtikten sonra ancak, yaklaşık 1950'lerde, uzay uygulamalarında elektrik üretimi için, ilk modern güneş hücresi Bell Laboratuvarlarında imal edildi [19]. Dünya üzerinde kullanıma müsait hücrelerin üretilmesi 1970'leri bulmuştur ve o zaman başlangıçta pazarın tek hakimi Silisyum esaslı güneş hücreleriydi. Milenyuma girerken, tek-kristalli ve çok-kristalli Si güneş hücreleri, aralarında pazarın 80%'ini paylaşmaktaydılar [19].

İlk etapta, güneş hücresi üretimi için endüstrinin duyduğu hammadde ihtiyacı, talep henüz görece çok az olduğu için, elektronik endüstrisinden kalan atık Silisyum ile sağlanabiliyordu. İlerleyen zamanla beraber, fotovoltajik pazarındaki büyüme, Silisyum tedariki için endüstriyi başka yollar aramaya yöneltti [19].

Bu durumla beraber, teknik olarak kristal yapıdaki Silisyum güneş hücreleri, her ne kadar güvenli, verimli ve dayanıklı cihazlar olsalar da, güneş ışığını düşük verimlerle soğurabiliyorlar ve kayda değer bir soğurma seviyesi için en az 250 µm kalınlığında üretilmiş olmaları gerekiyor. Ayrıca, daha ince (<80 µm) plakaların, uygun soğurucu geometrileri de ihtiva edecek bir surette kesilebilmesinin de, geleneksel hücre üretim metodlarıyla imkansız olduğu biliniyor [19].

2.2. İnce Film Güneş Hücreleri

İnce film güneş hücrelerinin geliştirilmeye başlandığı yıllar olarak 1970'leri görüyoruz. İlk etapta bu teknolojiye yönelik çalışmaların asıl amacı, uzay teknolojileri kapsamında daha iyi bir güç-ağırlık oranı yakalama çabası iken, şimdiyse bu odağın yerini, ince film güneş hücresi teknolojilerinin sahip olduğu, daha ucuz üretim maliyetleri ve daha az malzeme sarfiyatına dayalı bir gelişme potansiyelinin araştırmayı güdüleyen gücü almıştır. Erken dönem ince film hücre teknolojisinde, ki bu teknoloji $\text{Cu}_2\text{S}/\text{CdS}$ bileşimine dayanmaktaydı, en büyük handikap bakırın gösterdiği yüksek yayınımdı ve bu sebepten ötürü hücrenin kararlılığı oldukça düşük olmaktaydı. Günümüzde ise ince film teknolojisi ağırlıklı $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ ve CdTe hücreler üzerinden geliştirilmeye çalışılmaktadır [19].

Tek-kristal Silisyum hücrelere kıyasla, CIGSe hücrelerin sahip olduğu en büyük avantajlardan biri, doğrudan bant aralığına sahip olmaları itibariyle, güneş ışığını daha iyi soğurabilmeleridir. Bu tip soğurucular, sadece birkaç mikron kalınlığında oldukları durumda bile, güneş ışığının faydalanılabilir olan kısmının büyük bir bölümünü soğurabilirler. Bu durum ayrıca, soğurucu tabakaların çok ince olabilmesine izin verdiğinden ötürü, çok ince ve esnek altlıkların kullanımına da kapı açtığından, bilhassa önem arz etmektedir [20].

Solar hücreler küçük alanlarda daha verimli bir karakter arz ediyorlar; ışınım maruz kalan alan elektrik akımı oluştururken, elde edilen bu akımın kayıpsız iletilebilmesi de ayrı bir problem olarak ortaya çıkıyor. Bu sebepten, bağımsız ve küçük alanlardan müteşekkil seri bağlı hücreler, bahsi geçen bu eksikliği gidermede büyük bir önem teşkil ediyorlar. Bu şekilde oluşturulan, bir grup alt-hücreden teşekkül etmiş büyük modüller, göreceli olarak daha yüksek voltaj değerlerine ulaşarak, daha düşük akımlarda iletim yapabiliyorlar. Bunları göz önünde tuttuğumuzda, “monolitik hücre bütünleştirme”nin (monolithic cell integration), ince film modül teknolojisiyle mümkün olabilmesi de, bu teknolojiye, maliyet kıyası yapıldığı takdirde bir artı değer daha katıyor [21].

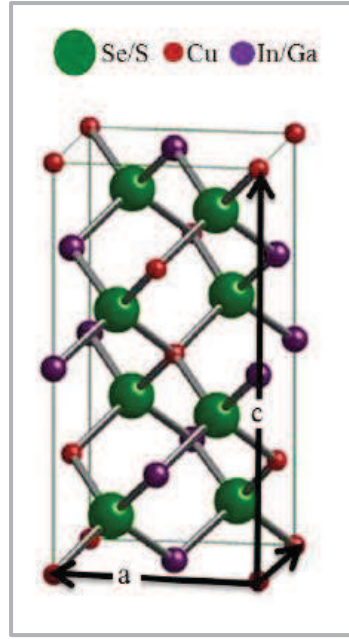
2.2.1. CIGSe tipi güneş hücreleri

Bir güneş hücresinin, ışık enerjisini doğrudan elektrik enerjisine çeviren bir cihaz olduğunu ifade etmiştik [22]. Bu fenomeni ise Giriş bölümünde fotovoltaik etki olarak tanımlamıştık.

Sürecin biraz daha derinine nüfuz edecek olursak görüyoruz ki; bir fotonun yarı-iletken yapı tarafından soğurulması neticesinde, bu yapı içerisindeki bir elektron uyarılır. Enerjik olarak uyarılmış bu elektron, eğer uyarımı yapan fotonun enerjisi yarı iletkenin bant aralığından daha büyük bir seviyede ise, valans bandından iletkenlik bandına sıçrar ve düfüzyonla, pozitif yüklenmiş olan boşluktan uzaysal olarak ayrılır.

Elektron-boşluk seçici kontaktının yapısı itibariyle kalıcı bir ayrılma işlemi gerçekleşir; böylece, potansiyel bir fark oluşur ki, bu farkdan da elektrik akımı elde edebilmek mümkündür. CIGSe tabaka, güneş hücresi içerisinde p-tipi yarı iletken vazifesi görür ve yukarıda da ifade edildiği gibi, doğrudan bant aralığına sahip bir malzemedir. Çok yüksek absorpsiyon katsayısına (10^5 cm^{-1}) sahip olduğundan, bütün solar spektrum 2 μm 'luk bir kaplamada absorbe edilebilir. Bu sebepten ötürü, ince film güneş hücrelerinde kullanılmaya çok müsait bir malzemedir.

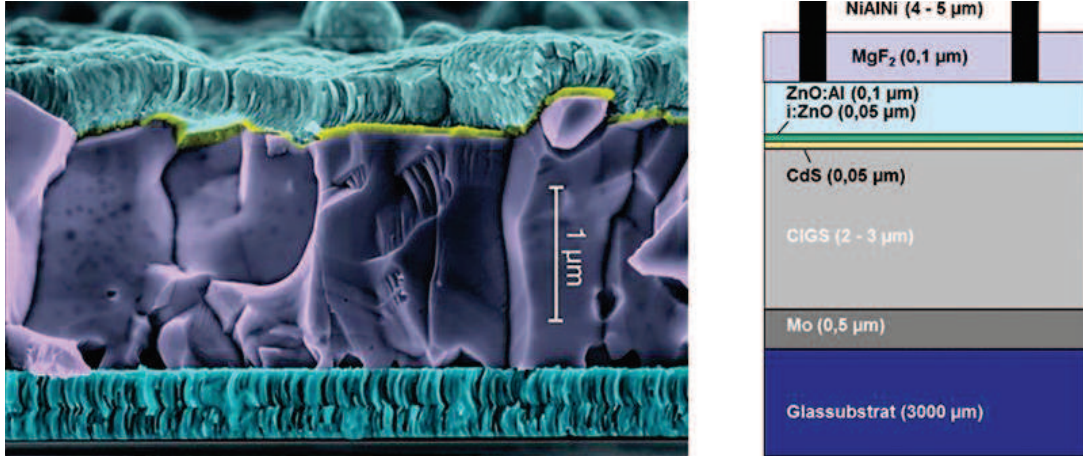
CIGSe, CuInSe_2 (CIS) ve CuGaSe_2 'in (CGS) katı çözeltilisidir; her iki bileşik de yarı iletken özellik arzederler ve I-III-VI₂ malzeme ailesine aittirler. CIS ve CGS, aynı kristal yapıya sahiptirler ki bu, Şekil 2.1.'de de görüldüğü üzere, tetragonal kalkopirit kafes yapısıdır [23]. Bu yapıyı, yüzey merkezli kübik yapıdan, birim hücrenin 2 temel hücreden oluşmasıyla ayırıyoruz. Bütün atomlar tetrahedral pozisyonlara yerleşmişlerdir. Ga ise, eş valanslı değişkeni olarak, rastgele bir şekilde In atomlarının pozisyonuna geçmektedir.



Şekil 2.1. Cu(In,Ga)(Se,S)_2 için tetragonal kalkopirit birim kafes yapısı; $\text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In})=0.23$ ve $\text{Se}/(\text{Se}+\text{S})=1$ olduğu durumda kafes parametreleri, a (5.75 Å) ve c (11.5 Å) [23]

CIGSe ince film güneş hücreleri, genel olarak, çok kristalli ince film katmanlarının biriktirilmesiyle üretilir [24]. Üretim için muhtelif altlıklar kullanılabilir; bunlar arasında, paslanmaz çelik [25], poliimid [26], yahut da soda-kireç camını [9] sayabiliriz ki, bu üç malzemeden de yüksek verim alınabilmiştir [27].

Yığın (stack), yani modülün ince film tabakalarından müteşekkil en önemli kısmı, tabaka tabaka biriktirme (depozisyon) ile elde edilir ve 4 kısımdan meydana gelir. Şekil 2.2.'de [54] ve Şekil 2.3.'te [28] sırasıyla, solar modül katmanlarına ait bir SEM görüntüsü ve ticari üretim yapan seçilmiş bazı firmaların her katman için üretim tercihlerini gösteren bir tablo görülüyor.



Şekil 2.2. Bir CIGS-Solar modülün kesitten alınmış SEM görüntüsü [54]

Genel olarak bir hücrenin kısımları sırasıyla şu yapılardan teşekkül eder:

- Metalik arka kontak; negatif elektrot vazifesi görür ve foton ile uyarılma neticesinde üretilen boşlukları çeker. Altlık olarak en yaygın kullanılan malzemelerden biri soda-kireç camıdır. Arka kontak olarak, 80'ler ve 90'ların başında birçok malzeme çalışılmıştır. Molibden (Mo), uzun bir süre boyunca tercihen kullanılmaktadır [29]. DC saçtırma işlemi (DC sputtering) ile 0.5 - 1.0 µm aralığında kaplanır. Mo, bu tip camlarla termal genleşme katsayısı itibariyle uyum içindedir ve ayrıca boşluk toplayıcı olarak önemli bir vazife ifa eder; bu, CIGSe ile Mo arasında ohmik kontak yüzeyde MoSe₂ yapısı oluşumuyla elde edilebilmektedir [30-32].
- P-n eklemi; p- tipi ve n- tipi yarı iletkenlerden oluşur. Sistem içinde, elektron ve boşlukların foton uyarımına bağlı olarak ayrılması neticesinde elektrik alanı oluşturur. Sistem içerisinde, CIGSe, p- tipi yarı iletken malzeme olarak işlev görür. Tükenim bölgesi (space charge region) çoğunlukla CIGSe tabaka içinde yayılır. Yani, elektron-boşluk çiftlerinin büyük kısmı bu malzeme içerisinde meydana gelir ve bu sebepten hücre içinde absorplayıcı malzeme, yaklaşık 2 µm kalınlığında, elementlerin vakum ortamında buharlaştırılmasıyla kaplanan CIGSe tabakasıdır. N-type yarı iletken ise tampon alanı (buffer layer) olarak nitelendirilir. Absorberdan çok daha ince

bir yapıdadır ve 30 ila 100 nm arasında bir kalınlıktadır. In_2S_3 , ZnS , $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ ve CdS gibi muhtelif malzemeler tampon alanı olarak çalışılmıştır ve en yüksek verimi sağlayanlardan biri CdS 'tir [33]. P-n eklemi, n-type malzemenin CIGSe üzerine depozisyonu ile elde edilir CdS için, kimyasal banyo depozisyonu yöntemi tercih edilir ve yaklaşık 50 nm'lik bir kaplama yapılır. "Tampon tabakası" (buffer layer) ismiyle tanımlanması, CdS 'in, CIGSe ve ZnO arasında, kafes parametresinin kalkopirit yapıninkine daha uygun olması itibariyle ve, arayüzey elektron hareketlerini rahatlatması, daha iyi bant örtüşmesi sağlaması ve son olarak, sistemdeki kimyasal uyumu artırması cihetlerinden kaynaklanmaktadır [34, 35].

- Saydam iletken oksit tabaka (SiO_2); pencere tabakası (window layer) olarak da tanımlanır. Çok geniş bir aralıktaki foton enerjisinden daha yüksek seviyede olan bant aralığı ile bu isimlendirmeyi almıştır. Asıl vazifesi lateral olarak, ön kontakta elektron toplamaktır. Ama $\text{ZnO}:\text{Al}$ yapı kaplanmadan önce, yaklaşık 50 nm kalınlığında i- ZnO , RF saçırma metodu (RF sputtering) ile, CdS üzerine kaplanır; direnci yüksek bu malzeme, paralel devre oluşumunu engelleyerek cihaz performansını korur [36]. Bunun üzerine ise, pencere tabakasını oluşturacak olan alüminyum katkılanmış ZnO ($\text{ZnO}:\text{Al}$) depozisyonu yapılır (300 - 700 nm), ve ön kontak elde edilmiş olur.
- Son olarak ise, metalik kontak şebekesi (Ni-Al) yapıya eklenir. Pozitif elektrot olarak işlev gören bu yapı, fotonlarla uyarılmış elektronları toplar ve devrenin tamamlanmasını sağlar. Ayrıca, MgF_2 gibi yansıma önleyici tabakalar da eklenebilir. Bu suretle, hücre yapısı tamamlanmış olur.

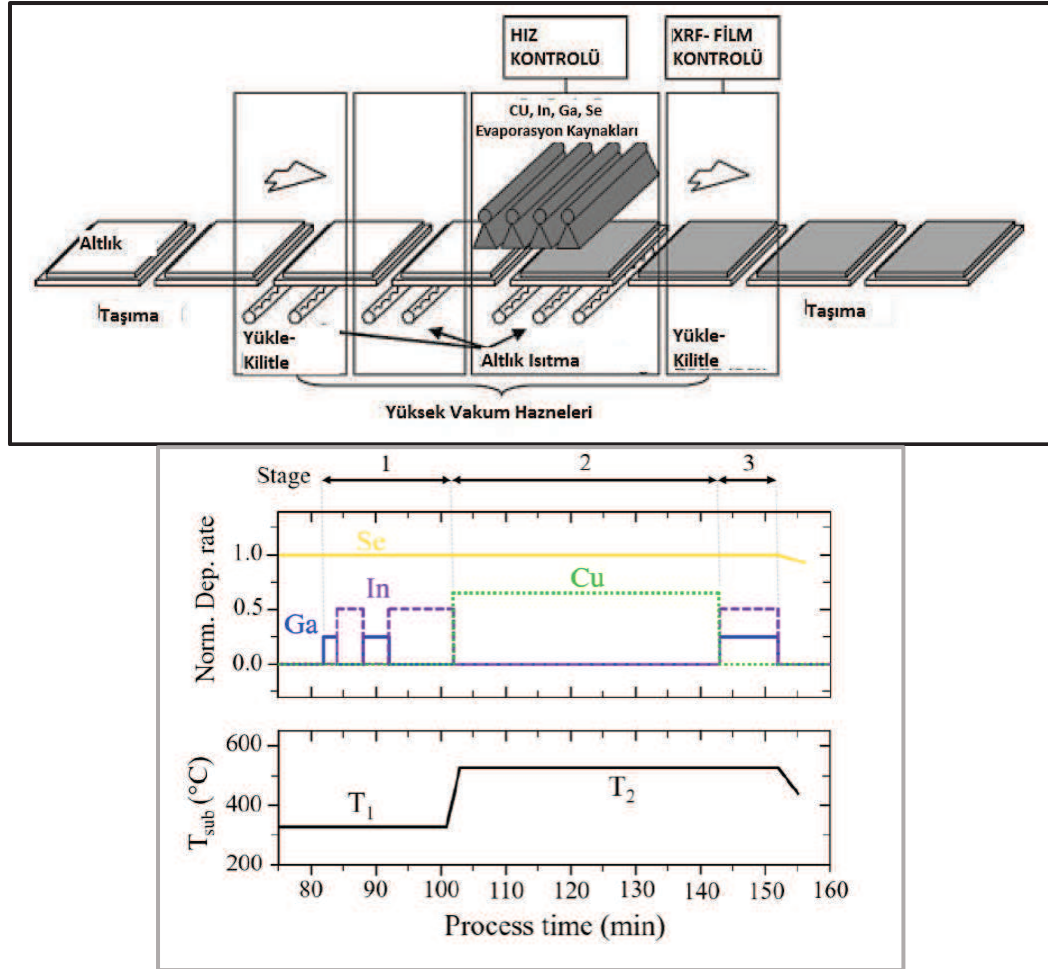
n-type window ca. 1 μm	ZnO:Al	ZnO:Al	ZnO:B	ZnO:Al	ZnO:Al	ZnO:Al
buffer 50–100 nm	CdS	CdS	Zn(S,OH) _x	CdS	CdS	InS
p-type absorber ca. 2–3 μm	Cu(In,Ga) Se ₂	Cu(In,Ga) (S,Se) ₂	Cu(In,Ga) (Se,S) ₂ Cu(In,Ga) Se ₂	Cu(In,Ga) Se ₂	CuInS ₂	Cu(In,Ga) Se ₂
metal back electrode ca. 0,5–1 μm	Mo	Mo barrier	Mo barrier	Mo barrier	Mo	Mo
substrate	SLS glass	SLS glass	SLS glass	SS foil	SLS glass	SLS glass
	Würth Solar Solibro	AVANCIS Johanna Solar	Showa Shell Sekiyu	Global Solar	Sulfurcell	Honda Soltec

Şekil 2.3. CIGSe tabanlı ince film solar modül üretici bazı firmalar ve malzeme tercihleri [28]

2.2.2. CIGSe ince film depozisyon teknikleri

CIGSe ince film depozisyonu muhtelif teknikler ile mümkün olabilmektedir. Solüsyon esaslı [37] metodlar olduğu gibi, elektro-depozisyon temelli yöntemler de literatürde yer alıyor [38,39]. Bu tip metodlar, düşük maliyetleri sebebiyle belki kayda değer sayılabilirler de, nispeten oldukça düşük fotovoltaj dönüşüm verimleri sebebiyle tercih edilmemektedirler.

