

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

128704

METAL-CuInSe₂ EKLEMLERİN ELEKTRİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Murat ÇALIŞKAN

F.B.E. Fizik Anabilim Dalında
Hazırlanan

YÜKSEK LİSANS TEZİ

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI

T. CAFER

128704

Tez Danışmanı : Prof.Dr. Tayyar CAFEROV

Prof. Dr. Emel GİNGİ
E. GİNGİ

İSTANBUL, 2002

Prof. Dr. Fatma Tepehan
T. Tepehan

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ŞEKİL LİSTESİ	iv
ÇİZELGE LİSTESİ.....	vi
ÖNSÖZ.....	vii
ÖZET	viii
ABSTRACT	ix
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1 Giriş	1
1.2 Metal -Yarıiletken Kontaklar	1
1.3 Schottky Diyotları	2
1.4 Omik Kontaklar.....	8
1.5 CIS Bileşiğinin Kristal Yapısı ve Fiziksel Özellikleri	13
1.6 CIS İnce Filmlerin Üretim Yöntemleri	16
1.6.1 Tek Kaynaktan Buharlaştırma.....	16
1.6.2 Aniden (Flash) Buharlaştırma	17
1.6.3 Çok Kaynaktan Aynı Anda Buharlaştırma.....	18
1.6.4 Lazerle Buharlaştırma	19
1.6.5 Sıvı Fazdan Çökeltme Yöntemi	20
1.6.6 Selenleştirme Yöntemi	20
1.7 Cu(InGa)Se ₂ (CIGS) Güneş Pillerinin Fotovoltaik Karakteristikleri.....	21
1.8 Metal-Cu(InGa)Se ₂ Kontakların Karakteristikleri	22
1.9 CuInGaSe ₂ Filmlerde Difüzyon Olayları	23
1.9.1 Difüzyon Kuralları ve Difüzyon Mekanizmaları	23
1.9.2 CIS Yarıiletkenlerde Difüzyon.....	27
2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	28
2.1 CIS Filmlerin Büyütülmesi	28
2.1.1 Altlıkların Hazırlanması	28
2.1.2 CuInSe ₂ Filmlerin Üretimi	29
2.1.3 Selenleştirme Yöntemi	29
2.2 CIS Filmlerinin Kristali Yapılarının X-Işınları Kırınımı (XRD) yöntemiyle İncelenmesi.....	30
2.3 CIS Filmlerin İletkenlik Tipi Ölçümleri.....	32
2.4 Özdirenç ve Yük Taşıyıcılarının Konsantrasyon Ölçümleri	33
2.5 CIS İnce Filmlerde İletkenlik-Sıcaklık Ölçümleri	37
2.6 CIS Filmlerde Katkılarının Difüzyon Parametrelerinin Ölçülmesi.....	38
2.7 Metal – CIS Yapıların Hazırlanması	40
2.8 Akım-Gerilim Karakteristikleri Ölçümleri.....	40

3	BULGULAR ve TARTIŞMA	41
3.1	CIS Filmlerin Kristal Yapısı.....	41
3.2	CIS Örneklerinin Elektriksel Özellikleri.....	42
3.3	Metal-CIS Kontakların Akım-Gerilim Karakteristikleri.....	43
3.4	Molibdenin CuInSe ₂ İnce Filme Difüzyonu	45
3.5	Mo Difüzyonunun CIS Filmin Elektrik Özelliklerine Etkisi	47
4	SONUÇLAR	50
	KAYNAKLAR.....	51
	ÖZGEÇMİŞ	54

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1	Metal ve n-tipi yarıiletkenin bant diyagramlarının gösterimi.....	3
Şekil 1.2	Temastan önce metal ve n-tipi yarıiletkenin bant diyagramı ($\phi_m > \phi_s$)	4
Şekil 1.3	Temas halinde metal ve n-tipi yarıiletkenin bant diyagramı ($\phi_m > \phi_s$)	5
Şekil 1.4	Temastan önce metal ve p-tipi yarıiletkenin bant diyagramı ($\phi_m < \phi_s$)	7
Şekil 1.5	Temas halinde metal ve p-tipi yarıiletkenin bant diyagramı ($\phi_m < \phi_s$)	7
Şekil 1.6	Temastan önce metal ve n-tipi yarıiletkenin bant diyagramı ($\phi_s > \phi_m$)	8
Şekil 1.7	Temas halinde metal ve n-tipi yarıiletkenin bant diyagramı ($\phi_s > \phi_m$)	8
Şekil 1.8	Temastan önce metal ve p-tipi yarıiletkenin bant diyagramı ($\phi_m > \phi_n$)	9
Şekil 1.9	Temas halinde metal ve p-tipi yarıiletkenin bant diyagramı ($\phi_m > \phi_n$)	9
Şekil 1.10	Yaklaşık omik kontakların akım-gerilim karakteristikleri. a) Küçük doğrultuya sahip omik kontak. b) direnci gerilime bağlı olan omik kontak (Caferov 1998).....	11
Şekil 1.11	Elmas kristal yapısı.....	14
Şekil 1.12	Çinkosülfür kristal yapısı.....	14
Şekil 1.13	Kalkopirit yapının birim hücresi.....	15
Şekil 1.14	Tek kaynaktan buharlaştırma yönteminin şematik gösterimi	17
Şekil 1.15	Aniden buharlaştırma yöntemi ile çökeltme.....	18
Şekil 1.16	Üç kaynaktan aynı anda buharlaştırma.....	19
Şekil 1.17	Lazerle buharlaştırma	19
Şekil 1.18	(1) Boşluk, (2) arayer ve (3) tane sınırları mekanizmaları ile hareket eden atomların difüzyon katsayılarının sıcaklığa bağımlılığı (Caferov, 1988).....	25
Şekil 1.19	Atomların difüzyon mekanizmaları : (a) çift yerdeğiştirme, (b) halka yerdeğiştirme, (c) arayer, (d) vakansiyon ve (e) çinkonun GaAs'de dissosiyatif mekanizması (Caferov, 1988)	27
Şekil 2.1	Numune Isıtıcısı.....	28
Şekil 2.2	Selenyum ısıtıcısı.....	29
Şekil 2.3	Altık ve Selen ısıtıcısına uygulanan sıcaklık-zaman değişim grafiği.....	30
Şekil 2.4	Difraktometrenin diyagramı (Caferov,1998).....	32
Şekil 2.5	Termal EMK yöntemiyle a) n-tipi b) p-tipi yarıiletkenin iletkenlik tipini ölçme devresi (Caferov,1998)	33
Şekil 2.6	İki-problu yöntemle öz direnç ölçme devresi	33
Şekil 2.7	Kare CuInSe ₂ örnekte kontakların yerleşimi	34
Şekil 2.8	Wan der Pauw yöntemiyle öz direnç ölçümünde kullanılan devre	34
Şekil 2.9	Wan der Pauw yöntemi için düzeltme fonksiyonunun R_1/R_2 'ye göre değişimi	35
Şekil 2.10	Hall ölçümünde kullanılan düzenek	36
Şekil 2.11	Sıcaklık-Öz direnç ölçümü için hazırlanmış numune.....	37
Şekil 2.12	Akım-Gerilim karakteristiği ölçümü için hazırlanan numune.....	40
Şekil 2.13	Akım-gerilim karakteristiğinin ölçüm devresi	40