Şimdiye kadar, 2 temel CIGSe depozisyon tekniği, ticari olarak kendisine uygulama imkanı bulabilmiştir [33], ve vakum ortamı temelli bu teknikler co-evaporasyon (co-evaporation/eş zamanlı evaporasyon) ve selenizasyon metodlarıdır. Selenizasyon metoduyla giga-watt ölçeğinde modül üretiminin ticari olarak hali hazırda gerçekleştirilmesine rağmen [40], laboratuvar ölçeğinde ise, en iyi verim değerlerinin co-evaporasyon metoduyla elde edildiği biliniyor [9]. Şekil 2.4.'te eş zamanlı evaporasyon metodunun, sistemsel şeması ve hemen altında ise, üretim süresiyle beraber, kaplanma kalınlık ve sıcaklıklarını da gösteren grafik bulunmaktadır [28,67].



Şekil 2.4. 3 aşamalı CIGSe deposizyon hattının şematik gösterimi teknik detaylar [28,67]

2.2.3. Na'un CIGSe ince film yapısı içerisindeki rolü

Na'un CIGSe temelli hücrelerin elektrikselsel performansı üzerindeki etkisi ilk olarak 1993 yılında gözlemlenmiştir [42]. Yapılan bu çalışmada, CIGSe güneş hücrelerinin performansları altlık malzemelere göre kıyaslanmış ve soda-kireç camı, borosilikat, safir ve alumina altlıklar içerisinde, soda-kireç camı üzerinde büyütülen filmlerin daha iyi bir elektrikselsel performans sergiledikleri görülmüştür. CIGSe tabaka boyunca daha yoğun bir Na konsantrasyonu ve daha güçlü bir (112) yapılanması tespit edilmiştir. Aynı yazarların daha detaylı bir başka çalışmasında ise, elektrikselsel performans artışının temelleri ortaya konmuş ve bunun açık devre gerilimi (open voltage circuit), doluluk oranı (fill factor) ve (221) yapılanmasına ek olarak, CIGSe'in tane boyutunun da gelişimiyle alakalı olduğu ortaya konmuştur.

Başka çalışmalarda ise, elektiriksel performanstaki bu artışın temel sebebinin, Na'un eklem (junction) içerisindeki serbest taşıyıcı konsantrasyonunu artırmasından olduğu bulunmuştur. Na, serbest taşıyıcı sayısını arttırmaktadır; çünkü bu, elektiriksel olarak aktif donör sayısındaki düşmeden ileri gelmektedir ki bu da kompanzasyon seviyesini aşağıya çekmekte dolayısıyla efektif p-tipi katkılamayı da düşürmektedir. Nihai aşamada ise, açık devre gerilimi ve doluluk oranı artmaktadır [42-44].

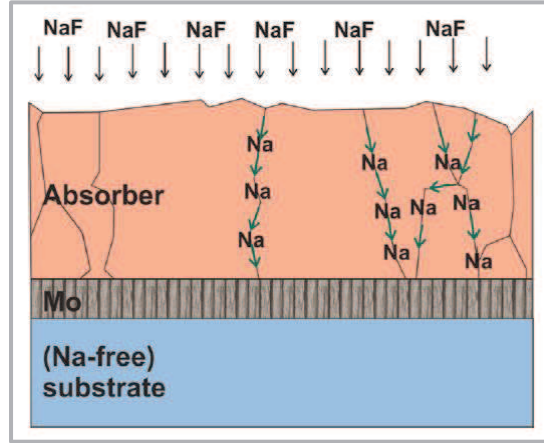
1999'da ortaya konan bir modelde ise, Na'un CIGSe yapısına dahil edilmesiyle, akseptörlerin sayısı değişmezken donörlerin sayısında bir azalma meydana geldiği ve kompanzasyon seviyesinin değiştiği savunulmuştur [45]. Ayrıca CIGSe içerisinde Na varlığının, Ga ve In arasında gerçekleşen elemental değişimi engellediği öne sürülmüştür [46].

Na'un geniş manada kabul görmüş davranışlarından bazıları da, Na'un daha küçük yüzey alanına sahip, yani daha ufak boyutlu tane yapısı sergileyen CIGSe filmlerinde miktar olarak daha çok bulunması [47], film yüzeyinde birikmesi [48] ve daha çok da, tercihli olarak tane sınırlarına yerleşmesidir [49].

Na, yapıya muhtelif yollarla dahil edilebilmektedir. Genel olarak başlıklar altında ifade edersek eğer, Na'u yapıya dahil etme stratejileri şu şekilde ifade edilebilir:

- Altlık malzemeden difüzyon yoluyla; (a) soda-kireç camından, (b) alkali-alüminosilikat gibi özel camlardan, yahut da, (c) MoNa arka temas tabakasından difüzyon yoluyla.
- Dışsal stratejiler; (a) termal evaporasyon yoluyla Na bileşiklerinin CIGSe üretim esnasında katkılanması, (b) NaF'ün prekürsör olarak kullanılması, (c) Na'un CIGSe büyütme sonrası yapıya katılması (NaF olarak) şeklinde sıralanabilir.

Şekil 2.5.'te, NaF'ün absorblayıcı tamamen biriktirildikten sonra, biriktirme sonrası işlemleri (post-deposition treatment) ile nasıl depozite edildiği resmedilmektedir [50].

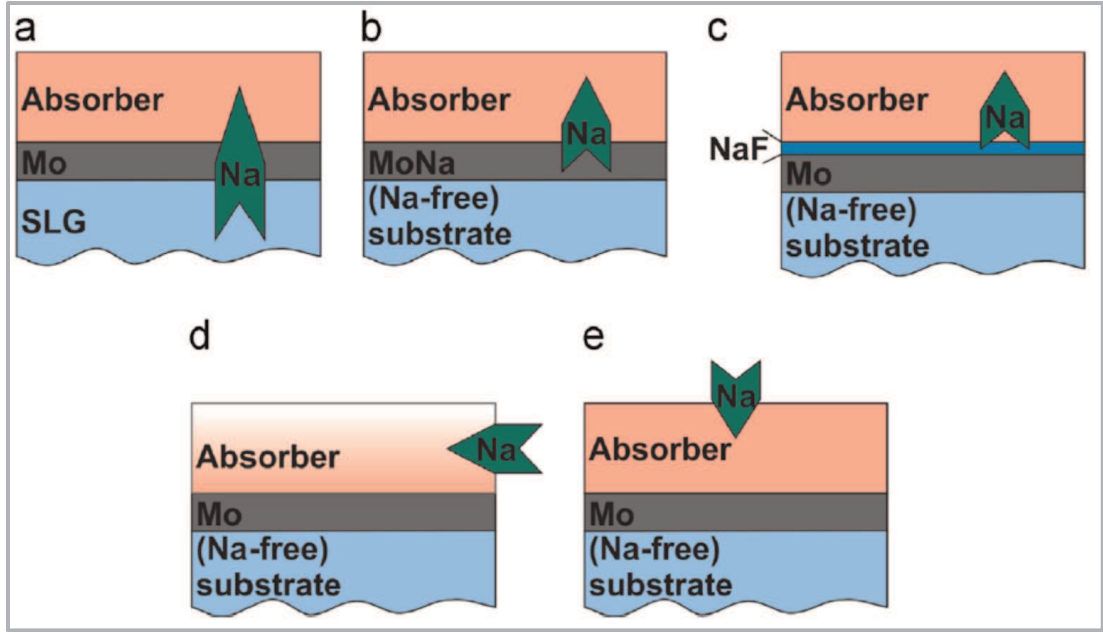


Şekil 2.5. NaF'ün absorblayıcı malzeme tamamen büyütüldükten sonra biriktirilmesini şematize eden gösterim (post-deposition treatment) [50]

Na'un altlık malzeme, hücre üretiminden önce tatbiki mümkün olabildiği gibi, bazı durumlarda altlık hali hazırda, herhangi bir işleme ihtiyaç göstermeksizin bir Na kaynağı gibi davranabilmektedir (soda-kireç camı ya da özel tip camlar).

CIGSe tabakasının biriktirilmesi esnasında da ayrıca Na elemental olarak yahut da NaF gibi alkali bileşikler halinde de yapıya dahil edilebilmektedir. Ayrıca CIGSe biriktirme sonrası Na biriktirme için ayrı ve özel biriktirme aşamaları da tatbik edilebilmektedir.

Na katılımı için bahsi geçen tüm bu muhtelif stratejilerin şematik olarak izahı, Şekil 2.6.'da yer almaktadır [50].



Şekil 2.6. Na'un yapıya dahil edilmesi için izlenebilecek olan 5 farklı yolun şematize edilmesi: (a) soda-kireç camından difüzyon ile; (b) Na katkılanmış Mo tabakasından difüzyon ile; (c) NaF prekürsör tabakasından difüzyon ile; (d) Na'un, absorblayıcı malzemenin büyütülmesi esnasında, Na içerikli bileşikler yahut da elemental olarak biriktirilmesiyle; (e) Na'un, absorblayıcı malzemenin büyütülmesini takiben, Na içerikli bileşikler yahut da elemental olarak biriktirilmesiyle [50]

2.3. Fiziksel Yüzeysel Analiz Teknikleri

Bu tez kapsamında, yüzeysel araştırma metodları ifadesi, bilhassa genel olarak mikron ölçeği ile sınırlı metalografik muayene ve gözlem yöntemlerinden ziyade, bilhassa nano boyutlardaki yüzeysel özelliklerinin incelenmesini kapsayan tekniklerin bir ifadesidir. Malzeme yüzeyinde yer alan nano yapıların yapısal özellikleri, bölgesel atomik yapıların kalitatif ve kuantitatif analizleri, morfolojisi, bağlanma enerjisi ve spin yapısı gibi özellikleri bu ifadenin kapsamında incelenebilecek olan, malzemenin nano ölçekteki yüzeysel özelliklerinden bazılarıdır.

Bu özellikleri incelemek amacıyla kullanılacak olan tekniklerden bazıları, X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS), Ultraviyole Fotoelektron Spektroskopisi (UPS), Auger Elektron Spektroskopisi (AES), Geçirimli Elektron Mikroskopisi (TEM), Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM), Atomal Kuvvet Mikroskopisi (AFM) olarak sayılabilir. Bu tekniklerin birçoğu kimya, fizik, biyoloji ve malzeme dalları başta olmak üzere neredeyse bütün bilim dallarında araştırmacılara, yüzeysel

analizlerini nano ölçekte, muhtelif ihtiyaçlar doğrultusunda ve yüksek hassasiyet ve kesinlikle yapma imkanı sağlamaktadır [51].

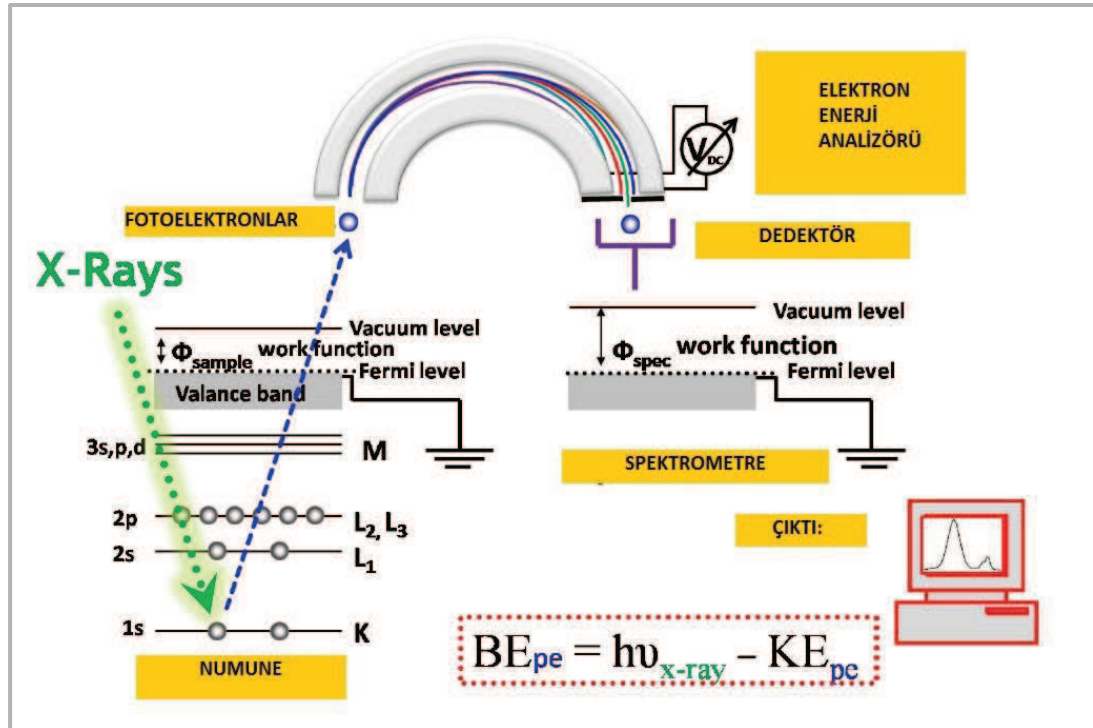
Na'un, CIGSe film içerisindeki fiziksel mevcudiyetini incelemek maksadıyla yapılan çalışmalarda ise, bilhassa XPS, AES, Atom Prob Tomografisi (ATP), Glow Discharge Optik Emisyon Spektroskopisi (GD- OES) ve İkincil İyon Kütle Spektroskopisi (SIMS) ağırlıklı kullanılmıştır [50].

2.3.1. X-ışını fotoelektron spektroskopisi

Bu tez kapsamında kullanılan tekniklerden biri olan XPS, yüzeylerin kimyasal analizini yapmak için 1970'lerden beri en çok kullanılan yöntemlerden birisidir. Bu tekniğin geliştiricisi, Kai Siegbahn isimli bir bilim adamıdır ve elektron spektroskopisi alanında yaptığı ehemmiyetli katkılardan dolayı 1981'de Nobel Ödülü ile taltif edilmiştir [55-59].

XPS'in tercih edilen bir analiz tekniği olmasındaki en büyük sebepler, göreceli olarak basitliği ve yüksek hassasiyet ve kesinlikte kimyasal veriyi doğrudan aktarabilme becerisi olarak ifade edilebilir [60].

Şekil 2.7.'de gösterildiği gibi, XPS analizi esasen fotoelektrik etkiye dayanan bir yöntemdir ve foton kaynağı X-ışınıdır. Bu sebepten ötürü, XPS teknik olarak, kimyasal olarak çözümlenmiş bir çıktı üretebilmek için, bir X-ışını kaynağı ve fotoemisyon yapan elektronların kinetik enerjilerini tespit edebilmek için de bir elektron enerji analizörüne ihtiyaç gösterir.



Şekil 2.7. XPS deneysel sisteminin temel prensip ve komponentleri [61]

Elektron enerji analizörü genel itibariyle, bir takım elektrostatik lensler, yarım küre şeklinde bir kinetik enerji eleyicisi ve numuneden gelen elektronların enerjisini efektif bir şekilde analiz etmek için bir dedektörden meydana gelmektedir.

XPS metodu ayrıca, çok yüksek vakum (ultra high vacuum, UHV) ortamını analiz için şart kılmaktadır. Çünkü, fotoelektronların ortalama serbest yolları (mean free path), bu şekilde arttırılabilmektedir ki bu da, fotoelektronların dedektöre ulaşmadan kaybolması ihtimalini oldukça azaltmaktadır.

Elektrostatik lensler ve yarım küre şeklindeki elektron enerjisi analizörü, fotoelektronları kinetik enerjilerine göre ayırmakta ve belli enerjik kriterler dahilinde bunların dedektöre ulaşmasını temin etmektedirler.

Dedektör, belli bir zaman aralığında, yarım küre elektron enerji analizörünün çıkış yarığından geçen, enerjik olarak ayrıştırılmış fotoelektronları sayar ve sonrasında ise, kinetik enerji bilgisinden bağlama enerjisi değerlerinin saptamasını yapar ki bu bir elektronu kendi orbital enerji seviyesinden Fermi seviyesine getirmek için gerekli

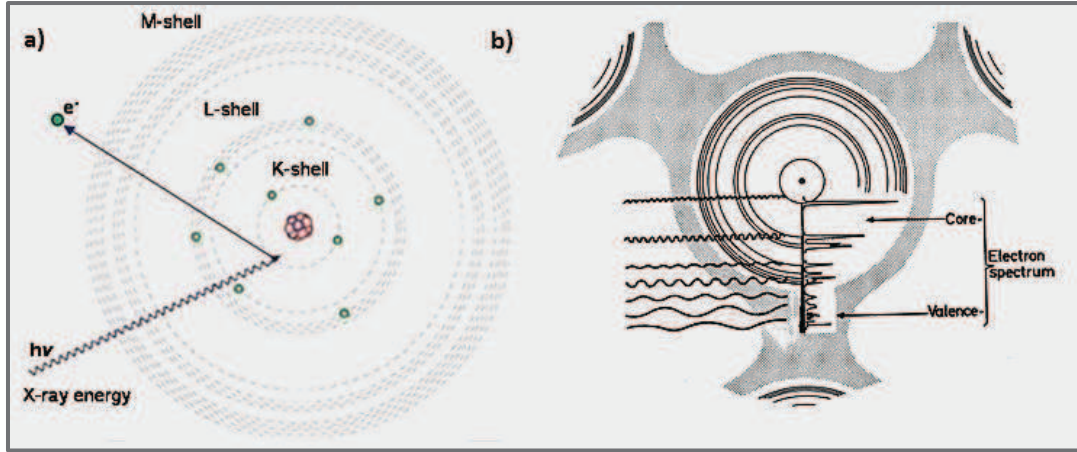
olan enerjidir. Fotoemisyon yapmış olan elektronların bağlanma enerjisi, Einstein'ın geliştirdiği ve fotoelektrik etkide enerjinin korunumunun da bir ifadesi olan denklemleriyle hesaplanır [57-59]:

$$BE = h\nu - KE - \Phi_{\text{spec}} \quad (2.1)$$

BE, bağlanma enerjisini; KE, fotoelektronun ölçülmüş kinetik enerjisini; $h\nu$, X-ışını fotonlarının enerjisini ifade eder. Φ_{spec} ise, cihazın elektron enerji analizörünün iş fonksiyonudur (work-function) ki bunun da daha açık ifadesi, bir katının Fermi seviyesinden vakum seviyesine elektron koparmak için gerekli olan asgari enerjidir. Yalnız, iş fonksiyonu, genellikle denkleme dahil edilmemekte ve bunun sebebi de, fotoelektronların bağlanma enerjilerinin tablolştırılması vakum seviyelerine göre değil Fermi seviyelerine göre yapıldığı içindir [55].

Esasen, her cihazın kendine has bir iş fonksiyonu ve elektronik davranışı olacağından bunlara bağlı hataları elimine etmek gerekmekte ve iş fonksiyonu değerlerinin göz ardı edilerek uygun bir enerji kalibrasyonu yapılması, parçacıklar için herhangi bir yükleme etkisi olmadığı durumlarda hassas ve kesin sonuçların elde edilebilmesine imkan vermektedir.

Yüzeyde, fotoelektron emisyonunu sağlayan atomların karakteristiği hakkında, bu fotonların bağlanma enerjilerinin analitik değeri bize bazı bilgiler verebilmektedir. Şekil 2.8.'de şematize edildiği gibi, fotoelektronlar, çekirdek seviyelerindeki elektronların enerji düzeyleri ve X-ışınının enerji seviyesinin örtüşmesinin bir sonucu olarak, tercihi bir şekilde valans yahut da kabuk seviyelerinden değil çekirdeğe yakın daha iç seviyelerden elde edilir [62]. Bu sayede, XPS sinyallerinin taşıdığı bilgi bize, numunenin fiziksel ve kimyasal özellikleri hakkında ayırdedici şeyler söyler.

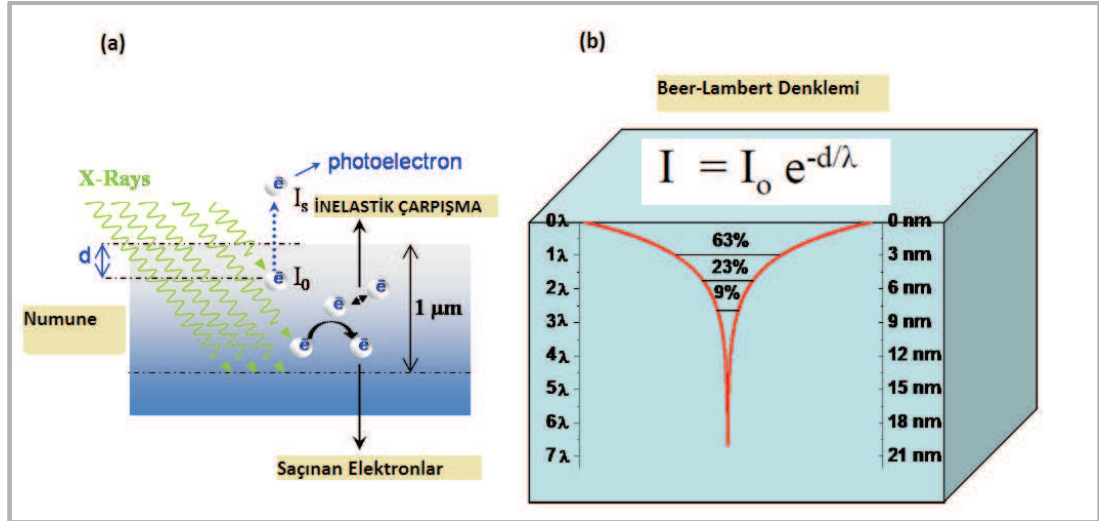


Şekil 2.8. (a) X-ışınının çekirdeğe yakın bant seviyelerinden elektron koparması; (b) Spektrumun, elektronların emisyon yaptığı seviyelere göre değişmesi [62]

Şunu da belirtmek gerekir ki, XPS tekniği, X-ışını malzeme yüzeyine 1-20 mikron kadar nüfuz edebilmesine rağmen, emisyon yapan fotoelektronların kafes atomlarıyla inelastik çarpışmalarıyla sönmölenmeleri yüzünden, bilgi verecek olan fotonlar, numunenin sadece yaklaşık birkaç atomluk bir kalınlığından analizöre ulaşabilir; yaklaşık olarak 10-20 nm kadar bir derinlik, daha hafif atomlar için söz konusuysen, ağır elementlerde bu değer, 2-3 nm'ye kadar düşer.

“ λ ” sembolüyle ifade edilen ve malzemenin sönmölenme mesafesi (SM) (attenuation length) ya da inelastik ortalama serbest yol (İOSY) değeri, bu kalınlık aralığını değişmesinde baş rolü oynamaktadır [57-59].

Şekil 2.9.'da gösterildiği üzere, İOSY ya da SM, inelastik ve elastik çarpışmalara bağlı olarak, fotoelektronların kinetik enerji kaybederek ya da farklı yönlere saçılma yaparak $1/e$ çarpımı ölçüsünde yoğunluklarının azaldığı ortalama mesafeyi ifade eder [61].



Şekil 2.9. (a) X-ışını radyasyonu ve fotoelektronların elastik ve inelastik çarpışmalarına bağlı olan, fotoelektrik etki; (b) XPS ölçümlerinde, yoğunluk (I) dağılımına bağlı olarak Beer-Lambert bağıntısının derinlik profiline etkisi [61]

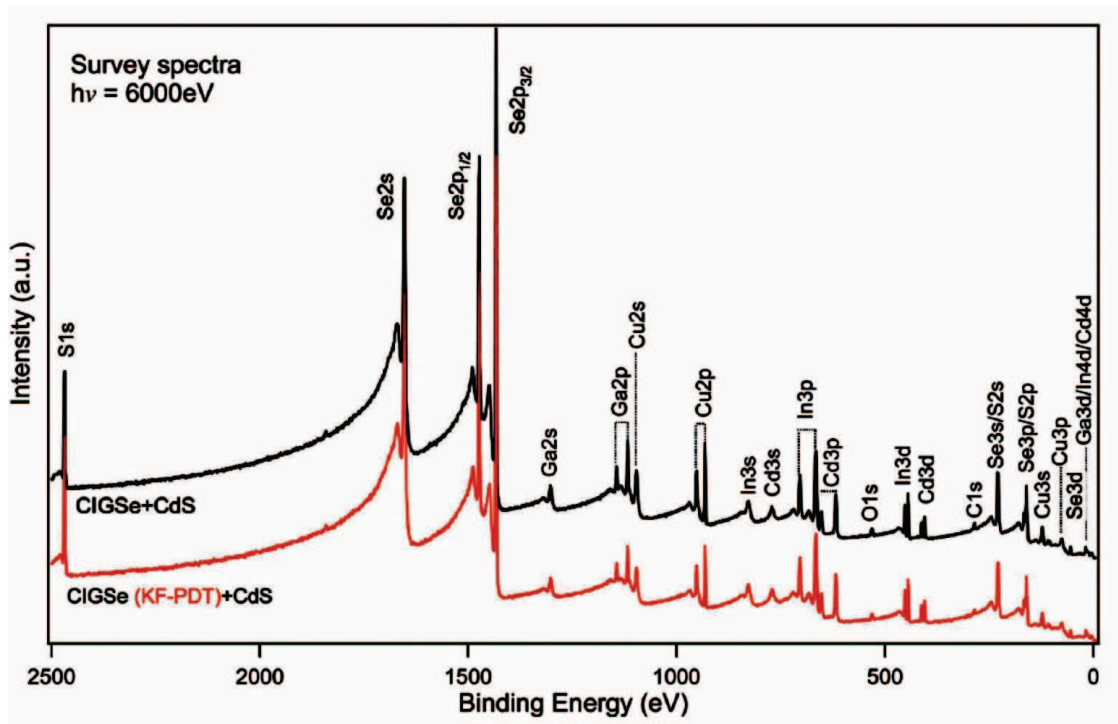
Fotoelektronların son ve anlık yoğunlukları arasındaki ilişkinin ifadesi Beer-Lambert kanunu ile ortaya konmaktadır:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\frac{d}{\lambda}} \quad (2.2)$$

Denklemden, I ve I_0 aktarılan ve yansıyan yoğunlukları ifade etmektedir ve d ise mesafedir. Bu ifadeden çıkarılacak sonuçlardan bir tanesi de, bir λ mesafelik bir yolu alan fotoelektronların 63%'ünün orjinal rotalarından saptığıdır. Bu da bize detektöre ulaşabilecek fotoelektronların, bilhassa katı hacimlerden izlemeleri gereken rotalar için belli kritik kinetik enerjisi değerlerinin üzerinde (en az 3λ kadar bir mesafe gitmelerine imkan tanıyacak) bir seviyede enerjiye sahip olmalarını gerektirmektedir.

XPS tekniği böylece, 10-20 nm kadar kısa bir derinlikten veri almamıza imkan tanıyan kısıtlamalara sahip olmasıyla, yüzey hassas bir metod olarak bugün ihtiyacımız olan nanometre seviyesinde analiz yöntemlerinden biri olarak ciddi bir ihtiyacı karşılamaktadır.

XPS ile yüzey özelliklerine dair kalitatif ve kantitatif bilgi elde edilebilir; yüzeydeki atomlar elemental olarak tanımlamakla beraber ayrıca bunların atomik dağılımlarına, konsantrasyonlarına dair de bilgi, yapılacak hesaplamalarla elde edilebilir. Dedektöre ulaşan fotoelektronların bağlanma enerjileri bize doğrudan, bu fotoelektronların kopup geldiği atomların “kimliği” hakkında bilgi taşırken ayrıca, atomik orbitallerin hangisine (s, p, d, f) ait bir ışımaya gerçekleştiği de enerji bilgisi içerisinde saklıdır. Şekil 2.10.’da bir örneği bulunan survey spektrumu taraması, XPS ölçümü vasıtasıyla çok kısa sürede, tek bir data üzerinden, malzeme yüzeyi hakkında çok kapsayıcı bir sonuç elde etmemizi sağlayabilir [52].



Şekil 2.10. Standart CIGSe/CdS (siyah) ve KF-PDT CIGSe/CdS (kırmızı) malzemelerin, 6000 eV uyarma (excitation) enerjisi ile ölçülmüş survey (geniş tarama) spektrumu, numune yüzeyindeki bütün elementler yer almaktadır [52]

2.3.2. Ultraviyole fotoelektron spektroskopisi

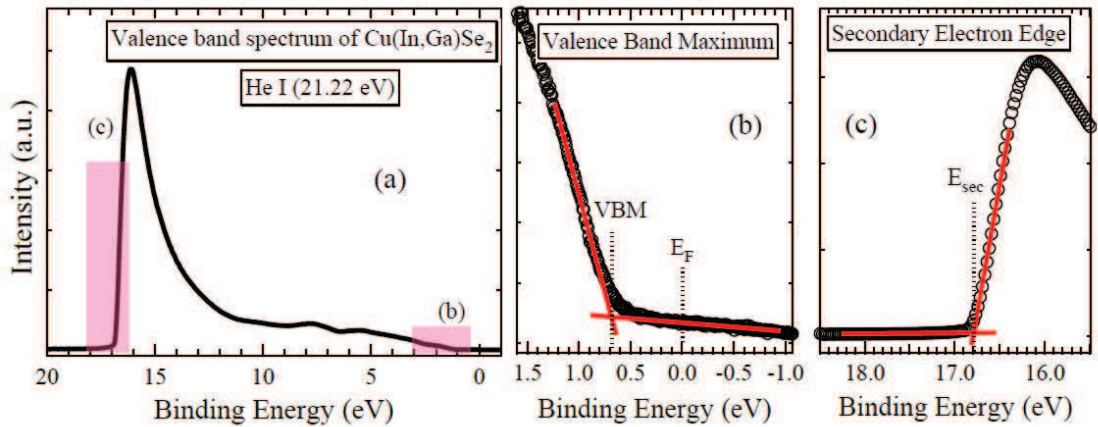
XPS ile çok benzer bir analiz metodu olmakla beraber, bu yöntemde esas olan malzeme yüzeyinin çok daha düşük enerjili fotonlarla uyarılmasıdır ve böylece valans bant seviyelerine dair enerjilerin analiz edilmesidir. 10-45 eV’luk bir foton enerjisi aralığında çalışılır; bu enerji aralığı, XPS için, X-ışını kaynağı olarak

kullanılan malzemeye (Mg K α , Al K α , Ti K α) bağı olarak çok daha geniş bir skalada seyreder.

Fiziksel alaka Denklem 2.1'deki, XPS'e ait fonksiyon ile aynı olmasına rağmen, UPS'te "h ν ", yani uyarıcı fotonların enerjisi, yukarıda da ifade edildiği üzere çok daha düşüktür. Foton kaynağı, Ultraviyole ışık üreten ve normal olarak Helyum gazının kullanıldığı, bir gaz akımı ateşlemesine dayanmaktadır.

Elde edilecek fotonların enerjisi 21.21 eV (He I) yahut da 40.82 eV (He II) olarak ayarlanabilir ki, bu lambalar için sırasıyla çözünürlük değerleri, 3 meV and 17 meV'tur [67].

Bu düşük enerji değerleri sebebiyle, fotoelektron elde edilebilecek bant seviyeleri XPS'tekinden farklı olarak, çekirdekten ziyade daha çok valans bandı gibi daha atom yüzeyine yakın seviyelerden olacaktır. CIGSe için, tipik bir UPS analizi sonucu Şekil 2.11.'de verilmiştir [67].



Şekil 2.11. (a) He I (21.22 eV) kaynağı ile ölçülmüş bir Cu(In,Ga)Se₂ numunenin valans bandı spektrumu; (b) ve (c) Spektrumun, renklendirilmiş olarak başta ve sonda bulunan bölgeleri sırasıyla valans bant ve ikincil elektron köşesi (secondary electron edge) [67]

UPS, XPS gibi kantitatif olarak elemental konsantrasyonu verebilecek analitik bir metod olmamakla beraber önemli bilgiler sunabilen basit bir tekniktir. Genel itibariyle 2 farklı yolda tekniğin araştırmalara katkısından söz edilebilir; ilk olarak,

gaz moleküllerinin yüzey ile etkileşiminin incelenmesinde ve ikinci olarak ise, yüzey bölgesinin bant yapısını teorik olarak şematize etmekte oldukça verimli bir yöntemdir [53].

Malzemenin iş fonksiyonu (work function), Şekil 2.11. (c)'de de görüldüğü üzere, ikincil elektron köşesinden tespit edilebilir. Bunun için gerekli olan denklem aşağıda verilmiştir:

$$W = h\nu - E_{sec} - E_f \quad (2.3)$$

Denklemden, E_{sec} , ikincil elektron kesim pozisyonu, $h\nu$ uyarma enerjisi (He I=21.22 eV) ve E_f ise Fermi seviyesidir. Fermi seviyesi, temiz bir altın numunenin ölçülmesiyle elde edilir [67].

UPS ölçümlerinde genellikle numuneye, 10-15 V kadar bir potansiyel (V_{bias}) uygulanır, ki böylece düşük enerjili elektronların da, hızlanarak spektrometreye ulaşmaları ve bilhassa ikincil elektron kesim değeri tespitine katkı sağlamaları temin edilmiş olur. Bundan ötürü, tatbik edilen voltajın yapılan hesaplamalarda uyarma enerjisine dahil edilerek sisteme katılması gerekmektedir

Valans bant maksimumu (VBM), spektrumun düşük bağlanma enerjili bölgesindeki bant köşesinin pozisyonuyla tespit edilebilir. Genellikle, bir lineer extrapolasyon yöntemiyle (Şekil 2.11. (b)) ± 0.05 eV kadar hassasiyetle ölçüm yapılabilir [67].

BÖLÜM 3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Yapılan araştırmada kullanılan altlıkların ($30 \times 30 \text{ cm}^2$ ölçülerinde Molibden kaplı soda-kireç cam levhalar) üzerine ince film CIGSe soğurucu tabaka biriktirme işlemleri elemental kaynaklardan, 3 aşamalı olarak ve eş zamanlı evaporasyon yöntemi ile [28, 63,64], Helmholtz Zentrum Berlin (HZB) adlı araştırma enstitüsünün bir alt kuruluşu olan PvcomB isimli merkez tarafından yapılmıştır.

CIGSe kaplanmış levhalara yapılan X-ışını Floresan analizi (XRF) ölçümlerinde, CGI oranı ($[\text{Cu}]/([\text{Ga}]+[\text{In}])$) 0,85 bulunmuştur; bu da Cu'ca fakir bir yüzeye işaret etmektedir.

İlave biriktirmeye müsait levhalar PvcomB'den yukarıda belirtilen ölçülerde temin edildikten sonra bu levhalardan, sisteme yüklenecek olan numune tutucuya tam olarak oturabilmeleri için, $2,5 \times 1 \text{ cm}^2$ boyutlarında, daha küçük, dikdörtgen numuneler kesilmiştir. İsimlendirme/numaralandırma numunelerinin kaplanmamış arka cam yüzeylerine yapılmıştır.

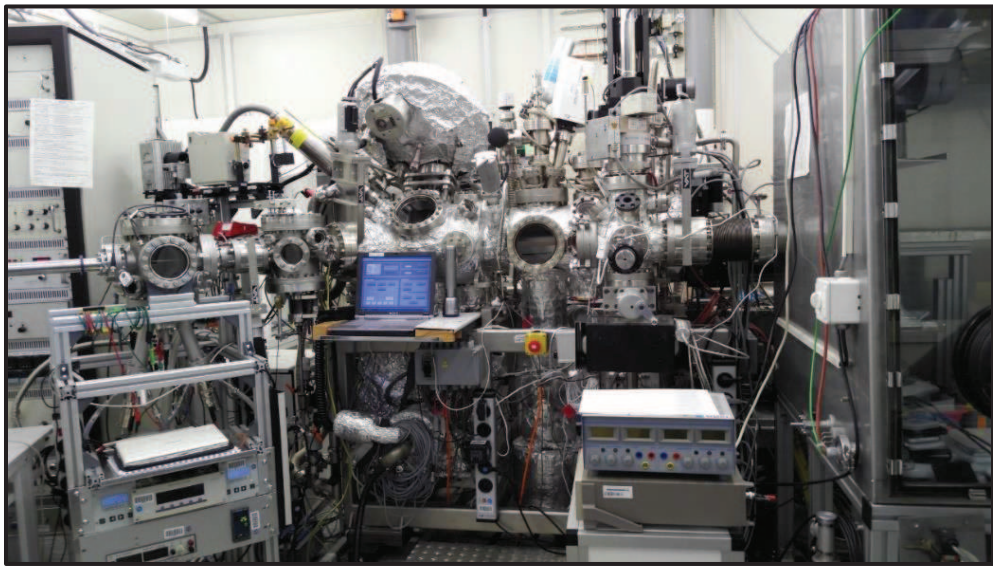
Numuneler UHV şartlarını haiz yükleme haznesine transfer edilmeden önce sulu potasyum siyanür çözeltisi (KCN %5) ile 3 dakika boyunca dağlanmış ve hemen akabinde deiyonize su ile yıkanmış ve nihai aşamada ise yüksek saflıkta nitrojen gazı akışı altında kurutulmuştur. Böylece numune yüzeyinde bulunması muhtemel olan ve bazı kalıntı ve birikintiler (yüzeyde tutunan oksijen ve karbonlu bileşikler) temizlenmiş olur.