Şekil 3.1	CuInSe ₂ filminin x-ışını kırınım deseni.....	41
Şekil 3.2	Hacimsel CIS örneğinin öz direncinin sıcaklıkla değişimi	43
Şekil 3.3	Metal(Ni, Mo,In,Ag,In/Ga) – CIS kontaklarının I-V karakteristikleri.....	44
Şekil 3.4	Molibdenin, CuInSe ₂ ince film içindeki konsantrasyon eğrisi (T = 430°C,10dak.)	46
Şekil 3.5	Molibdenin CuInSe ₂ filmi içine difüzyon katsayısının sıcaklıkla değişimi	47
Şekil 3.6	(T=240°C’de) Molibdenin difüzyon ettiği, CuInSe ₂ filminin iletkenlik-tavlama zamanı eğrisi	48
Şekil 3.7	Molibden katkı yapılmış CuInSe ₂ filmin iletkenliğinin sıcaklığa bağlılığı.....	49

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 1.1	CuInGaSe ₂ , CuInSe ₂ , CuGaSe ₂ yarıiletkenlerinde kontak malzemesi olarak kullanılan alaşımlar.....	12
Çizelge 1.2	CuInSe ₂ yarıiletken kristalin fiziksel özellikleri	15
Çizelge 3.1	CuInSe ₂ ince filmin iletkenlik sıcaklık ölçümünden önceki elektriksel özellikleri	42
Çizelge 3.2	CIS hacimsel örneğin elektriksel özellikleri.....	42
Çizelge 3.3	Mo, Ni, Ag, In/Ga, In, AG(sıvı) metallerinin termodinamik iş fonksiyonları ile bu metallerin CIS filmi üzerindeki kontak öz dirençlerinin karşılaştırılması	44



ÖNSÖZ

Güneş pilleri yapımında kullanılan metal-CuInSe₂ eklemlerin özellikleri bu çalışmada incelemiştir. Tez çalışmamın her aşamasında beni yönlendiren, bilgisinden ve deneyiminden faydalandığım danışman hocam Sayın Prof.Dr. Tayyar CAFEROV'a, bana uygun çalışma ortamı sağlayan Sayın Dekanımız Prof. Dr. Durul ÖREN'e ve bölüm başkanımız Sayın Prof.Dr. Emel CINGİ'ya çok teşekkür ederim.

Tezin deneysel aşamasında tecrübelerinden ve bilgisinden faydalandığım Sayın Doç.Dr. Mehmet SADIGOV'a, deneysel çalışmalarında bana yardımcı olan Arş.Gör. Serkis YEŞİLKAYA'ya ve her zaman bana destek olan güvenen aileme en içten dileklerle teşekkür ederim.

Murat ÇALIŞKAN

Haziran, 2002

ÖZET

Güneş pili yapımında kullanılan metal-CuInSe₂ eklemlerin elektriksel özellikleri incelendi.

Polikristal olarak elde edilen p-CuInSe₂ yarıiletkeni tek kaynaktan buharlaştırma ve selenleştirme yöntemleriyle cam üzerine ($\approx 1\mu\text{m}$ kalınlıklı) ince film olarak kaplandı. Elde edilen ince filmlerin kristal yapıları XRD yöntemiyle incelendi. CIS tek kristallerinin çoğunun (112) düzlemine yönelmiş oldukları görüldü.

Hacimsel p-CuInSe₂ yarıiletkenin iletkenlik sıcaklık ölçümlerinden yasak enerji aralığı 1,03eV olarak bulundu.

İnce film p-CuInSe₂ yarıiletkenine Ag, Mo, Ni, In, In/Ga metalleriyle kontak yapılarak bu kontakların akım-gerilim karakteristikleri incelendi ve Ni metal kantağın omik karakteristiği ve düşük direnç özelliği gösterdiği anlaşıldı.

Molibdenin, p-CuInSe₂ ince filmi içine difüzyonu incelendi 430°C de 10dk. tavlama verilen CuInSe₂ filmine molibdenin difüzyon katsayısı $2,1 \times 10^{-12} \text{cm}^2/\text{s}$ olarak bulundu ve 240-520°C arasında difüzyon katsayıları ölçümleri sonucunda molibdenin 0.53eV'luk aktivasyon enerjisine sahip olduğu gözlemlendi. İletkenlik-tavlama zamanı ölçümlerinden 240°C için molibdenin CuInSe₂ filmi içine difüzyon katsayısı $1,3 \times 10^{-13} \text{cm}^2/\text{s}$ olarak ölçüldü.

p-tipi CuInSe₂ filme difüzyon ile katlı yapılmış Mo atomlarının, filmin iletkenliğini artırdığı gözlemlendi diğer taraftan Mo katkının CuInSe₂ filmlerde yeni bir ilave akseptör enerji düzeyi oluşturmadığı görüldü.

Anahtar Kelimeler : CuInSe₂, Omik Kontak, İnce Film, Molibden-CIS, Difüzyon, Metal-CIS

ABSTRACT

Electrical properties of metal-CuInSe₂ structures which are used as a solar cell material, were investigated.

Polycrystal CuInSe₂ semiconductors are evaporated on glass ($\cong 1\mu\text{m}$ thickness) by single source evaporation and selenization method. XRD measurements on CuInSe₂ film showed that mono crystals in film preferently oriented along (112) planes.