3.2. Yöntem

3.2.1. Kullanılan cihazlar

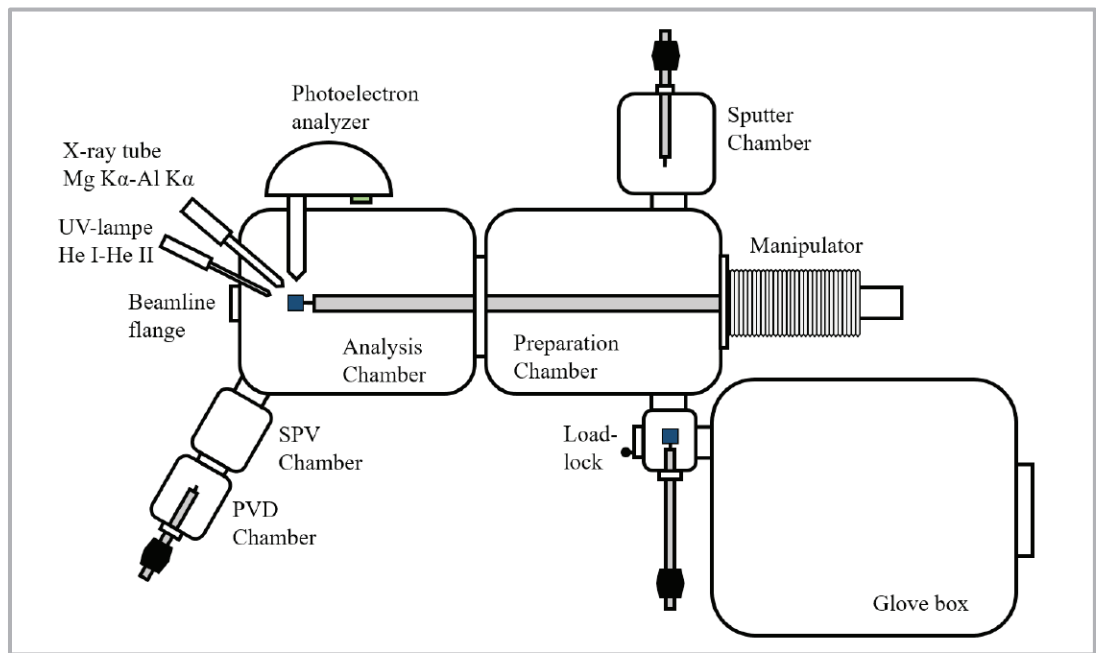
Bu çalışmada, incelenen malzemelerin yüzeylerindeki elemental kompozisyonda ve bant özelliklerinde meydana gelen değişiklikler XPS ve UPS metodlarıyla araştırılmıştır. XPS ölçümleri, HZB bünyesinde yer alan bir araştırma grubunun kullanımında olan CISSY isimli sistemde gerçekleştirilmiştir. 2002 yılında kurulan ve yüzey/arayüzey analizleri gerçekleştiren sistem Berlin’de bulunan elektron hızlandırıcının (BESSY II) binasında yer almaktadır. İsmi CIS (CIGSe) ve Synchrotron’dan (elektron hızlandırıcı) türetilmiştir. CISSY, hem laboratuvar yüzey analiz sistemi olarak, hem de hızlandırıcı son istasyonu olarak modüler özelliklerle tasarlanmıştır.

Sistem dahilinde bir elektron analizörü, X-ışını spektrometresi ve iyon, elektron, X-ışını ve UV ışık kaynakları mevcuttur. Ayrıca bazı tip kaplamalar (oksitler, okso-sülfidler ve sülfidler) yapabilmek için, UHV şartlarını haiz saçtırmalı biriktirme haznesi de sisteme dahildir. Bununla beraber, yine sisteme UHV şartlarını bozmadan geçiş imkanı sunan ve yaş kimyasal muamelelere izin veren azot akımlı/korumalı glow-box da bulunmaktadır. Sistemin fotoğrafı Şekil 3.1.’de görülmektedir [65].



Şekil 3.1. HZB bünyesinde yer alan CISSY sistemi [65]

Sistemde, X-ışını kaynağı olarak Mg K α ve Al K α olmak üzere iki farklı anot yer almaktadır ve emisyon karakteristikleri sırasıyla 1253,6 eV ve 1486,6 eV'tur. Buna ek olarak, 2 adet UV-Işık kaynağı olarak da, He I (21.22 eV) ve He II (40.82 eV) lambaları yer almaktadır. Ana vakum haznesi, analiz haznesini, hazırlama haznesini ve yükle-kilitle (load-lock) haznesini bünyesinde barındırmaktadır; yaklaşık olarak 5×10^{-9} mbar kademelerinde bir vakum ortamı söz konusudur ki bu UHV ortamında işlem yapmak da, numunelerin yüzey kontaminasyonlarını en düşük seviyede tutmak manasına gelmektedir. Sistemin şematik çizimi Şekil 3.2.'de verilmiştir [65, 67].



Şekil 3.2. CISSY sisteminin şematik gösterimi [65, 67]

CISSY içerisinde fotoelektron tespiti, Thermo VG Scientific'ten temin edilmiş, yarım küre CLAM 4 elektron analizörü vasıtasıyla gerçekleştirilmektedir.

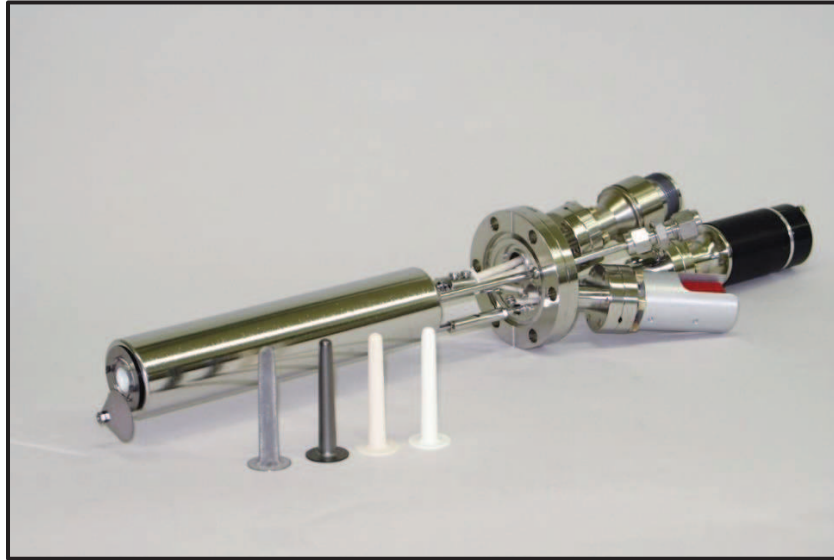
Yapılan çalışmanın ortaya konmasında çok mühim bir rolü olan ve, Na ve K gibi alkali metaller ile bunların florürlü bileşikleri olan NaF ve KF'ün numune yüzeyine sistem içerisinde ve UHV şartlarında kaplanmasına imkan sağlayan bir fiziksel buhar biriktirme (PVD) haznesi, CISSY sistemine çalışmadan önceki zaman zarfında

adapte edilip, PVD sisteminin kalibrasyonu da yine bu süreç içerisinde gerçekleştirilmiştir.

XPS ve UPS ölçümleri için gerekli olan kalibrasyonu yapmak için, sistem(vakum) içerisindeki yüzeyi temizlenmiş Au folyonun çekirdek seviyesi (4f, 84 eV) spektrumu (XPS) ve Fermi Seviyesi (UPS) ölçülmüştür. Bütün ölçümler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

3.2.1.1. PVD haznesi ve kalibrasyonu

PVD haznesinin temel bileşenlerini, standart metal Na ve K dispenserler ile su soğutmalı ve standart yapıdaki Knudsen efüzyon hücreleri (Knudsen Effusion Cell [66]) oluşturmaktadır. Efüzyon hücreleri, moleküler ışın epitaksisi (Molecular Beam Epitaxy- MBE) yapmak için çok işlevsel cihazlardır ve oldukça kompleks bir yapıları vardır. Teknik olarak, etrafı ısıtılan bir seramik krozeden malzeme buharlaştırmaya dayanan bir kaplama yöntemidir.



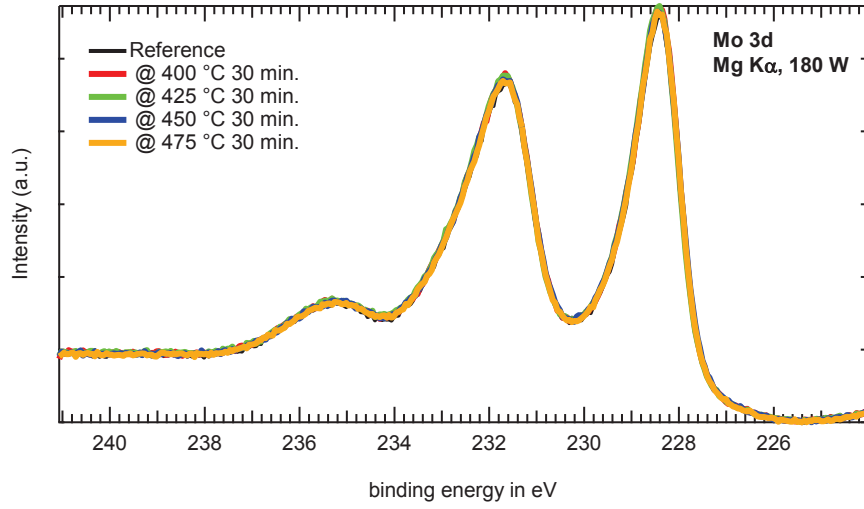
Şekil 3.3. Standart Knudsen Effusion Cell ve seramik krozeler [66]

PVD haznesi, asıl sisteme (CISSY) sisteme ilave edildikten sonra vakum pompaları çalıştırılmış ve sistem direnç kablolarıyla sarılarak ve oluşturulan ısıyı da muhafaza edebilmek için alüminyum folyoyla kaplanarak, bir gece boyunca yaklaşık 100 °C civarında bir sıcaklıkta bekletilmiştir. Böylece, atmosfere açık olarak, korumasız bir ortamda gerçekleştirilen monte işlemi boyunca sistemin iç çeperlerine nüfuz ederek tutunan gaz moleküllerinin vakum pompaları tarafından çekilmesi kolaylaştırılmış ve haznenin basınç değeri, CISSY sisteminin sahip olduğu vakum seviyesine düşürülmüştür (5×10^{-9} mbar).

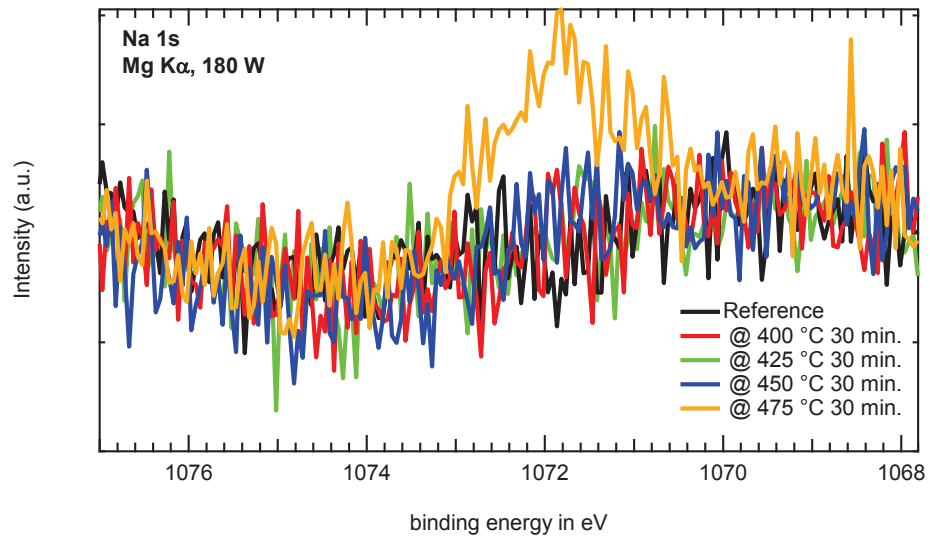
Monte işleminin akabinde, sistem vakumlanmadan önce efüzyon hücrelerine içi NaF ve KF alkali metal tozlarıyla dolu krozeler yerleştirilmiş ve sistem, tozlar toksik özellik gösterdiğinden ve solunmaması gerektiğinden ötürü hemen kapatılarak vidalanmış ve pompalar çalıştırılmıştır.

Her iki bileşen için de kalibrasyon, PvcomB'den temin edilen Mo kaplı cam numuneler üzerine kademeli olarak muhtelif sıcaklıklarda kaplama yapılarak ve XPS ile Mo 3d, Na 1s ve F 1s spektrumlarının her kaplama neticesinde gösterdiği oransal değişikliklerin analiziyle gerçekleştirilmiştir.

Her iki efüzyon hücresi için de, 400 °C, başlama sıcaklığı olarak seçilmiş, numuneler kaplanmış ve sıcaklık, her ölçüm/kaplama döngüsünde 25 °C yükseltilerek analizler yapılmaya devam edilmiş ve her iki toz için de (NaF ve KF), 1Å/ dakika gibi bir depozisyon oranını verecek olan sıcaklıklar böylece tespit edilmiştir. Şekil 3.4. ve 3.5.'te görüldüğü üzere, ancak 475 °C sıcaklıkta bir biriktirme başladığı Na1s spektrumundan anlaşılmaktadır.

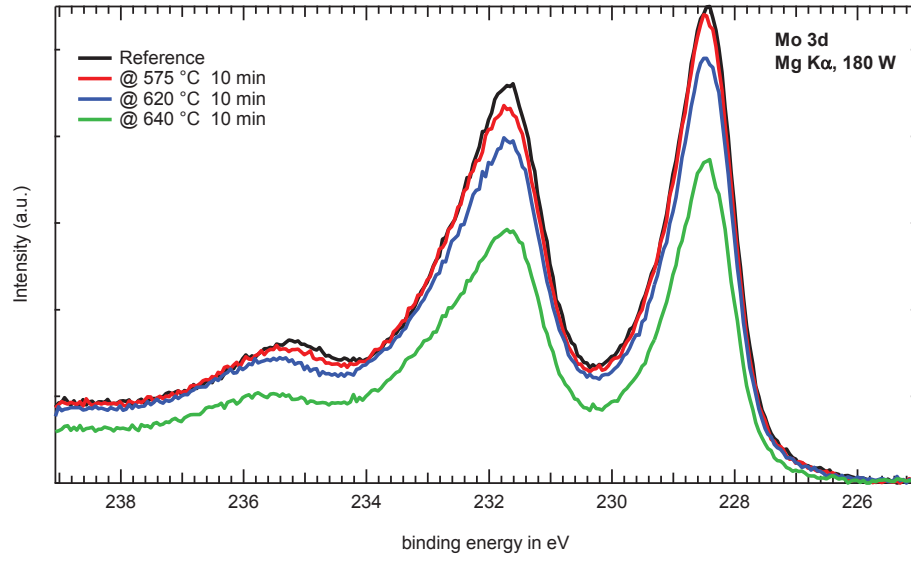


Şekil 3.4. Mo3d ölçümü, 400-475 °C arası sıcaklıklarda yapılan kaplama sonrası ölçümleri

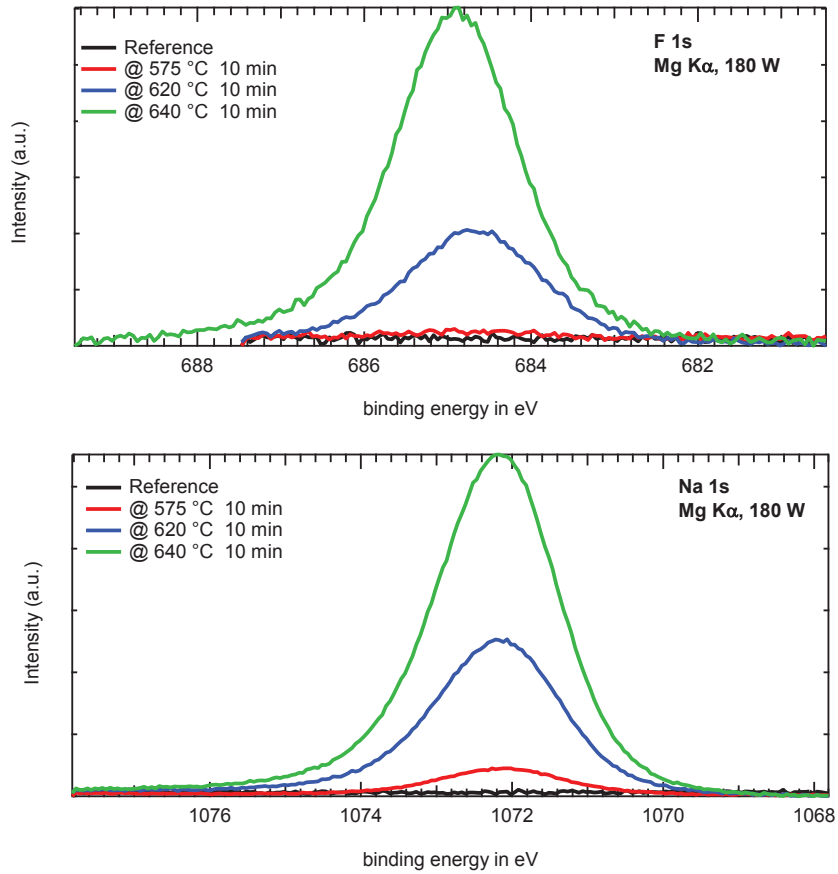


Şekil 3.5. Na 1s, 400-475 °C arası sıcaklıklarda yapılan kaplama sonrası ölçümleri

Şekil 3.6., artan sıcaklığa bağlı olarak NaF kaplamanın gerçekleşmesi neticesinde, yoğunluğu gittikçe azalan Mo 3d ölçümlerini göstermekte ve aynı şekilde, Şekil 3.7.'de ise Na 1s ve F 1s'e ait, şiddetlenen yoğunluk değerleri görülüyor.