Band gap of CuInSe₂ semiconductor 1,03eV was measured by the method of conductivity-annealing temperature experiments on bulk CuInSe₂ crystal.

J-V characteristics of Ag, Mo, Ni, In, In/Ga metal contacts on same CuInSe₂ film were investigated and measurements showed that Ni metal contacts has ohmic character and lower resistivity than the other metals contacted.

Mo diffusion in CuInSe₂ film are investigated at annealing temperature 430°C and in the annealing time 10min. The Diffusion coefficient of Mo into CIS film. $2,1 \times 10^{-12} \text{cm}^2/\text{s}$ was measured at this temperature. In series measurements on diffusion coefficient of Mo into CuInSe₂ film at temperature range (240-520°C) showed that Mo has 0,53eV activation energy. On the other hand conductivity-annealing time measurements showed that (at 240°C) Mo diffusion coefficient in CuInSe₂ film was $1,3 \times 10^{-13} \text{cm}^2/\text{s}$

Molibden dope in CuInSe₂ film increased the conductivity of the film on the other hand there were no additional acceptor levels measured due to Mo dope.

Keywords : CuInSe₂, Ohmic Contact, Thin Film, Molybdenum-CIS, Diffusion, Metal-CIS

1. GENEL BİLGİLER

1.1 Giriş

Güneş pilleri enerji ihtiyacını karşılamak amacıyla diğer tükenen enerji kaynaklarına alternatif olarak kullanılan aletlerdir. Bu amaçla üretilen fotovoltaik (PV) güneş pilleri güneş ışınlarını (foton) doğrudan elektrik enerjisine çeviren yarıiletken yapılardır.

PV güneş pilleri fosil ve diğer enerji kaynaklarına göre çevre ile dost, uzun ömürlü, temiz enerji kaynağıdır. PV güneş pilleri günümüzde orta güçte elektrik ihtiyacı olan elektronik aletlerde kullanıldığı gibi yüksek güç gerektiren, elektriğin ulaştırılamadığı telefon santrallerinde, uydu sistemlerinde de yaygın olarak kullanılmaktadır.

Günümüzde üretilen güneş pillerinin verimi düşük olduğundan verimi arttırmak için çalışmalar yapılmaktadır. Cu(InGa)Se_2 (CIGS) yarıiletkeni PV güneş pili yapımında umut veren malzemedir. CIGS yarıiletkeni ile yapılan PV güneş pillerinin verimi %10 ile %16 arasında değişmektedir.

PV güneş pillerinin üretim ve kullanım aşamasında verimini etkileyen önemli faktörlerden biri de yarıiletkene yapılan metal omik kontağın kalitesidir. Güneş pilinde üretilen elektriğin kullanımı amacıyla dış devreye kayba uğramadan ulaşması için yapılan metal kontağın omik direncinin düşük olması ve aynı zamanda yarıiletken malzemenin elektrik özelliklerini değiştirmemesi gerekir.

Bu çalışmada CuInSe_2 (CIS) filmlerinin buharlaştırma ve selenleştirme yöntemleriyle hazırlanması, elde edilen filmlerin yapısal ve elektrik özelliklerinin araştırılması; metal-CIS kontaklarının akım-gerilim karakteristiklerinin incelenmesi ve CIS güneş pillerinde omik kontak olarak sık kullanılan molibden elementinin atomlarının CIS filmlerde difüzyonu ve bu difüzyonun CIS yapısının elektriksel özelliklerine etkisi incelenmiştir.

1.2 Metal -Yarıiletken Kontaklar

Metal ile yarıiletken temas ettirildiğinde, yarıiletkenin tipine ve metal ile yarıiletkenin termodinamik çıkış işlerinin büyüklüğüne bağlı olarak temas bölgesinde iki farklı durum oluşur.

a) Schottky diotları

b) Omik kontaklar

Elektronlar metalin ve yarıiletkenin içinde iyonlar tarafından coulomb etkileşmesine maruz kalmaktadırlar. Elektronların kristal içindeki potansiyel enerjileri daha küçüktür, çünkü elektronlar kristal örgünün pozitif iyonları tarafından çekilirler. Ancak termal hareketlerden dolayı bazı elektronlar $E_c + X_s$ (E_c , X_s sırası ile iletkenlik bandı ve yarıiletkenin elektron afinitesidir) enerjisinden daha büyük enerjiye sahiptirler ve kristali terk edebilirler. Yarıiletken için yüzeye dik olan elektron akısı (I_s), Maxwell-Boltzmann dağılımından hesaplanabilir.

$$I_s = \frac{m_n (k T)^2}{2\pi^2 \hbar^3} e^{-X_s / k T} \quad (1.1)$$

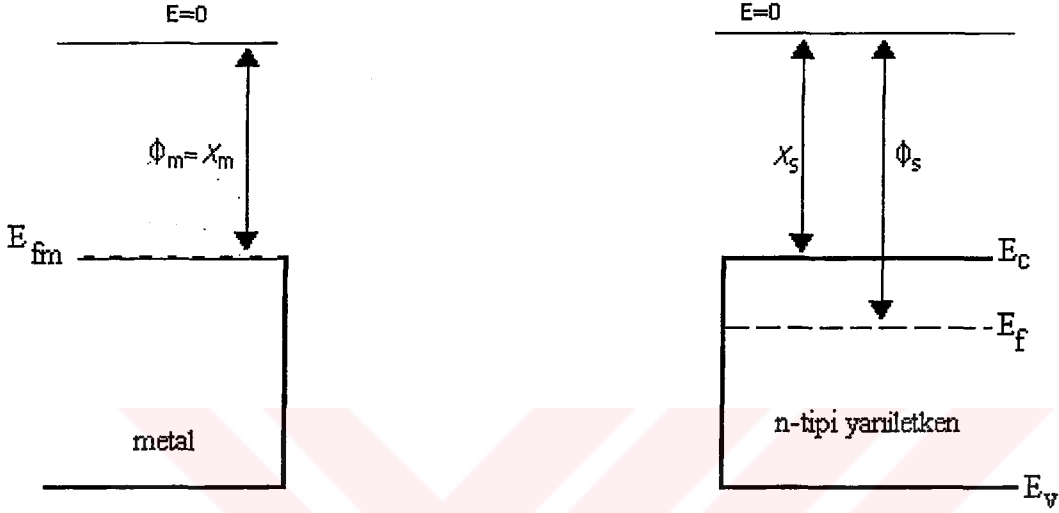
burada m_n elektronun etkin kütlesi ve T örgü sıcaklığıdır. Bu etki termoiyonik emisyon olarak adlandırılır. Çıkan elektronlar, kristal içindeki dengelenmemiş pozitif yük bırakırlar. Oluşan elektrik alan yüzeye yakın bölgede bant bükülmesine sebep olur. Oluşan bu pozitif yük aynı zamanda elektronları geri çeker ve böylece termodinamik denge oluşur. Metal için (I_m) (1.1) bağıntısı aşağıdaki gibidir

$$I_m = \frac{m_n (k T)^2}{2\pi^2 \hbar^3} e^{-X_m / k T} \quad (1.2)$$

Burada X_m metalin iş fonksiyonudur.

Metal-Yarıiletken kontakları anlayabilmek için çıkış işini tanımlamak gerekir. (Akpınar,1979) $T=0$ K'de en az enerji harcayarak metalden çıkarabileceğimiz bir elektronu ancak fermi seviyesinden belli bir enerji ile alabiliriz bu enerjiye *çıkış işi veya termodinamik çıkış işi* adı

verilir ve ϕ ile gösterilir. Çıkış işi daima fermi seviyesi ile vakum seviyesi arasındaki enerji farkına eşit olarak tanımlanır. Bu tanımlama bant yapılarına bakılmaksızın her çeşit yarıiletken içinde geçerli kabul edilmiştir. Fermi seviyesinin yeri sıcaklıkla değiştiği için buna *termodinamik çıkış işi* de denir. Yarıiletkenlerde Fermi enerjisi, genellikle yasak bant içersine düştüğü için bu enerjide cismin içinde elektron yoktur.



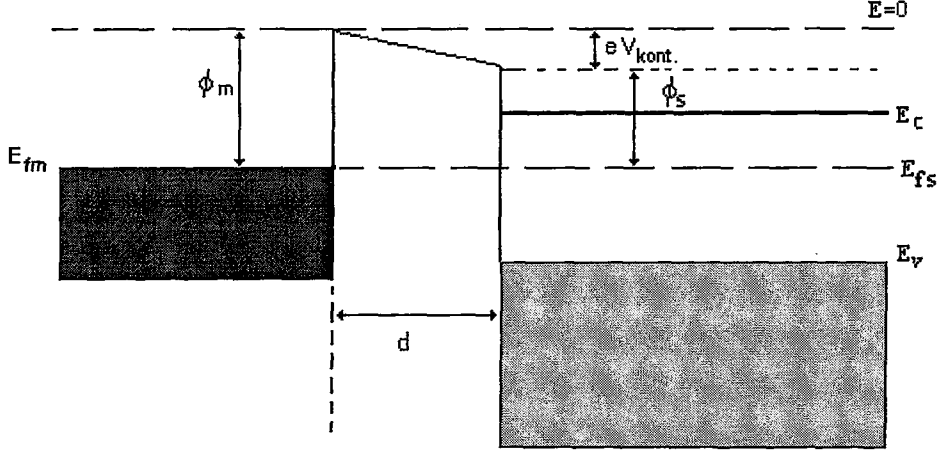
Şekil 1.1 Metal ve n-tipi yarıiletkenin bant diyagramlarının gösterimi

Burada X_m metalin çıkış işi, X_s ve ϕ_s yarıiletkenin afinitesi ve termodinamik çıkış işidir.

1.3 Schottky Diyotları

Temas halindeki yarıiletken ile metal sınır yüzeyinde termodinamik çıkış işlerine bağlı olarak bir elektrostatik potansiyel engeli oluşur, bu engele *Schottky engeli* denir. Bu engel ile yapılan diyotlara *Schottky diyodu* adı verilir..

Temasta olmayan metal ile yarıiletkeni inceleyelim. Yarıiletken n-tipi, ve birim hacminde (1cm^3) hepsi iyonlaşmış N_d sayıda donör atomu içersin ve metal ile yarıiletken arasında vakum olmak üzere, Metalin termodinamik iş fonksiyonunun yarıiletkenin termodinamik iş fonksiyonundan daha büyük olduğu ($\phi_m > \phi_n$) durumda metal ile n-tipi yarı iletkenin bant diyagramı Şekil 1.2 deki gibidir.



Şekil 1.2 Temastan önce metal ve n-tipi yarıiletkenin bant diyagramı ($\phi_m > \phi_s$)

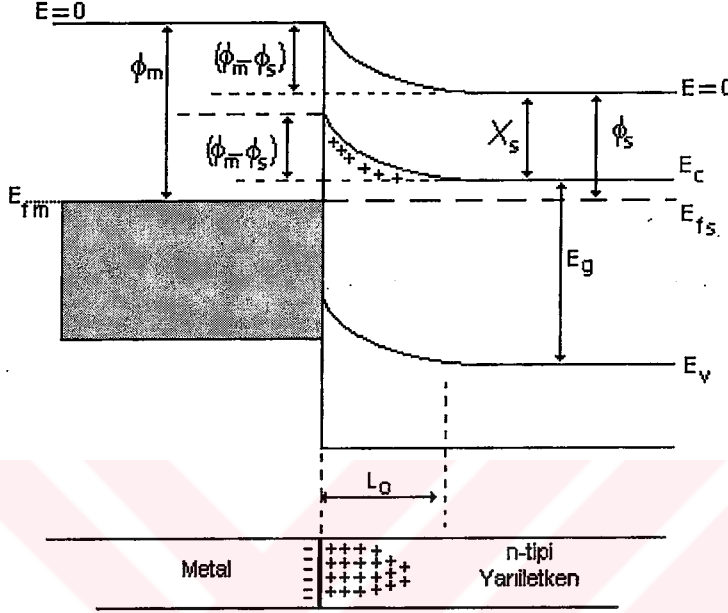
Burada E_c iletkenlik bandının tabanını, E_{fm} ve E_{fs} sırası ile metal ve yarıiletkenin fermi seviyelerini E_v yarıiletkenin valans bandının tavanını göstermektedir. Aralarındaki mesafe, elektron alışverişi yapabilecekleri uzaklığa getirildiğinde, metalin E_{fm} fermi enerji seviyesi yarıiletkenin E_{fs} fermi enerji seviyesinde küçük olduğundan yarıletkenden metale elektron akışı başlayacaktır. Bu yük akışı elektron dengesi sağlanana kadar ($E_{fm} = E_{fs}$ fermi seviyeleri dengeye ulaşır) devam eder. Fermi seviyelerinin dengeye ulaşması durumunda metal ile yarıiletken arasında $eV_{kont} = (\phi_m - \phi_s) > 0$ büyüklüğünde kontak potansiyeli meydana gelir.