Şekil 3.6. Na 1s için XPS spektrumu, 575-640 °C arası sıcaklıklarda yapılan kaplama sonrası ölçümleri



Şekil 3.7. F 1s ve Na 1s için XPS spektrumları, 575-640 °C arası sıcaklıklarda yapılan kaplama sonrası ölçümleri

NaF ve KF için, sıcaklığa bağlı olarak kaplama hızını bulabilmek amacıyla analiz sonuçlarından faydalanılmıştır. Denklem 2.1’de ifade edilmiş olan Beer-Lambert bağıntısı kullanılarak, denklemden “d”nin çekilmesiyle yoluyla, kaplama kalınlıkları hesaplanmıştır. Şekil 3.8. ve Şekil 3.9.’te, sırasıyla NaF ve KF alkali metal tozlarını ihtiva eden efüzyon hücrelerinin kalibrasyon sonuçları bulunmaktadır. Yapılan denemeler neticesinde, yaklaşık 1 Å/ dakika oranını veren kaplama sıcaklıkları, NaF ve KF için sırasıyla 655 °C ve 505 °C bulunmuştur.

NaF Deposition					
655 °C					$d = \lambda * \ln(I_0/I)$
Mo 3d					
$\lambda(\text{Å})$ for NaF	23.14		Intensity Befor Dep.	Intensity After Dep.	Calculated Thickness, d (Å)
10 minutes	1. Deposition		6.44	4.32	9.24
10 minutes	2. Deposition		4.32	2.92	9.06
10 minutes	3. Deposition		2.92	2.21	6.45
10 minutes	4. Deposition		2.21	1.76	5.27
10 minutes	1. Deposition		6.49	4.45	8.73
10 minutes	2. Deposition		4.45	3.19	7.70
10 minutes	3. Deposition		3.19	2.39	6.68
10 minutes	4. Deposition		2.39	1.97	4.47
10 minutes	1. Deposition		6.64	4.07	11.33
10 minutes	2. Deposition		4.07	2.91	7.76
10 minutes	3. Deposition		2.91	2.21	6.37
10 minutes	4. Deposition		2.21	1.81	4.62
				d_avg (Å)	9.77

Şekil 3.8. NaF kaplama oranı için yapılan hesaplamalar

KF Deposition					
505 °C					$d = \lambda * \ln(I_0/I)$
Mo 3d					
$\lambda(\text{Å})$ for KF	23.99		Intensity Befor Dep.	Intensity After Dep.	Calculated Thickness, d (Å)
10 minutes	1. Deposition	5.92	4.21		8.18
10 minutes	2. Deposition	4.21	2.88		9.11
10 minutes	3. Deposition	2.88	2.09		7.69
10 minutes	4. Deposition	2.09	1.72		4.67
10 minutes	1. Deposition	5.86	4.36		7.09
10 minutes	2. Deposition	4.36	3.15		7.80
10 minutes	3. Deposition	3.15	2.33		7.23
10 minutes	4. Deposition	2.33	1.84		5.66
10 minutes	1. Deposition	6.44	4.27		9.86
10 minutes	2. Deposition	4.27	2.97		8.71
10 minutes	3. Deposition	2.97	2.23		6.87
10 minutes	4. Deposition	2.23	1.82		4.87
				d_avg (Å)	8.38

Şekil 3.9. KF kaplama oranı için yapılan hesaplamalar

3.3. Analizler

Numuneler, belirtilen ölçülerde kesilip, isimlendirilip sisteme yüklenmiştir. Kaplama yapılmadan önce CIGSe yüzeyin XPS ölçümü ve UPS ölçümü gerçekleştirilmiştir. Ölçümler esnasında depozisyon sıcaklığına yükseltileen efüzyon hücresi, sıcaklık sensöründen okunan değerin homojen olarak kurozeye dağılmasını sağlamak için bir müddet bekletilmiş (yaklaşık 10 dakika) ve ilk kaplama gerçekleştirilmiştir. Akabinde hemen analiz haznesine alınan numunenin XPS ve UPS analizleri tekrar yapılmıştır.

Bu şekilde, 4 döngü şeklinde süreç devam ettirilmiş, her defasında 1 dakika süreyle, yani kalınlık olarak 0.1 nm NaF kaplama yapılmıştır. İlk 3 kaplama 1 dakika süreyle gerçekleştirilerek toplamda 3 Å kaplama kalınlığına erişilmiş ve son kaplama, 2 dakika sürdürülerek nihai aşamada 0.5 nm kaplama kalınlığı elde edilmiştir. Her bir numune 0.5 nm kaplandıktan ve XPS ve UPS analizleri de gerçekleştirildikten sonra gece boyunca sistem içerisinde, analiz haznesinde bırakılmış ve 24 saat sonra, tek ve

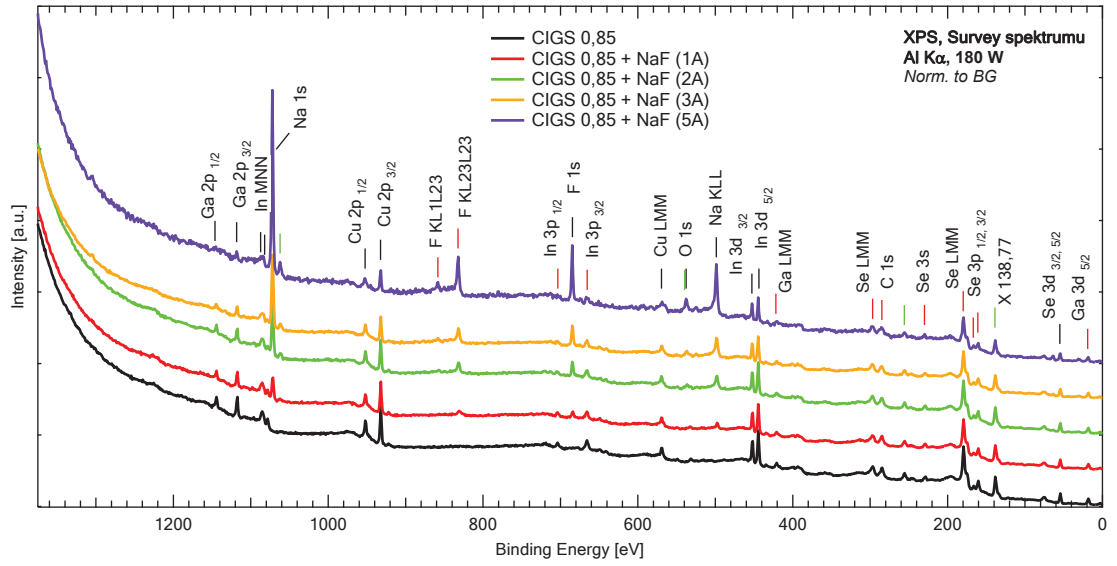
son bir ölçüm daha alınarak, süreye bağlı olarak özelliklerde bir değişiklik olup olmadığı incelenmiştir.

XPS ölçümleri Al K α (1486,6 eV) kaynağı ile ölçülmüştür; ilk önce survey spektrumu ölçülmüş devamında ise, O 1s, C 1s, Cu 2p, Cu LMM, In 3d, Ga 2p, Se 3d, F 1s, Na 1s, valans bandı ve Au 4f spektrumları incelenmiştir.

UPS ölçümleri, her zaman XPS analizini takiben gerçekleştirilmiştir. He I kaynağı kullanılmıştır (21.22 eV), yüzeye 15 V potansiyel uygulanmış ve valans bant, valans bant köşesi, ikincil electron köşesi, Au referansın valans bant değeri, Au referansın Fermi köşesi analiz edilmiştir.

BÖLÜM 4. ARAŞTIRMA BULGULARI

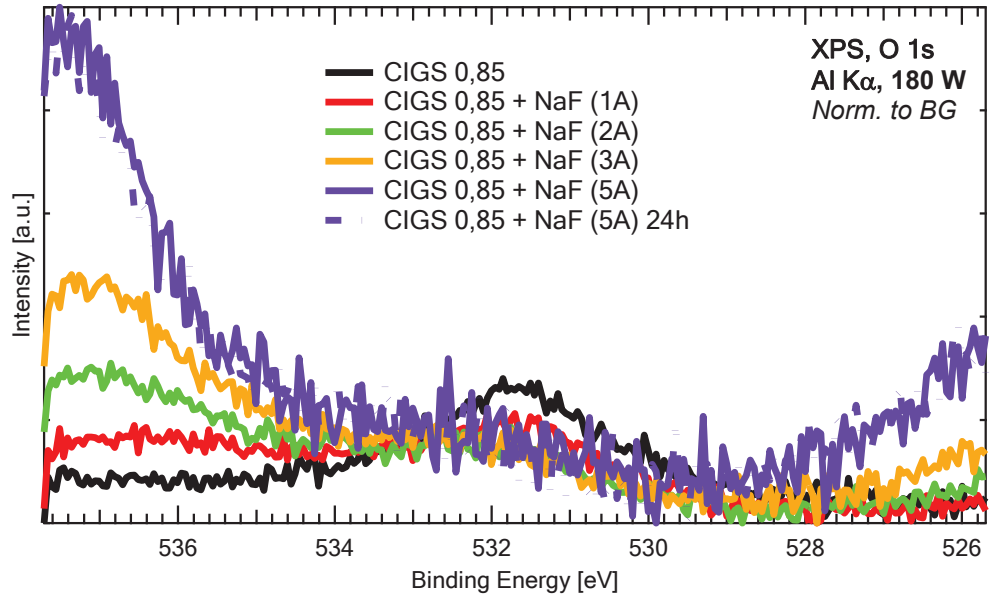
4.1. XPS Sonuçları



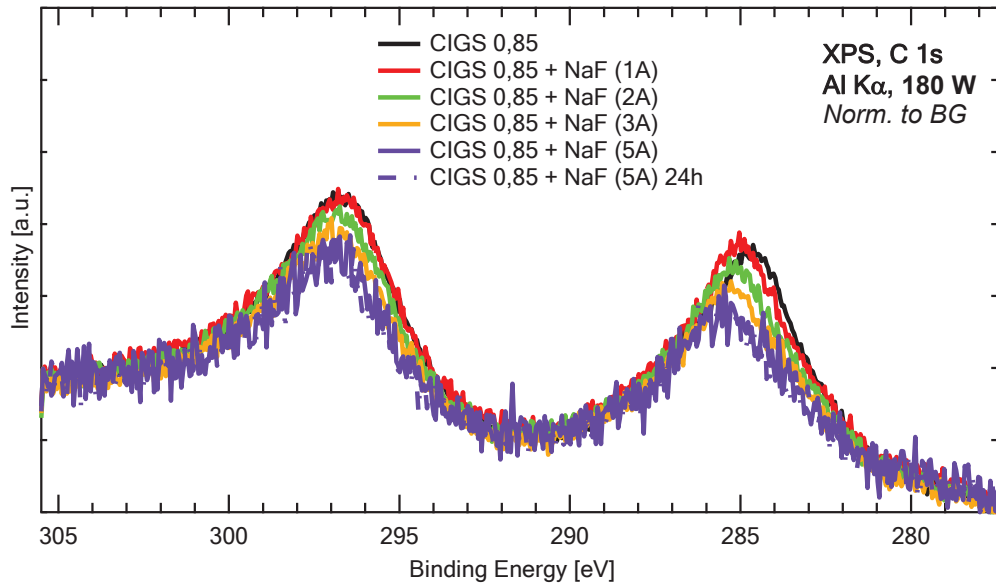
Şekil 4.1. Survey (geniş tarama) spektrumu

Survey spektrumu ölçümü neticesinde, yüzey üzerindeki bütün elementlere dair bilgi alınmış oldu. İlk göze çarpan hususlar, depozisyon sonrası Na 1s, Na KLL, F1s ve F KLL piklerinin ortaya çıkmış olmasıdır. Bununla beraber, kaplamaya bağlı olarak sönümlenme etkisi neticesinde, işlem görmemiş numuneye ait Cu, Ga, Se ve In spektrumları zayıflamaktadır ki bu da yüzey üzerinde bir ince kaplamanın oluştuğunu ispat etmektedir.

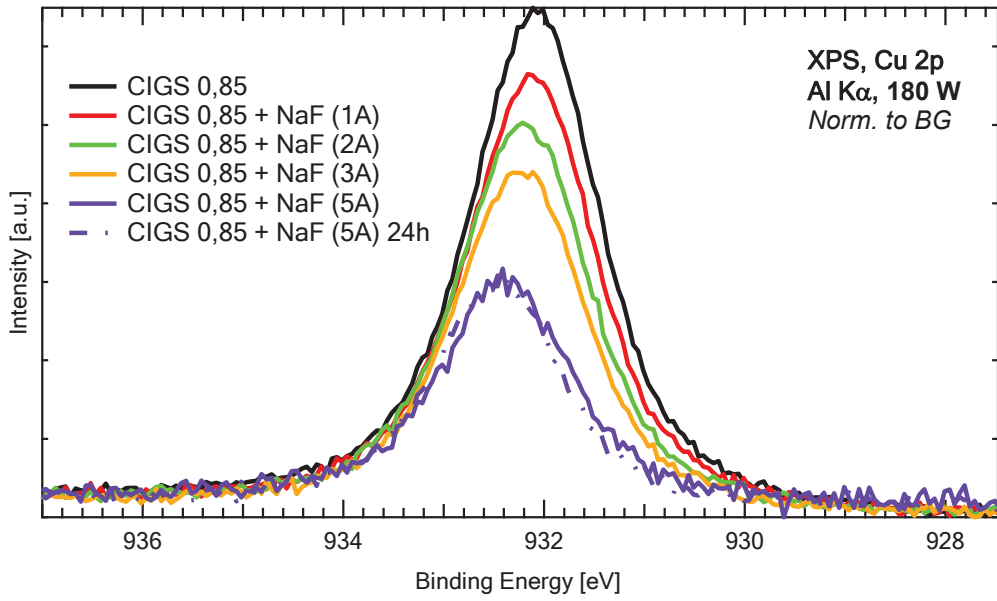
Şekil 4.2. ve 4.3.'te görülen ve O 1s ile C 1s'e ait olan pikler, kaplama ile beraber spektrum şiddetlerinin azaldığını göstermektedir. İlk kaplama ile şiddeti artan C 1s piki, muhtemel bir sistem içi kontaminasyonun varlığına işaret etmekle beraber, her iki pikin de şiddeti görece çok düşük olduğundan, ve kaplama ile beraber neredeyse yok olduklarından varlıkları göz ardı edilmiştir.



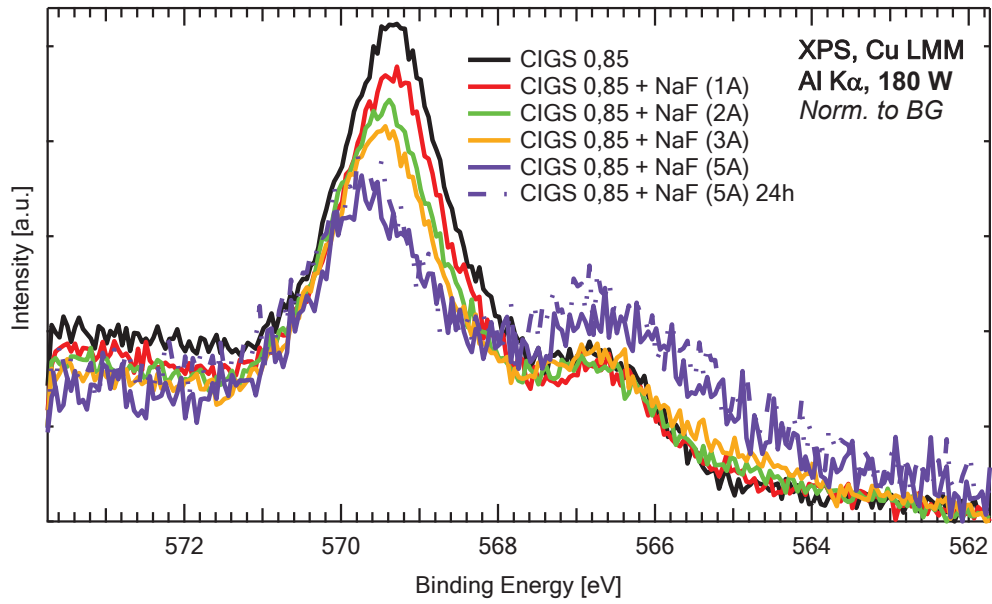
Şekil 4.2. O 1s için XPS spektrumu



Şekil 4.3. C 1s için XPS spektrumu



Şekil 4.4. Cu 2p için XPS spektrumu



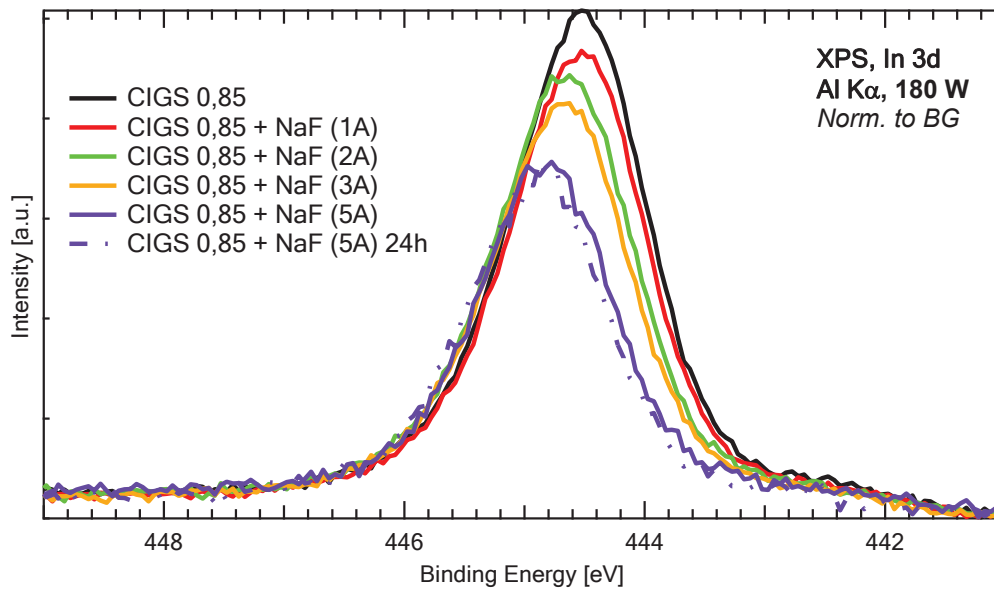
Şekil 4.5. Cu LMM için XPS spektrumu

In 3d ve Se 3d spektrum şiddetlerindeki azalmanın, Cu 2p ve Ga 2p spektrumlarında görülen yüksek oranlı sönümlenmelere kıyasla çok daha düşük seviyelerde olduğu görülüyor.