Metal ile yarıiletken temas ettirildiğinde yarıiletkenin tipine ve metal ile yarıiletkenin çıkış işlerinin büyüklüğüne bağlı olarak elektronlar yarıletkenden metale doğru hareket ederler. Temas halindeki metal-n-tipi yarıiletken kontağın bant diyagramı Şekil 1.3’de verilmektedir.

Metal ile yarıiletken temasa getirildiğinde metalin çıkış işi yarıiletkenin çıkış işinden büyük olması nedeniyle ($\phi_m > \phi_s$) elektronlar yarıletkenden metale geçmektedirler. Bu geçişlerin sonucunda metalde fazla negatif yük, yarıiletkenin yüzey bölgesinde fazla pozitif yüklü iyonlardan oluşan bölge oluşmaktadır. Yarıiletkenin elektron kaybeden yüzey bölgesine fakirleşmiş bölge (arınma bölgesi) adı verilir. Yük taşıyıcıların yer değiştirmesi, metal-yarıiletken sisteminde elektro-kimyasal potansiyelin eşit olmasına kadar, yani Fermi seviyesinin sistemin kalınlığı boyunca sabit bir değere ulaşmasına kadar devam eder.

Metal ile n-tipi yarıiletken birbirlerine ne kadar yaklaştırılırlarsa, yarıletkenden metale geçen elektronların sayısı da kontak potansiyelini aynı ($\phi_K = \phi_m - \phi_s$) değerinde tutabilmek için aynı

oranda artar. Bu da ancak daha çok iç tabakadan elektron almakla mümkündür. Elektronu alınan katkı atomları (donör), şebeke içindeki yerlerini pozitif yüklü iyonlar halinde muhafaza edeceklerinden burada geniş bir *uzay yükü bölgesi* meydana getirirler. Bu bölge elektronlardan arındığı için arınma bölgesi veya (elektronların ilerlemesini engelleyen) engel tabakası adını alır.



Şekil 1.3 Temas halinde metal ve n-tipi yarıiletkenin bant diyagramı ($\phi_m > \phi_s$)

Şekil 1.3’de gösterildiği gibi, enerji bandında bir eğim oluşmaktadır. Bu eğimin büyüklüğünü, metalin ve yarıiletkenin çıkış işlerinin farkı belirler.

$$\phi_k = \phi_m - \phi_s \quad (1.3)$$

Burada ϕ_k kontak potansiyelidir. Elektron konsantrasyonu yarıiletkenin yüzey bölgesinden iç bölgelere doğru küçülmektedir. Yani bu bölgenin direnci iç bölgelere göre artmaktadır. Bu tür metal-n-tipi yarıiletken kontağı Schottky kontağı olarak adlandırılır.

Elektronlardan arınmış bölgenin (veya hacimsel yüklü bölgenin) kalınlığı

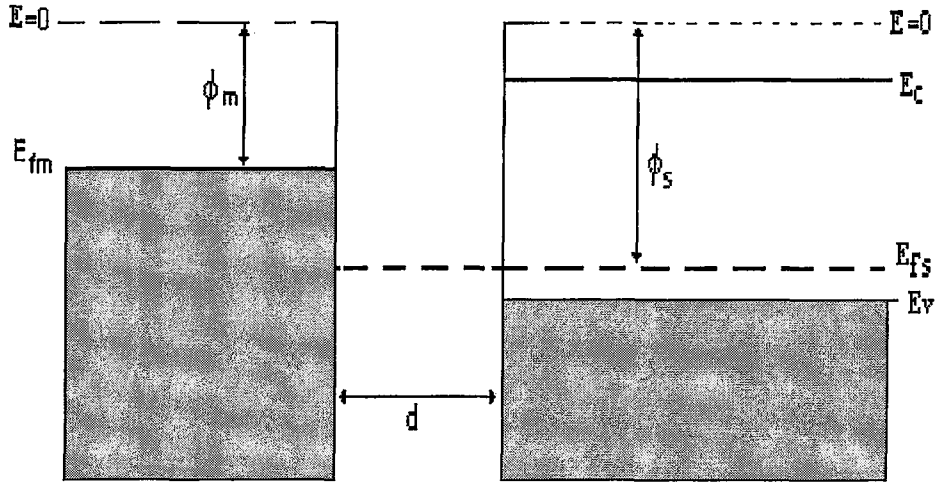
$$L_o = \sqrt{\frac{2\epsilon_o\epsilon\phi_K}{eN_d}} \quad (1.4)$$

olarak ifade edilebilir. Burada $\epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-14} \text{ Fcm}^{-1}$ elektrik sabiti, ϵ dielektrik katsayısı, e elektron yükü, N_d donörlerin konsantrasyonu ve ϕ_K kontak potansiyellerinin farkıdır.

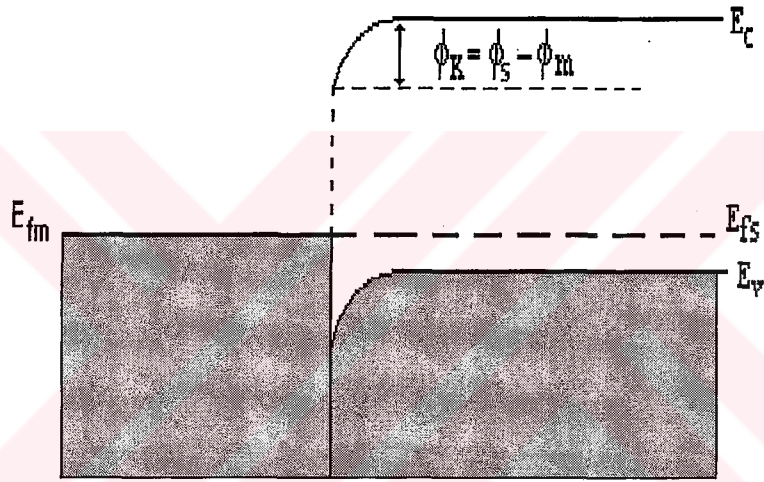
Yarıiletkenlerdeki enerji seviyeleri, elektrik alanı olmadığı durumda, ufki hatlar ile ifade edilmektedir, yani belirli bir enerji durumu için yarıiletkenin her bir noktasında elektronların enerjisi aynıdır. Kontak bölgesinde elektrik alanı olduğu durumda, alan tarafından elektrona kuvvet uygulanmaktadır. Bu kuvvet elektronu elektrik alanda itmektedir. Bu nedenle elektrik alanda elektron hareket ettiği zaman, onun potansiyel enerjisi artmaktadır. Elektronun potansiyel enerjisi en büyük değerlere, metal yarıiletken sınırında varır. Elektronun enerjisinin koordinatla değişimi, yarıiletkenin enerji bandının eğimine neden olmaktadır.

Şekil 1.3 ' de görüldüğü gibi, yarıiletkenin yüzey bölgesinde enerji bantları yukarı doğru bükülmektedir ve neticede yarıiletkenin kontak bölgesinde elektronlardan fakirleşmiş pozitif yüklü tabaka (donör iyonlarından oluşmuş) meydana gelmektedir. Metal ve yarıiletkendeki tabakaların yükleri birbirleriyle karşılıklı dengeleşmektedirler. Eğer arınma bölgesinin kalınlığı (L_0), elektronların serbest yol uzunluğundan (λ) daha büyükse ($L_0 \gg \lambda$), bu durumda bu bölgede elektron hareketleri "difüzyon" olayları ile belirlenmektedir. Diğer durumda ($L_0 \ll \lambda$) fakirleşmiş bölgenin kalınlığı serbest yol uzunluğundan küçükse yani bu bölgeyi elektronlar birbirleri ile çarpışmadan geçerlerse, bu durumda "diyot" olayları hesaba katılmaktadır.

Benzer şekilde, metalin termodinamik çıkış işi p-tipi yarıiletkenin termodinamik çıkış işinden daha küçük olduğu ($\phi_m < \phi_s$) durumda, elektronların metalden yarıiletkene daha kolay geçişleri neticesinde p-tipi yarıiletkenin kontak bölgesinde pozitif yüklü taşıyıcılarının konsantrasyonu azalır ve bu tabakada direnç büyür (Şekil 1.4 ve Şekil 1.5). Bu tür metal-p-tipi yarıiletkenin temas yüzeyinde engel tabakasının oluşması bu kontakların doğrultucu özelliklere sahip olmasına neden olur. Bu tür metal-p-tipi yarıiletken kontaklara da *Doğrultucu kontaklar*, *Schottky kontakları* yada *Schottky diodları* adı verilir.



Şekil 1.4 Temastan önce metal ve p-tipi yarıiletkenin bant diyagramı($\phi_m < \phi_s$).



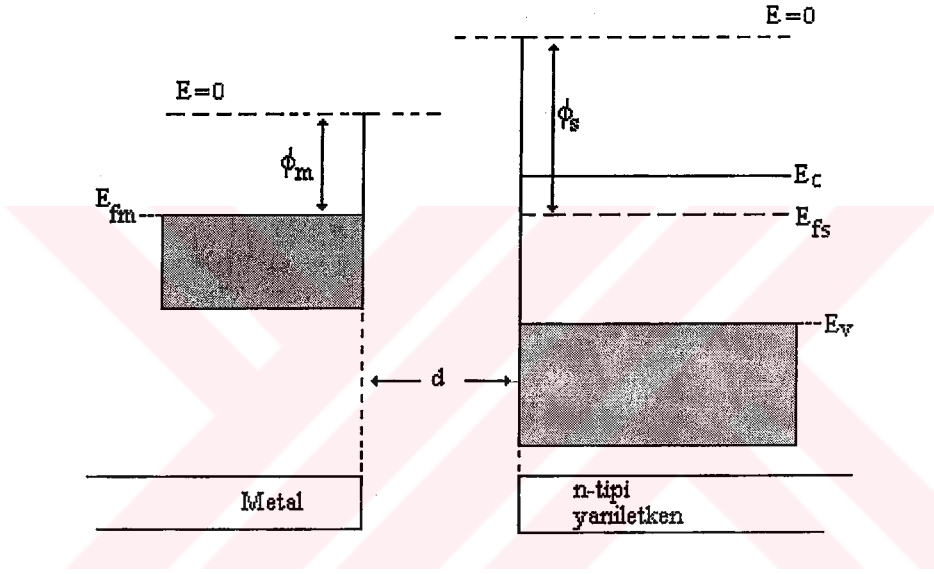
Şekil 1.5 Temas halinde metal ve p-tipi yarıiletkenin bant diyagramı ($\phi_m < \phi_s$)

Schottky kontağın oluştuğu durumda (şekil 1.3, şekil 1.5), eğer kontak potansiyelleri farkının ($\phi_K = \phi_m - \phi_s$ veya $\phi_K = \phi_s - \phi_m$) değeri çok büyükse, kontak bölgesinde yarıiletken bandının eğimi de büyük olur. Bu nedenle yarıiletkenin yüzey tabakasının iletkenlik tipi değişebilir. Yüzey bölgesindeki bu tür tabaka, yani iletkenlik tipi yarıiletkenin iç bölgelerinden farklı tabakaya *inversiyon* tabakası adı veriler. Şekil 1.3’de n-tipi yarıiletkenin yüzey bölgesinde (yaklaşık 1-5 nm kalınlıkta) tabakanın iletkenlik tipi , fermi seviyenin valans bandına daha yakın olması nedeniyle, p-tipidir. Böylece metal-n-tipi yarıiletken kontağın, bandının yüksek eğimi nedeniyle n-tipi yarıiletkenin yüzey bölgesinde ince p-tipi tabaka oluşmaktadır ve neticede yarıiletkenin kontak bölgesinde p-n ekleme benzer yapı meydana gelmektedir. Bu tür yapı p-n ekleme benzer, fakat bu yapıda, adi p-n ekleme nazaran injeksiyon olayı yoktur.