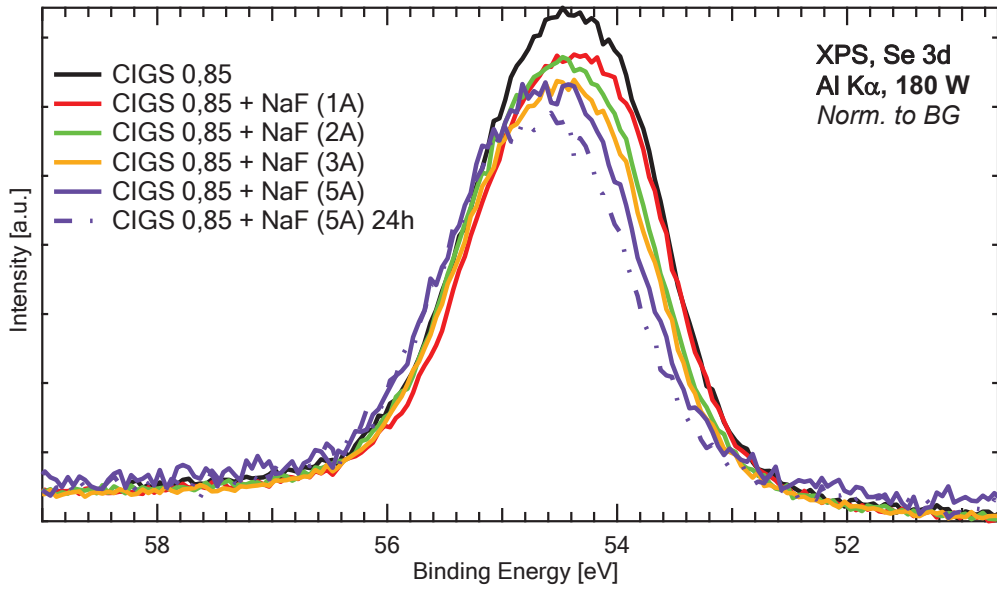
Pik şiddetlerindeki bu lineer olmayan azalma ve farklı element spektrumları için muhtelif oranlardaki sönümlenme ve keza, Na 1s ve F 1s spektrumları göz önünde

tutulduğunda, bu piklerin şiddetlerindeki hızlı artış, ancak NaF depozisyonundan kaynaklanan yeni bir faz oluşumuyla izah edilebilir ki bu düzensiz şiddetlenme ve sönümlenmeler, NaF biriktirmeyle oluşacağı beklenen mono-layer kaplamanın yerine daha kalın ve kompleks bir fazın oluşumunu işaret etmektedir. Esasen Lambert-Beer denklemi, lineer ve homojen bir depozisyonu esas aldığı için, bu noktada devre dışı kalmaktadır.

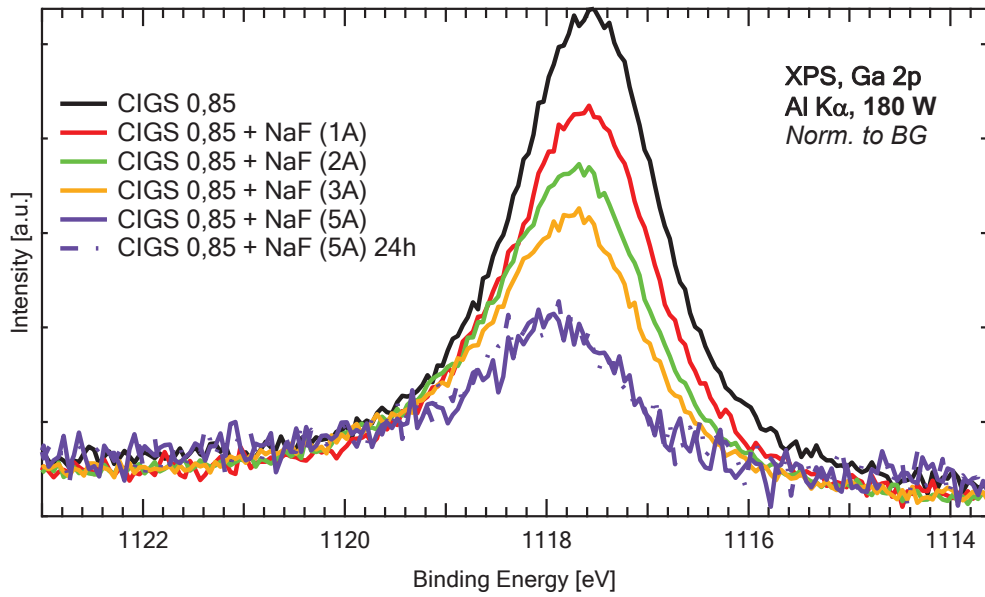
Cu, In, Ga ve Se spektrum şiddetlerinde görülen ve NaF depozisyonuna bağlı olan farklı derecelerdeki sönümlenmeler, Cu ve Ga piklerindeki daha şiddetli azalmayı temel aldığımız takdirde, bu elementlerin Na kaynaklı bir yer değiştirmeye itildiğini gösteriyor. NaF biriktirmeye bağlı olarak, yüzey kompozisyonunda Cu ve Ga fakiri bölgelerin oluşumu, literatür ile de örtüşmektedir [18, 70, 71].



Şekil 4.6. In 3d için XPS spektrumu



Şekil 4.7. Se 3d için XPS spektrumu

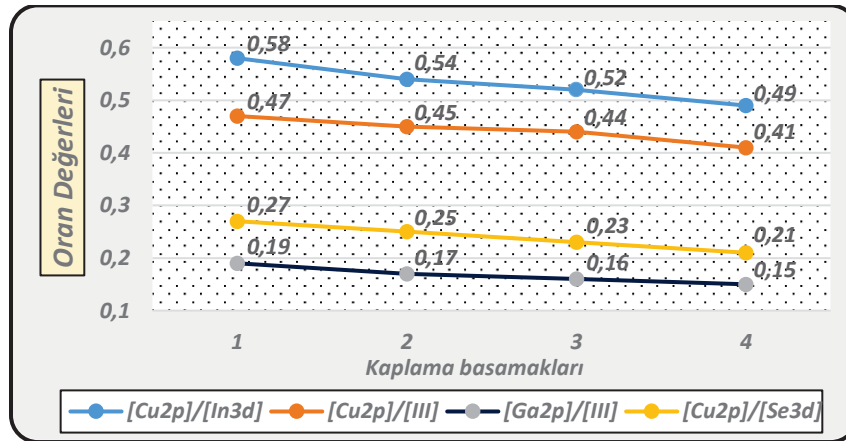


Şekil 4.8. Ga 2p için XPS spektrumu

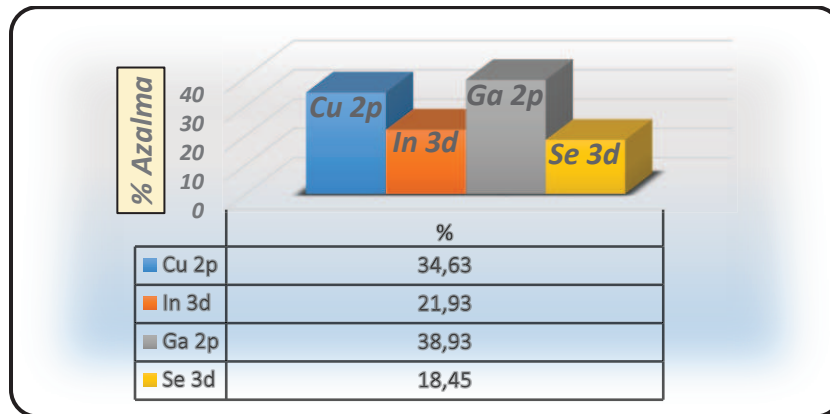
Yapılan kuantitatif analiz sonuçları da bu durumu işaret etmektedir. Bu analizlere bağlı olarak, elemental bazda oransal hesaplamalar yapılmış ve neticede görülmüştür ki, analiz edilen bölgede bulunan Cu ve Ga elementlerinin mevcudiyetleri, NaF depozisyonuyla beraber, yüzdesel olarak, diğer elementlere nazaran daha hızlı bir düşüş göstermişlerdir.

Şekil 4.9., $[Cu2p]/[In3d]$, $[Cu2p]/[III]$, $[Ga2p]/[III]$ ve $[Cu2p]/[Se3d]$ kuantitatif analiz oransal hesaplamalarını grafikler üzerinden göstererek, yukarıda bahsedilen duruma işaret etmektedir.

Ayrıca, kuantitatif analiz neticesinde elde edilen, birbirleriyle kıyaslanabilir spektrum şiddetleri değerleri baz alındığı takdirde, Cu2p, In3d, Ga2p ve Se3d spektrumlarına ait hesaplanan şiddetlerin, toplamda 3 Å NaF biriktirme neticesinde, sırasıyla yaklaşık olarak 34%, 22%, 39% ve 18% oranlarında azaldığını göstermektedir. Bu da, yukarıda da bahsedildiği gibi, literatürü teyit eder şekilde [18, 70, 71], NaF depozisyonuna bağlı olarak, yüzeyde bir Cu ve Ga kıtlığının oluşmaya başladığının en bariz göstergelerinden biridir. Şekil 4.10.'da, ölçüm şiddetlerindeki bu azalmalar görsel olarak ifade edilmiştir.



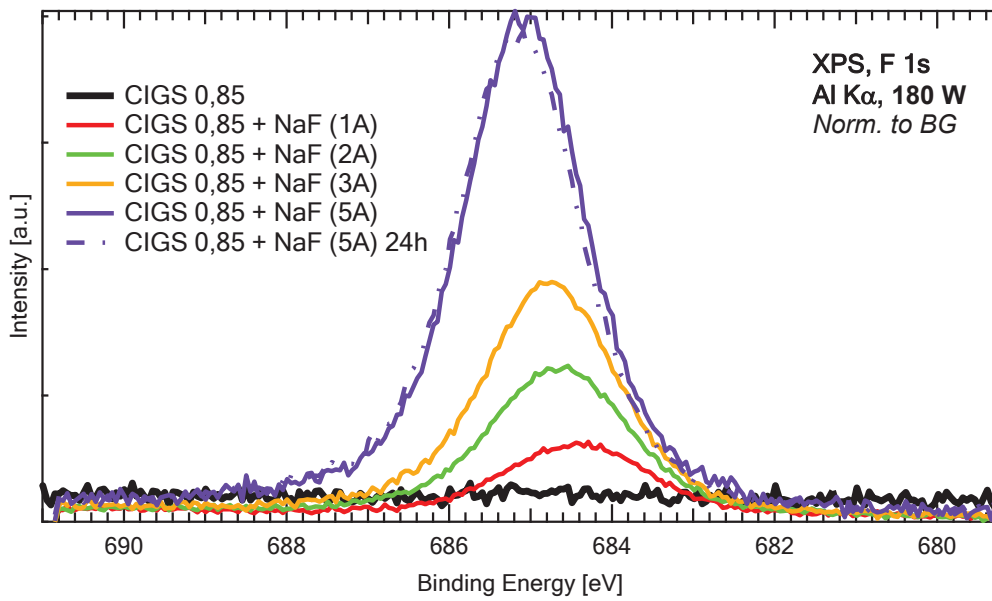
Şekil 4.9. Kuantitatif analize bağlı oransal hesaplamalar



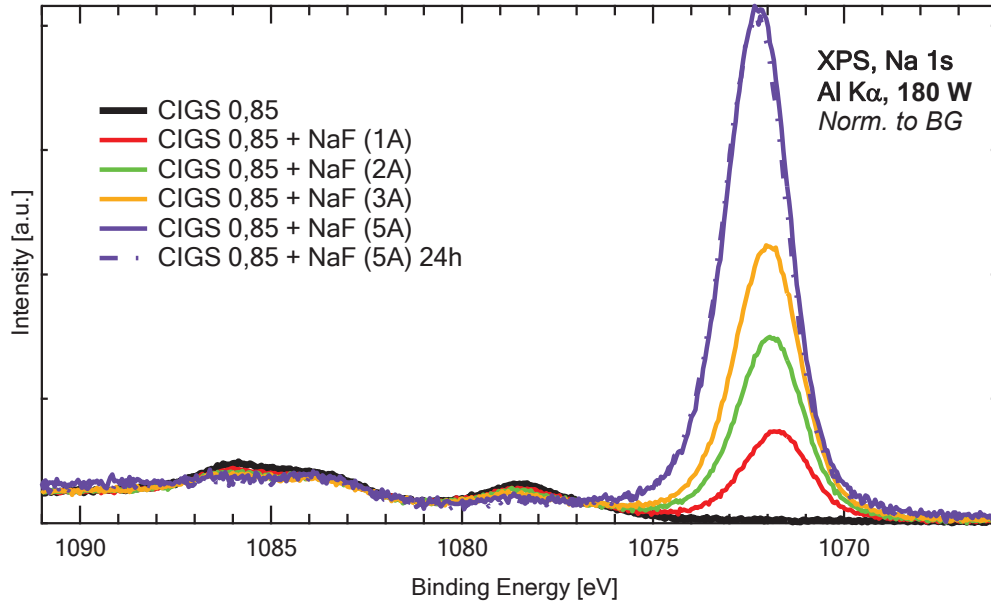
Şekil 4.10. Kuantitatif analize bağlı olarak, 3Å NaF biriktirme neticesinde, Cu 2p, In 3d, Ga 2p ve Se 3d spektrumlarının şiddetlerinde görülen % azalma

Şekil 4.11. ve 4.12’de F 1s ve Na 1s piklerinin kaplama ile artan şiddeti açık olarak görülüyor. Bu kaplamanın varlığının en bariz göstergesi olarak okunabilir.

Bütün ölçümlerde dikkati çeken bir husus, NaF depozisyonuna bağlı olarak pozitif bir bant kayması (band bending) görülmesidir. ΔE_{peak} ile ifade edeceğimiz, elementlerin bağlanma enerjilerindeki bu müşterek değişim/kayma, oldukça kayda değer bir durumu işaret etmektedir. Kaplama yapılmamış CIGSe yüzeyi referans kabul edildiği takdirde, NaF depozisyonuyla beraber, bütün spektrumlar yaklaşık olarak eşit oranlarda kayarak daha yüksek bağlanma enerjilerinde karar etmişlerdir ve 0,5 nm nihai kaplama kalınlığı için yaklaşık olarak $\Delta E_{\text{peak}} = 0,5$ eV gibi bir kayma değeri ölçülmektedir.

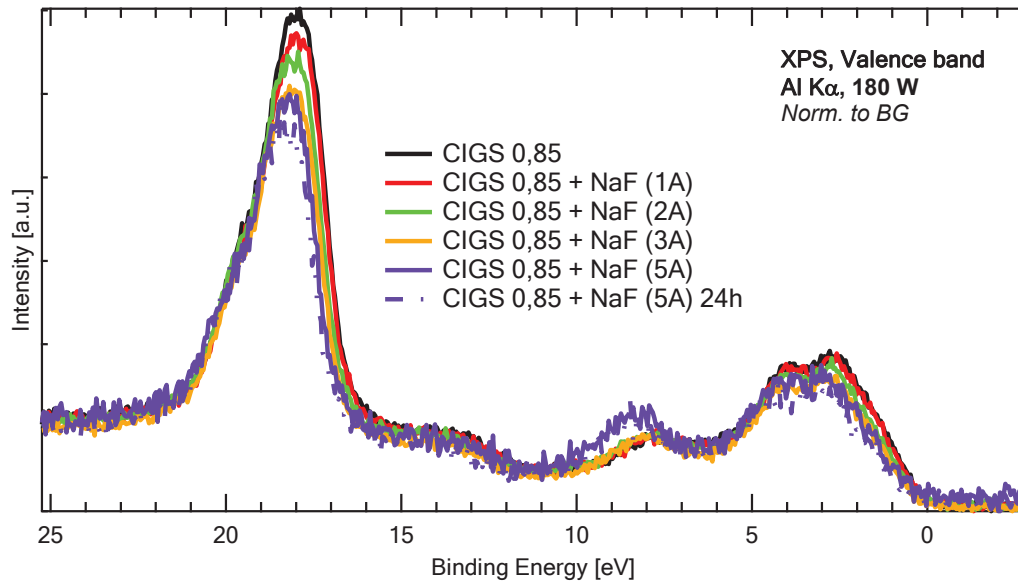


Şekil 4.11. F 1s için XPS spektrumu

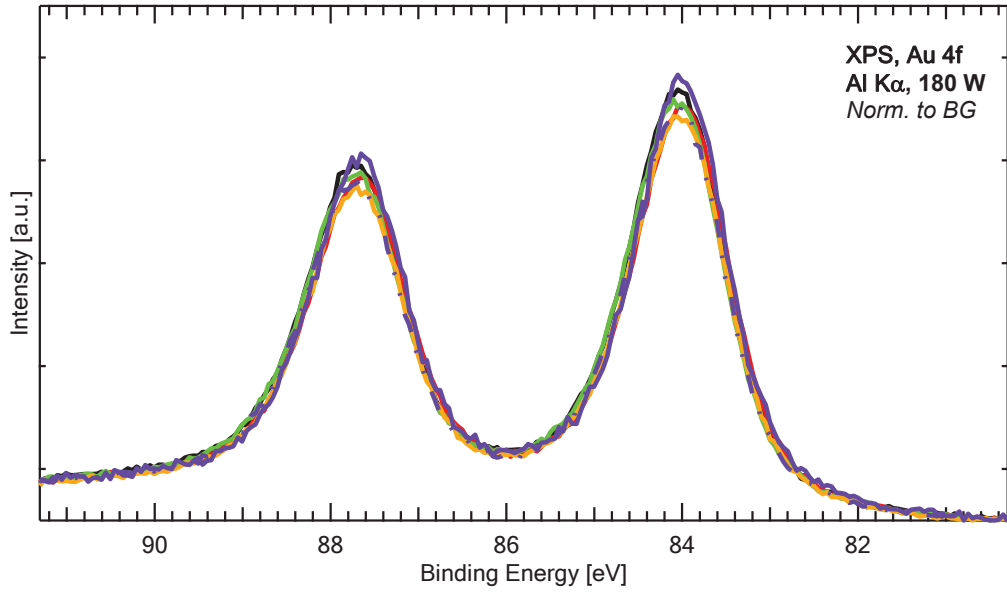


Şekil 4.12. Na 1s için XPS spektrumu

Şekil 4.12.'de görüldüğü üzere, ölçülmüş Na 1s bağlanma enerjisi, literatürle uyumlu olarak 1072.8 eV'tur. Literatürde [48], Na 1s spektrumu bu enerjide olan Na elementi, metalik ve aynı zamanda, iyonik bir bağ karakteri arz etmektedir.