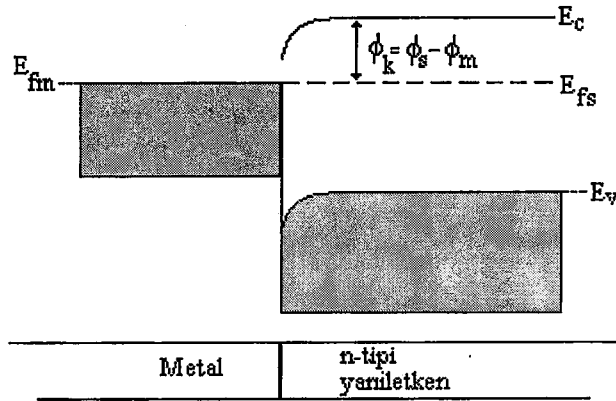
Benzer şekilde n-tipi inversiyon tabakası, metal-p-tipi yarıiletken yapının kontak bölgesinde oluşabilir. Bunu için de $\phi_K = \phi_s - \phi_m$ potansiyel farkının değeri büyük olmalıdır.

1.4. Omik Kontaklar

Şimdi metal-n-tipi omik kantağın bant diyagramını inceleyelim. Aralarında d mesafesi bulunan ve temas ettirilen n-tipi yarıiletken ile metalin ($\phi_s > \phi_m$) bant diyagramları Şekil 1.6 ve Şekil 1.7 deki gibidir.



Şekil 1.6 Temastan önce metal ve n-tipi yarıiletkenin bant diyagramı ($\phi_s > \phi_m$)

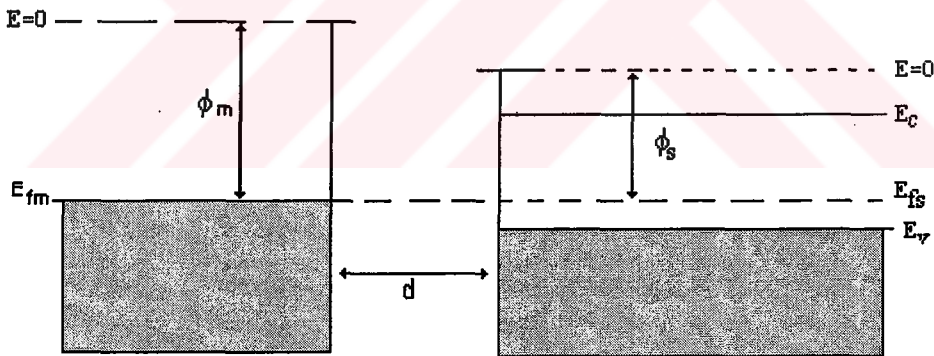


Şekil 1.7 Temas halinde metal ve n-tipi yarıiletkenin bant diyagramı ($\phi_s > \phi_m$)

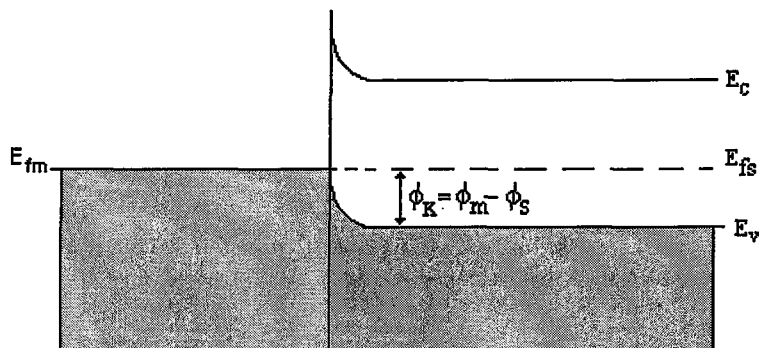
Metalin çıkış işi n -tipi yarıiletkenin termodinamik çıkış işinden daha küçük olduğu durumlarda ($\phi_s > \phi_m$) yarıiletkenin kontak bölgesinde (yarıiletkenden metale doğru gidildikçe) enerji bandı aşağıya eğilmektedir (Şekil 1.7). Bu durumda yarıiletkenin yüzey bölgesinde elektron konsantrasyonu daha büyük, direnci ise iç bölgelere nazaran daha küçük olur. Yarıiletkenin yüzey bölgesinde meydana gelen bu küçük dirençli tabaka anti-engel tabakası olarak adlandırılır. Bu tür tabakalar omik kontakların temelini oluşturmaktadır.

Metal ve p-tipi yarıiletkeni göz önüne alırsak metalin çıkış işi yarıiletkenin termodinamik çıkış işinden daha büyük olduğu durumda ($\phi_m > \phi_s$), elektronlar p-tipi yarıiletkenden metale geçerler bu durumda yarıiletkenin yüzey bölgesinde pozitif yüklerin konsantrasyonu artar (Şekil 1.9) ve bu bölgenin direnci azalır. Böylece metal ve p-tipi yarıiletken için ($\phi_m > \phi_s$) şartında da bu bölgede omik kontak davranışı gösterir.

P-tipi yarıiletken ve metalin çıkış ışının yarıiletkenin çıkış ışından küçük olduğu durumda bant diyagramı Şekil 1.8 deki gibidir.



Şekil 1.8 Temastan önce Metal ve p-tipi yarıiletkenin bant diyagramı ($\phi_m > \phi_s$)



Şekil 1.9 Temas halinde metal ve p-tipi yarıiletkenin bant diyagramı ($\phi_m > \phi_s$)

Yarıiletken devre elemanlarını elektronik devreye bağlamak yada onların karakteristiklerini ölçebilmek için bu elemanlara akım gerilim karakteristiği lineer olan omik kontaklar yapılır.

Bir omik kontak aşağıdaki özelliklere sahip olmalıdır. (Caferov,1998)

- Kontakların akım-gerilim karakteristiği lineer olmalı yani doğrultucu özellik göstermemelidir diğer bir ifade ile kontak direnci akım yönüne bağlı olmamalıdır.
- Kontak direnci akımla orantılı olarak değişmemelidir.
- Kontak direnci yarıiletkenin direncinden çok küçük (en az bir kat) olmalıdır.
- Kontaktan akım geçerken gürültü olmamalıdır.
- Kontak malzemesi yarıiletkenle mekanik olarak iyi birleşmelidir, yani yapışkanlığı yüksek olmalıdır.
- Kontak malzemesinin yarıiletken içine azınlık taşıyıcıları salmaması (injeksiyon özelliği göstermemesi) gerekir.