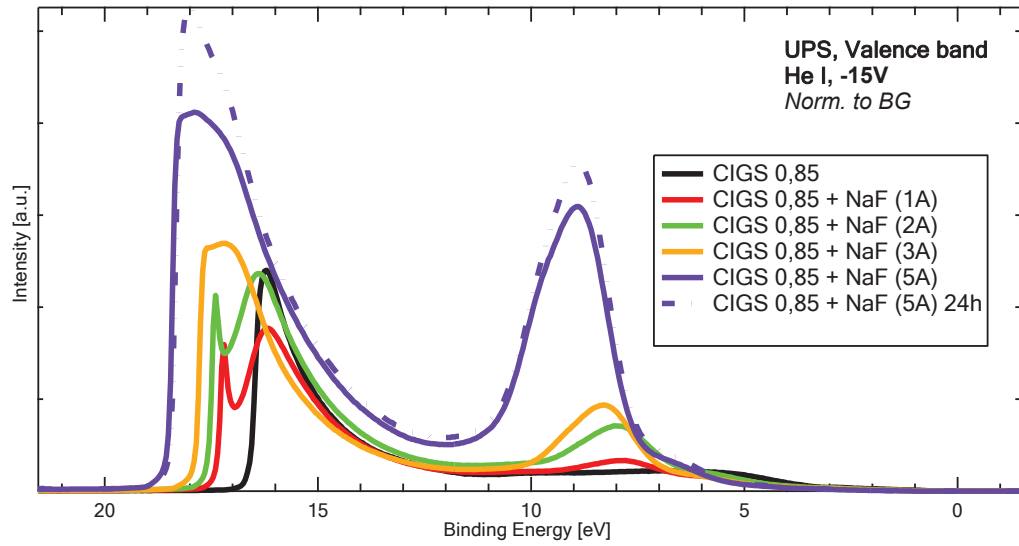


Şekil 4.13. Valans bant için XPS spektrumu



Şekil 4.14. Au 4f için XPS spektrumu

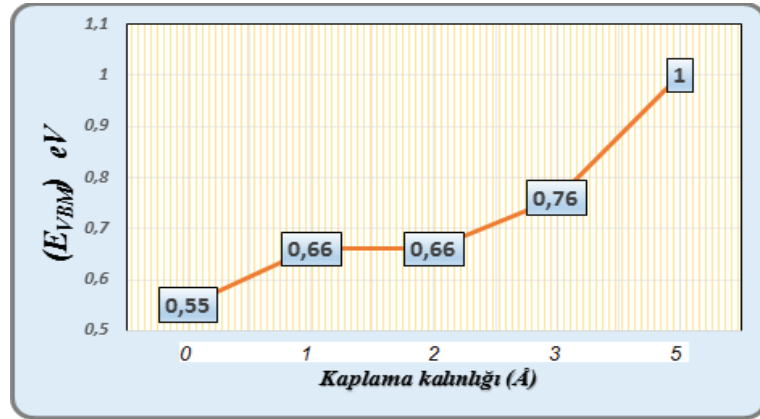
4.2. UPS Sonuçları



Şekil 4.15. Valans bant için UPS spektrumu

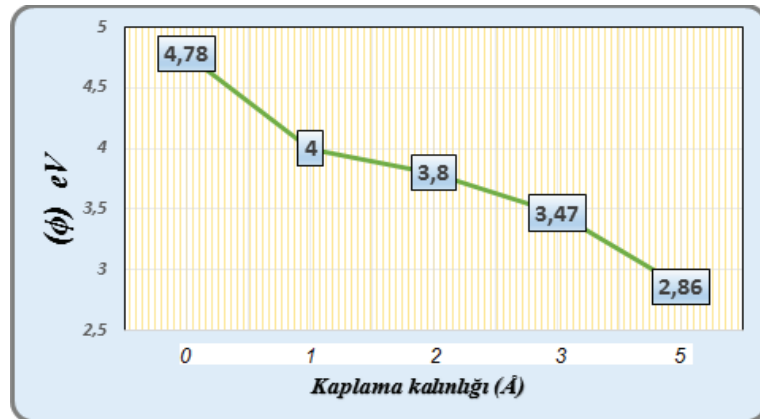
NaF biriktirme neticesinde, E_{VBM} (valans bant köşesi ve Fermi seviyesi arasındaki fark) ve iş fonksiyonu ϕ , kaplama kalınlığının bir fonksiyonu olarak UPS ölçümlerinden elde edilmiştir.

Şekil 4.16.'te görüldüğü gibi, valans bant maksimum (E_{VBM}) sırasıyla, artan kaplama kalınlığına bağlı olarak 0.55 (biriktirme yok), 0.66 (0,1 ve 0,2 nm), 0.76 (0,3 nm), ve 1.00 eV (0,5 nm) şeklinde ölçülmüştür. Bu da, yüzeyin fakir (depleted surface) karakterini neredeyse tersine çevirmektedir.



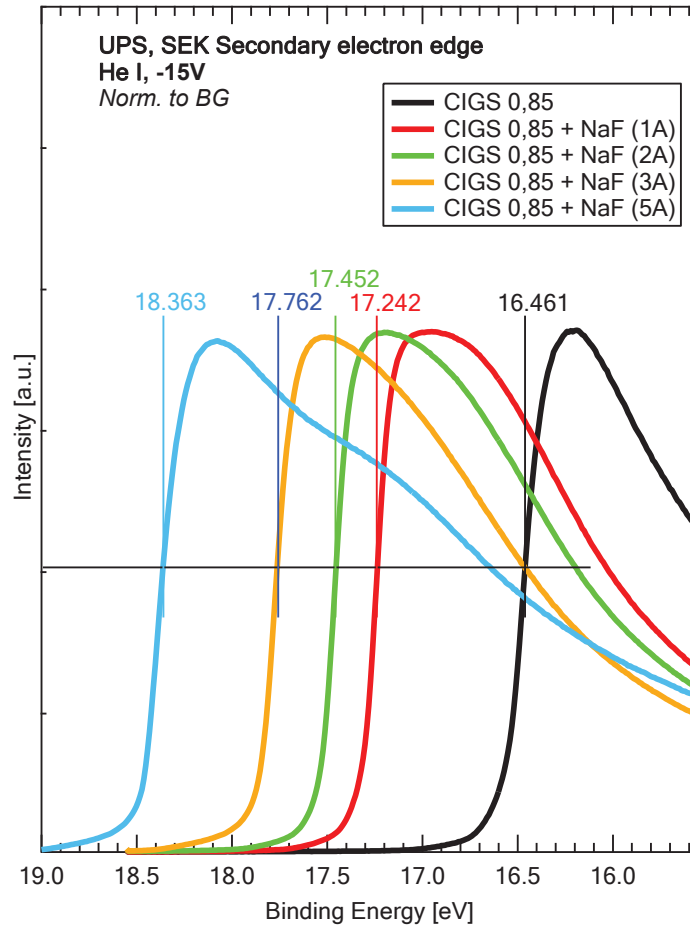
Şekil 4.16. Valans bant maksimum (E_{VBM}) / Kaplama kalınlığı (d) grafiği

Kıyas açısından, kütleli Na'un iş fonksiyonunun literatürde 2,7 eV olduğu tespit edildi [68]; Şekil 4.17.'de ise iş fonksiyonunun (work function/ ϕ), biriktirme kalınlığına bağlı olarak değişimi görülmektedir. İş fonksiyonu artan kaplama kalınlığıyla beraber, 4,78 eV'tan, 2,86 eV'ta düşmüştür ki bu durum literatürle de paraleldir [69].

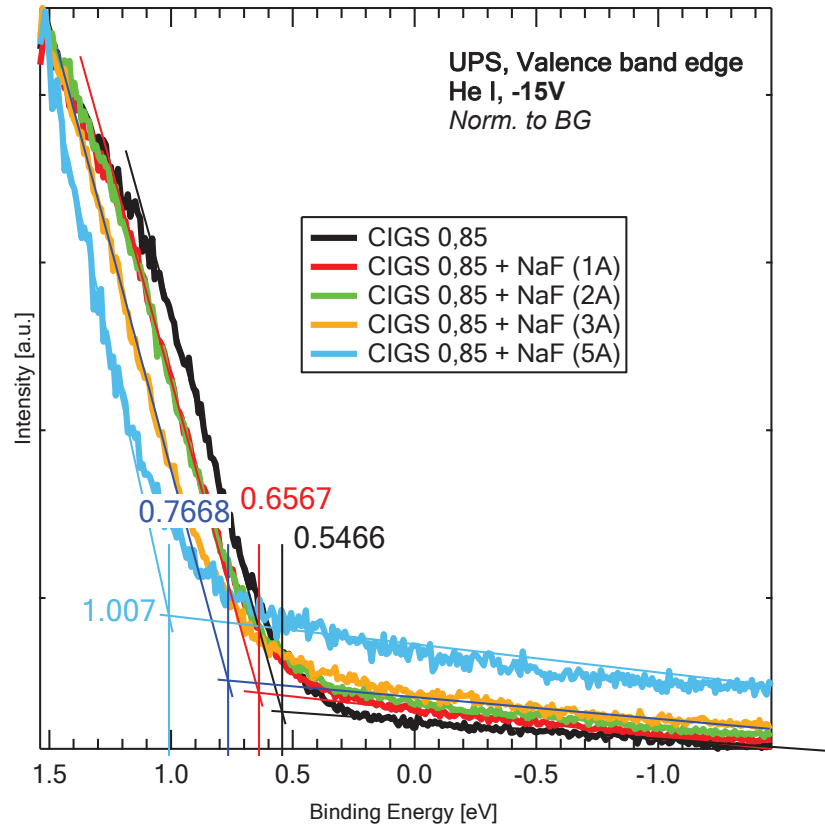


Şekil 4.17. İş fonksiyonu (ϕ) / Kaplama kalınlığı (d) grafiği

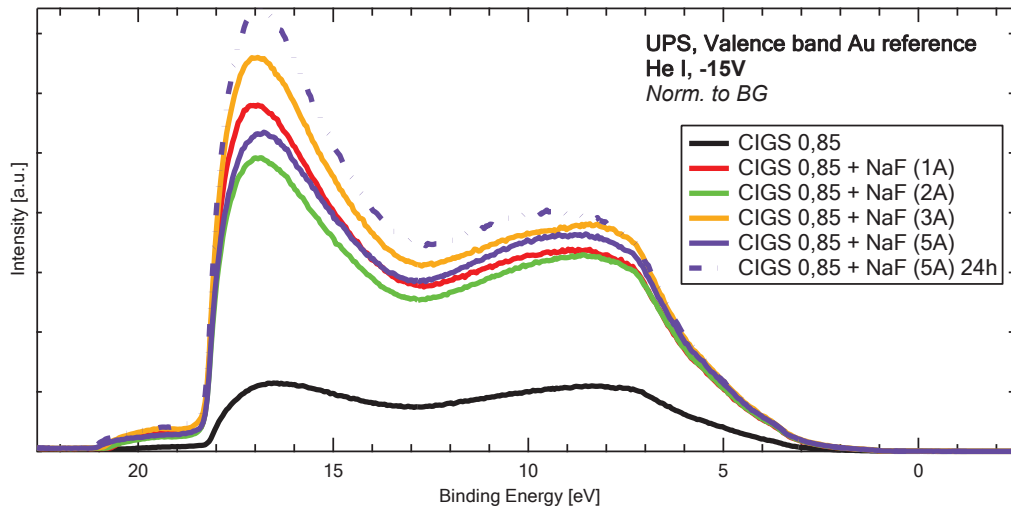
NaF biriktirme neticesinde, valans bant maksimum ve iş fonksiyonu değerleri, bant eğilmesi ile tutarlı bir hareket sergiliyorlar ama eğilmeyi bu ikisiyle açıklama imkanı yeterli görülüyor. E_{VBM} , 0,45 eV kadar bir azami genişleme gösterirken, bu değer ϕ için, 1,92 eV ile çok daha yüksek bir değer. İş fonksiyonunun değerini ayrıca düşüren bir yüzey dipolü oluşumu, bu durumun tek açıklaması olabilir. Bu da, depozisyonla oluşan yeni bir yüzey fazından ya da NaF'e bağlı farklı bir oluşumdan kaynaklanabilir.



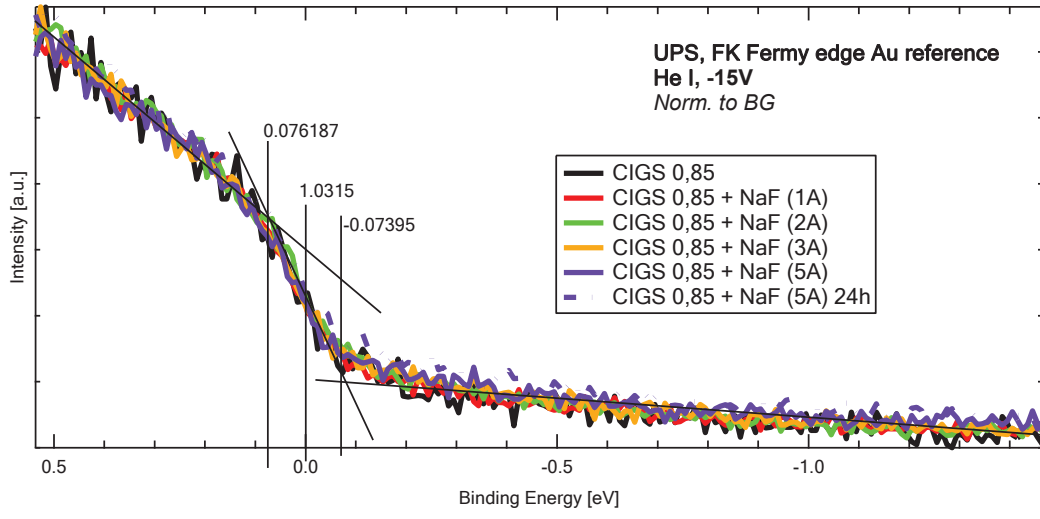
Şekil 4.18. İkincil elektron köşesi için UPS spektrumu



Şekil 4.19. Valans bant köşesi için UPS spektrumu



Şekil 4.20. Au referans (valans bant) spektrumu



Şekil 4.21. Au referans (Fermi edge spektrumu) için UPS spektrumu

BÖLÜM 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada, CIGSe yüzeylerin özellikleri NaF biriktirme öncesinde/sonrasında, fotoelektron spektroskopisi (XPS/UPS) metodlarıyla incelenmiştir. Bulunan sonuçlar, maddeler halinde şu şekilde özetlenebilir:

- Cu, In, Ga, Se spektrumlarının sönümlenme oranları kıyaslandığında, ve daha da mühimi, yapılan kuantitatif analizler neticesinde görülmüştür ki, NaF depozisyonu, Lambert-Beer denkleminde uygun bir surette gerçekleşmemekte, homojen ve tek katmanlı bir birikmeden ziyade yeni fazların oluştuğu bir kaplama meydana gelmektedir. Bununla beraber, Cu ve Ga elementlerinin, NaF depozisyonu ile beraber yüzey kompozisyonunda azalmaya ve neticede, bu elementlerce fakirleşen bir yüzey kompozisyonunun oluşmaya başladığı tespit edilmiştir.
- NaF kaplama neticesinde, bütün elementlerin XPS spektrumlarında bağ enerjisi değerleri, nihai olarak 0,5 nm NaF kaplama kalınlığı için, yaklaşık 0,5 eV'luk bir pozitif bant kayması yapmaktadır.
- 5 Å'lük NaF depozisyonu neticesinde, E_{VBM} , 0,45 eV'luk bir artış gösterirken, iş fonksiyonu değeri ise 1,92 eV kadar azalmıştır; ikisinin de bu hareketi tespit edilmiş olan bant kayması ile tutarlıdır, lakin aradaki bu değer farkı ancak, iş fonksiyonu değerini daha da düşüren fazladan oluşmuş bir yüzey dipolü ile izah edilebilir. Bu da yeni bir yüzey fazı, yahut da NaF'e bağlı farklı bir oluşuma dayandırılabilir.

- Na elementi için elde edilen XPS spektrumunda, 1072,8 eV bağlanma enerjisi ölçülmüş ve bağ yapısının iyonik ve metalik karakterleri beraber gösterdiği anlaşılmıştır.
- UPS ölçümleri neticesinde, valans bant maksimum değerinin 0,55 eV'tan 1 eV'a yükseldiği, iş fonksiyonunun ise, 4,78 eV'tan, 2,86 eV'a düştüğü tespit edilmiştir. Bu şekilde iş fonksiyonu, kütleli Na'un 2,7 eV olan iş fonksiyonu değerine yaklaşmıştır. Bu değerden daha büyük bir seviyede kalmış olması, yüzeyde sadece Na atomlarından müteşekkil bir yapı değil, Na'un hem metalik hem de iyonik karakterde bağ yapmasına imkan veren bir bileşik yapısının oluştuğunu göstermektedir.
- Vakum şartlarını muhafaza ederek, her bir kaplamadan sonra sistem içerisinde bekletilen numunelerin yüzey kompozisyonunda ve kimyasal özelliklerinde, herhangi bir dış etki söz konusu olmadığında, sadece bekleme süresine (24 saat) bağlı olarak yüzey özelliklerinde oluşabilecek herhangi bir değişiklik gözlemlenmemiştir.

Daha derin/ileri muhtemel araştırma konuları için ise şöyle bir table çizmek mümkündür:

- Yüzeyde oluşan fazların tam olarak tespiti yapılabilir ve daha yüksek enerjili X-ışını kaynakları kullanılarak malzemenin daha derin yüzeylerinde nasıl bir elemental kompozisyon oluştuğu sitokiyometrik olarak incelenebilir.
- Yüzeyde metalik Na deposiyonu yapılarak, NaF biriktirmeye bağlı olarak yüzeyde meydana gelen değişiklikler ile Na metalinin yapacağı etkiler kıyaslanabilir.
- KF gibi başka alkali metallerin deposiyonu neticesinde yüzey özelliklerinde meydana gelecek değişimler, aynı şekilde NaF biriktirmenin yüzeyde sebep olacağı değişiklikler ile kıyaslanabilir.

- SEM, TEM ve AFM yöntemleri gibi tekniklerle yüzeyin morfolojik özellikleri tespit edilerek, NaF/Na ve KF/K depozisyonu neticesinde bu özelliklerin nasıl ve ne yönde değiştiği incelenebilir.

KAYNAKLAR

- [1] Chapin, D., M., Fuller, C., Pearson, G. 1954. A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power. *J Appl. Phys.*, 25: 676-677.
- [2] Reynolds, D., Leies, G., Antes, L., Marburger, R. 1954. Photovoltaic effect in cadmium sulfide. *Phys. Rev.*, 96: 533–534.
- [3] Green, M., A., Emery, K., Hishikawa, Y., Warta, W., Dunlop, E. D. 2015. Solar Cell Efficiency Tables (Version 46). *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, 23 (7): 805–812.
- [4] Shay, J., L., Wagner, S., Kasper, H., M. 1975. Efficient CuInSe₂/CdS Solar Cells. *Appl. Phys. Lett.*, 27 (2): 89–90.
- [5] <http://www.solar-frontier.com/eng/news/2015/C051171.html>, Erişim Tarihi: 07/07/2017.
- [6] Han, J., Ouyangb, L., Zhuangb, Liao, C., Liu, J., Zhao, M., Cha, L., Besland, M. 2014. Raman and XPS studies of CIGS/Mo interface under various annealing temperature, *Materials Letters.*, 136: 278-281.
- [7] J., Liu, D., M., Zhuang, M., J., Cao, X., L., Li, M., Xie, D.,W., Xu. 2014 Cu(In,Ga)Se₂ based solar cells prepared from Se-containing precursors. *Vacuum* 102: 26-30.
- [8] B., Peace, J., Claypoole, N., Sun, D., Dwyer, M., Eisaman, P., Haldar, and H., Efstathiadis. 2016. Characterization of Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS) films with varying gallium ratios for thin-film photovoltaic (PV) devices. *Journal of Alloys and Compounds.*, 657: 873-877.
- [9] P., Jackson, D., Hariskos, R., Wuerz, O., Kiowski, A., Bauer, T., M., Friedlmeier, M., Powalla. 2015. Properties of Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with new record efficiencies up to 21.7%. *physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters.*, 9: 28-31.

- [10] J., Hedstrom, H., Ohlsen, M., Bodegard, A., Kylner, L., Stolt, D., Hariskos, M., Ruckh, and H., W., Schock. 1993. ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells with improved performance. Conference record of the 23rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference., pp: 364–371
- [11] Nakada T., Iga D., Ohbo H., Kunioka, A. 1997. Effects of sodium on Cu(In,Ga)Se₂-based thin films and solar cells. *Jpn. J. Appl.Phys.*, 36: 732-737.
- [12] D., Braunger, D., Hariskos, G., Bilger, U., Rau, S., Schock,W.2000. Influence of sodium on the growth of polycrystalline Cu(InGa)Se₂ thin films. *Thin Solid Films*, 361–362 pp: 161-166.
- [13] D., Rudmann. 2004. Effects of sodium on growth and properties of Cu(In, Ga)Se₂ thin films and solar cells. Eidgenössische Technische Hochschule, ETH Zürich, Doktora Tezi.
- [14] P., T., Erslev, J., W., Lee, W., N., Shafarman, J., D., Cohen. 2009. The influence of Na on metastable defect kinetics in CIGS materials. *Thin Solid Films.*, pp: 2277–2281.
- [15] M., A., Contreras, B., Egaas, P., Dippo, J., Webb, J., Granata, K., Ramanathan, S., Asher, A., Swartzlander, R., Noufi. d. Conference record of the 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference., pp: 359–362.
- [16] D., Rudmann, A.,F., Cunha, M., Kaelin, F., Kurdesau, H., Zogg, A.,N., Tiwari, G., Bilger. 2004. Efficiency enhancement of Cu(In,Ga)Se₂ solar cells due to post-deposition Na incorporation *Appl. Phys. Lett.*, 84 (7): 1129.
- [17] Laemmle A., Wuerz R., Powalla M. 2013. Efficiency enhancement of Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells by a post-deposition treatment with potassium fluoride. *Phys. Status Solidi RRL*. 7: 631–634.
- [18] Chirilă, A., Reinhard, P., Pianezzi, F., Bloesch, P., Uhl, A., R., Fella, C., Kranz, L., Keller, D., Gretener, C., Hagendorfer, H., Jaeger, D., Erni, R., Nishiwaki, S., Buecheler, S., Tiwari, A., N. 2013. Potassium-induced surface modification of Cu(In,Ga)Se₂ thin films for high-efficiency solar cells. *Nat. Mater.*, 12(12): 1107-11.
- [19] M., D., Archer. 2001. The past and present. Clean electricity from photovoltaics. London: Imperial College Press., pp: 1–32.
- [20] H.,-J., Lewerenz, H., Jungblut. 1995. Photovoltaik: Grundlagen und Anwendungen. Berlin, Heidelberg:Springer-Verlag.
- [21] F., Kessler, D., Rudmann. 2004. Technological Aspects of Flexible CIGS Solar Cells and Modules. *Sol. Energy.*, 77(6): 685–695.

- [22] Heinemann, M., D. 2016. CIGSe Superstrate Solar Cells: Growth and Characterization of CIGSe Thin Films on Transparent Conductive Oxides. Berlin Teknik Üniversitesi, Elektroteknik ve İnfomatik Fakültesi, Doktora Tezi.
- [23] https://www.helmholtz-berlin.de/index_de.html, Erişim Tarihi: 06/07/2017
- [24] Contreras, M., A., T., John, G., Andrew ; T., Andrew, R., Kannan, A., Sally, F., Amy, K., James, W., L., S., John. 1994. High efficiency Cu(In,Ga)Se₂ based solar cells: processing of novel absorber structures. Photovoltaic Energy Conversion, Conference Record of the Twenty Fourth. IEEE Photovoltaic Specialists Conference:68-75.
- [25] R., Wuerz, A., Eicke, F., Kessler, S., Paetel, S., Efimenko, C., Schlegel 2012. CIGS thin-film solar cells and modules on enamelled steel substrates. Sol. Energy Mater. Sol. Cells., 100: 132–137.
- [26] A., Chirilă, S., Buecheler, F., Pianezzi, P., Bloesch, C., Gretener, A., R., Uhl, C., Fella, L., Kranz, J., Perrenoud, S., Seyrling, R., Verma, S., Nishiwaki, Y., E., Romanyuk, G., Bilger, A., N., Tiwari. 2011. Highly efficient Cu(In,Ga)Se₂ solar cells grown on flexible polymer films. Nat. Mater., 10(11): 857–861.
- [27] M., A., Green, K., Emery, Y., Hishikawa, W., Warta, E., D., Dunlop. 2015. Solar cell efficiency tables (Version 45). Prog. Photovolt. Res. Appl., 23(1):1–9.
- [28] S., Niki, M., Contreras, I., Repins, M., Powalla, K., Kushiya, S., Ishizuka, K., Matsubara. 2010. CIGS Absorbers and Processes. Prog. Photovolt. Res. Appl., 18: 453–466.
- [29] J. H. Scofield, A. Duda, D. Albin, B. L. Ballard, and P. K. Predecki. 1995. Sputtered Mo back contact for CIS-based polycrystalline thin-film solar cells. Thin Solid Films., 260: 26–31.
- [30] N., Kohara, S., Nishiwaki, Y., Hashimoto, T., Negami, T., Wada. 2001. Electrical properties of the Cu(In,Ga)Se₂/ MoSe₂/Mo structure. Sol. Energy Mater. Sol. Cells., 67(1–4): 209–215.
- [31] J.,-H., Yoon, J.,-H., Kim, W., M., Kim, J.,-K., Park, Y.,-J., Baik, T.,-Y., Seong, J., Jeong. 2014. Electrical properties of CIGS/Mo junctions as a function of MoSe₂ orientation and Na doping. Prog. Photovolt. Res. Appl., 22(1): 90–96.

- [32] R., Caballero, M., Nichterwitz, A., Steigert, A., Eicke, I., Lauermann, H., W., Schock, C., A., Kaufmann. 2014. Impact of Na on MoSe₂ formation at the CIGSe/Mo interface in thin-film solar cells on polyimide foil at low process temperatures. *Acta Mater.*, 63: 54–62.
- [33] N., Naghavi, D., Abou-Ras, N., Allsop, N., Barreau, S., Bücheler, A., Ennaoui, C., Fischer, C., Guillen, D., Hariskos, J., Herrero, R., Klenk, K., Kushiya, D., Lincot, R., Menner, T., Nakada, C., Platzer-Björkman, S., Spiering, A., Tiwari, T., Törndahl. 2010. Buffer layers and transparent conducting oxides for chalcopyrite Cu(In,Ga)(S,Se)₂ based thin film photovoltaics: present status and current developments. *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, 18(6): 411–433.
- [34] Abou-Ras, D., Kistorz, G., Romeo, A., Rudmann, D., Tiwari, N. 2005. Structural and chemical investigations of CBD-and PVD-CdS buffer layers and interfaces in Cu (In, Ga)Se₂-based thin film solar cells. *Thin Solid Films.*, 480: 118-123.
- [35] M., Takashi, M., Takuya, T., Hideyuki, H., Yoshihiro, N., Takayuki, H., Yasuhiro, U., Takeshi, K., Masatoshi. 2001. Theoretical analysis of the effect of conduction band offset of window/CIS layers on performance of CIS solar cells using device simulation. *Solar Energy Materials and solar Cells.*, 67(1): 83-88.
- [36] Ishizuka, S., Sakurai, K., Yamada, A., Matsubara, K., Fons, P., Iwata, K., Nakamura, S., Kimura, Y., Baba, T., Nakanishi, H., 2005. 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. *Solar energy materials and solar cells.*, 87(1): 541-548
- [37] W., Wang, S., Han, S., Sung, D., Kim, C., Chang. 2012. 8.01% CuInGaSe₂ solar cells fabricated by air-stable low-cost inks. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14(31): 11154–11159.
- [38] D., Lincot, J., F., Guillemoles, S., Taunier, D., Guimard, J., Sicx-Kurdi, A., Chaumont, O., Roussel, O., Ramdani, C., Hubert, J., P., Fauvarque, N., Bodereau, L., Parissi, P., Panheleux, P., Fanouillere, N., Naghavi, P., P., Grand, M., Benfarah, P., Mogensen, O., Kerrec. 2004. Chalcopyrite thin film solar cells by electrodeposition. *Sol. Energy.*, 77(6): 725–737.
- [39] V., S., Saji, I.,-H., Choi, C.,-W., Lee. 2011. Progress in electrodeposited absorber layer for CuIn(1-x)Ga_xSe₂ (CIGS) solar cells. *Sol. Energy.*, 85(11): 2666–2678.
- [40] K., Kushiya 2014. CIS-based thin-film PV technology in solar frontier K.K.. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.*, 122: 309–313.

- [41] J., Hedström, H., Ohlsen, M., Bodegård, A., Kylner, L., Stolt. 1993. ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se₂ thin film Solar cells with improved performance. 23 rd. IEEE Photovoltaic Specialists Conference., 364–371.
- [42] M., A., Contreras, B., Egaas, P., Dippo, J., Webb, J., Granata, K., Ramanathan, S., Asher, A., Swartzlander, R., Noufi. 1997. On the role of Na and Modifications to Cu(In,Ga)Se₂ absorber materials using Thin-MF (M=Na, K, Cs) precursor layers. IEEE 26th Photovoltaic Specialists Conference., 359–362.
- [43] T., Nakada, D., I.,H., Ohbo, A., Kunioka. 1997. Effects of sodium on Cu(In,Ga)Se₂-based thin film and solar cells. Jpn. J. Appl. Phys., 36:732–737.
- [44] U., Rau, M., Schmitt, F., Engelhardt, O., Seifert, W., Parisi, J., Riedl, Rimmasch, F., Karg. 1998. Impact of Na and S Incorporation on the Electronic Transport Mechanisms of Cu(In,Ga)Se₂ Solar Cells. Solid State Commun.,107(2): 59–63.
- [45] D., J., Schroeder, A., A., Rockett. 1997. Electronic effects of sodium in epitaxial CuIn_{1-x}GaxSe₂. J. Appl. Phys., 82: 4982.
- [46] V., Izquierdo-Roca, R., Caballero, X., Fontané, C., A., Kaufmann, J., Álvarez-García, L., Calvo-Barrio, E., Saucedo, A., Pérez-Rodríguez, J., R., Morante, H., W., Schock. 2011. Raman scattering analysis of Cu-poor Cu(In,Ga)Se₂ cells fabricated on poly-imide substrates: effect of Na content on microstructure and phase structure. Thin Solid Films., 519: 7300–7303.
- [47] R., Caballero, C., A., Kaufmann, V., Efimova,T., Rissom, V., Hoffmann, H., W., Schock. 2013. Investigation of Cu(In,Ga)Se₂ thin-film formation during the multi-stage co-evaporation process. Prog. Photovolt. Res. Appl., 21(1): 30–46.
- [48] C., Heske, R., Fink, E., Umbach, W., Riedl, F., Karg, Na-induced effects on the electronic structure and composition of Cu(In,Ga)Se₂ thin-film surfaces. Appl. Phys. Lett., 68(24).
- [49] O., Cojocar-Mirédina, P., Choi, R., Wuerz, D., Raabe. 2011. Atomic-scale distribution of impurities in CuInSe₂-based thin-film solar cells. Ultramicroscopy., 111(6):552–556.
- [50] P., M., P., Salomé, H., Rodriguez-Alvarez,S., Sadewasser. 2015. Incorporation of alkali metals in chalcogenide solar cells. Solar Energy Materials & Solar Cells., 143: 9–20.
- [51] <http://researchpark.spbu.ru/en/surface-eng>, Erişim Tarihi: 23/07/2017.

- [52] B., Umsur, W., Calvet, A., Steigert, I., Lauermann, M., Gorgoi, K., Prietzel, D., Greiner, C., A., Kaufmann, T., Unolda, M., Ch., Lux-Steiner. 2016. Investigation of the potassium fluoride post deposition treatment on the CIGSe/CdS interface using hard X-ray photoemission spectroscopy – a comparative study. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18: 14129-14138.
- [53] H., Hubert, H., Jenett. 2002. *Surface and Thin Film Analysis: Principles, Instrumentation, Applications. Ultraviolet Electron Spectroscopy* Wiley VCH Verlag GmbH 32.
- [54] <https://www.zsw-bw.de/forschung/pghotovoltaik/themen/dennschichsolarzellen-und-nodule.html>, Erişim Tarihi: 23/07/2017
- [55] Siegbahn, K., 1982. *Electron-Spectroscopy for Atoms, Molecules, and Condensed Matter. Science.*, 217(4555): 111-121.
- [56] Moulder, J., F., Stickle, W., F., Sobol, P., E., 1992. *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy.* Minnesota: Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corp.
- [57] Briggs, D., Seah, M., P. 1996. *Practical Surface Analysis by Auger and Photoelectron Spectroscopy.* (2nd ed.). Chichester: Wiley.
- [58] Hüfner, S. 2003. *Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications.* (3rd ed.). Heidelberg: Springer Verlag.
- [59] Watts, J., F., Wolstenholme, J., Wiley, J. 2003. *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES.* Chichester: Wiley Online Library.
- [60] Sezen, H. 2008. *Investigation on Electrical Charging/Discharging Properties of Thin PS/PMMA Polymeric Films by Dynamic X-Ray Photoelectron Spectroscopy.* Bilkent Üniversitesi, Ankara, Yüksek Lisans Tezi.
- [61] S., Hikmet. 2011. *Photo-Dynamic XPS For Investigating Photo Induced Voltage Changes In Semiconducting Materials.* Bilkent Üniversitesi, Kimya Departmanı, Doktora Tezi.
- [62] <http://ssrl.slac.stanford.edu/nilssongroup/corelevel.html>, Erişim Tarihi: 05/08/2017.
- [63] C., A., Kaufmann, T., Unold, D., Abou-Ras, J., Bundesmann, A., Neisser, R., Klenk, R., Scheer, K., Sakurai, H.,-W., Schock. 2007. Investigation of coevaporated Cu(In,Ga)Se₂ thin films in highly efficient solar cells. *Thin Solid Films.*, 515: 6217-6221.
- [64] Kaufmann, C., A., Neisser, A., Klenk, R., Scheer, R., 2005. Transfer of Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells to flexible. *Thin Solid Films.*, 480–481: 515–519.

- [65] <http://www.helmholtz-berlin.de/>, Erişim Tarihi: 07/08/2017.
- [66] <http://www.scientaomicron.com/en/products/htezhts-/instrument-concept>, Erişim Tarihi: 07/08/2017.
- [67] B., Umsur. 2017. Surface Engineering of Cu(In,Ga)Se₂ by KF and CdS – a Study by High-Energy Photoemission Spectroscopy. Freie Universitat Berlin, Fizik Bölümü, Doktora Tezi.
- [68] R., J., Whitefield, J., J., Brady. 1971. New value for work function of sodium and the observation of surfaceplasmon effects. *Phys. Rev. Lett.*, 26(7): 380–383.
- [69] Heske, C., Richter, G., Chen, Z., Fink, R., Umbach, E., Riedl, W, Karg, F. 1997. Influence of Na and H₂O on the surface properties of Cu(In,Ga)Se₂ thin films *Journal of Applied Physics.*, 82: 2411-2420.
- [70] E., Handick, P., Reinhard, J.-H. Alsmeier, L., Köhler, F., Pianezzi, S., Krause, M., Gorgoi, E., Ikenaga, N., Koch, R., G., Wilks, S., Buecheler, A., N., Tiwari, M., Bär. 2015. Potassium Postdeposition Treatment-Induced Band Gap Widening at Cu(In,Ga)Se₂ Surfaces – Reason for Performance Leap?. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7(49): 27414–27420.
- [71] E., Handick, P., Reinhard, R., G., Wilks, F., Pianezzi, D., Kreikemeyer-Lorenzo, L., Weinhardt, M., Blum, W., Yang, M., Gorgoi, E., Ikenaga, D., Gerlach, S., Ueda, Y., Amashita, T., Chikyow, C., Heske, S., Buecheler, A., N., Tiwari, M., Bär. 2017. Formation of a K—In—Se Surface Species by NaF/KF Postdeposition Treatment of Cu(In,Ga)Se₂ Thin-Film Solar Cell Absorbers. *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, 9 (4):3581–3589.

ÖZGEÇMİŞ

Ali Vâlâ MIZRAK, 1988 senesinde Şanlıurfa'da dünyaya geldi. İlk, orta ve lise eğitimini İstanbul'da tamamladı. 2006 yılında Cağaloğlu Anadolu Lisesi'nden mezun oldu ve aynı sene Gebze Teknik Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü'nde lisans eğitimine başladı. Buradaki eğitiminin akabinde, Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaya ve yüksek lisans eğitimine başladı.