İyi bir omik kontak yapımında en çok kullanılan yöntem, kavşak metalinin, yarıiletkeni katkılanmak için kullanılan katkıyı içeren bir alaşımdan seçilmesidir. Örneğin Sb ile katkılanmış n-tipi germanyuma omik kontak yapmak için yüzde birkaç oranında Sb içeren kalay kullanılır. Ge üzerine eritilen Sb-Sn alaşımındaki Sb, Germanyuma difüzlenerak kontak bölgesinde bol miktarda Sb ile katkılanmış Ge oluşur. Katkı oranının yüksekliğini belirlemek üzere bu bölgeye n^+ bölgesi denir ve iletkenliği hemen hemen metalin iletkenliğine eşittir. Böylece omik kontak, alçak dirençli bir metal- n^+ -n geçişi elde edilmiş olur. Bunun yanında kontak için metalin seçiminde aşağıdaki şartlar da gerçekleştirilmelidir.

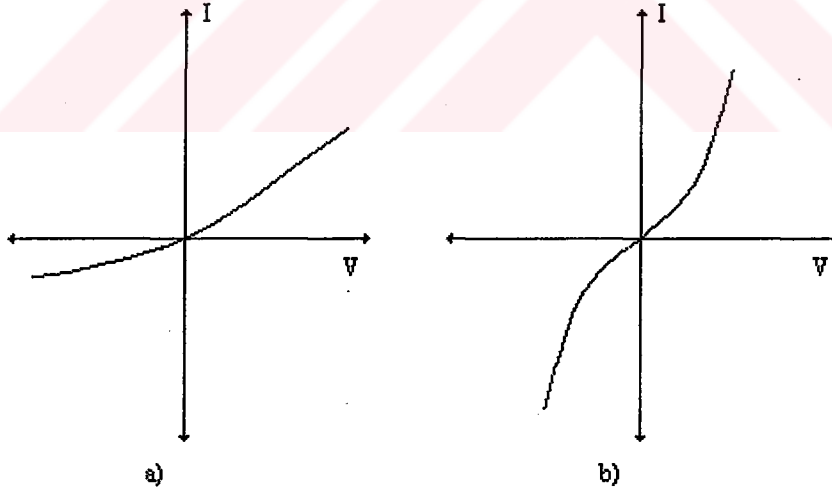
- n-tipi yarıiletkende kullanılan metalin termodinamik çıkış işi, yarıiletkenin termodinamik çıkış işinden daha küçük olmalıdır. P-tipi yarıiletken için, metalin termodinamik çıkış işi yarıiletkenin termodinamik çıkış işinden daha büyük olmalıdır.
- n-tipi yarıiletken için kullanılan metal, bu yarıiletkende donör özelliği göstermelidir. P-tipi yarıiletken için metal akseptör özelliği göstermelidir.

Kontaklar yapıldıktan sonra yarıiletkenin elektrik özellikleri incelenebilir, metal-yarıiletken kontağın akım-gerilim karakteristiği kontağın omikliğinin göstergesidir.

Denklem (1.5)'de verildiği gibi kontağa düşen gerilimin kontakta geçen akıma oranı omik kontakın direncini verir

$$R = \frac{V}{I} \quad (1.5)$$

Kontağın direnci ne kadar az ise kontak o kadar iyi omik kontaktaır. Omik kontakın direnci onun alanına bağılıdır bu nedenle farklı alanlı omik kontakların dirençlerini karşılaştırmada bu kontakları öz dirençleri kullanılmalıdır. Bu da kontağa düşen gerilimin kontakta geçen akım yoğunluğuna oranı ile verilir yani, $\rho = \frac{V}{J}$ ve birimi (ohm.cm²)'dir. Deneysel çalışmalarda tam lineer akım gerilim karakteristikli metal-yarıiletken kontak yapmak zordur. Kontakın akım-gerilim karakteristiği lineer olmadığı takdirde kontakın doğrultma derecesi akımın doğru ve ters yönlerdeki değerlerinin orantısı ile belirlenmektedir ve bu akımların oranı kontakın doğrultma katsayısı olarak tanımlanır. İdeal omik kontakın doğrultma katsayısı birdir.



Şekil 1.10 Yaklaşık omik kontakların akım-gerilim karakteristikleri. a) Küçük doğrultmaya sahip omik kontak. b) direnci gerilime bağlı olan omik kontak. (Caferov, 1998).

Simetrik akım-gerilim karakteristikli omik kontakın lineerlikten sapması lineer olmayan katsayı ile belirlenir (şekil 1.10 b) buda statik direncin diferansiyel dirence oranı (sabit bir akım değeri için) şeklinde omik kontakın lineer olmayan katsayısı olarak tanımlanır.

Omik kontak yapmak için çeşitli yöntemler kullanılır.

En basit kontak yapma yöntemi *basınçla* oluşturulmuş kontak yöntemidir. Bu tür omik kontak yapmak için metalik tel yarıiletken kristalin yüzeyine bastırılmaktadır. İyi esneklik özelliğe sahip olan metaller (W, W+%6Co alaşımı, fosforlu tunç vb) tel olarak kullanılmaktadır. Telin ucu küresel formda olmalıdır. Telin ucuna küresel form elektrolitik dağlama yöntemiyle yapılmaktadır.

Diğer bir omik kontak yapma yöntemi de *elektrik pulsu* yöntemidir. Metal-yarıiletken sisteminde elektrik akım pulsu geçerken omik kontak oluşabilir. Metal yarıiletken sınır bölgesinin elektriksel karakteristiğinin bozulması ve bölge direncinin azalması omik kontak oluşmasının nedenidir.

En iyi omik karakteristiklere sahip ve mekanik olarak da çok dayanıklı kontak yapma tekniği *eritme yöntemiyle* yapılan kontak tipidir. Bu yöntemde daha çok kurşun, indiyum, alüminyum, kalay ve altın alaşımları omik kontak malzemesi olarak kullanılır. n-tipi yarıiletken omik kontak malzemesi olarak kullanılacak malzemenin alaşımında donör katkıları benzer şekilde p-tipi yarıiletken için kullanılan alaşımlarda akseptör katkıları bulunmalıdır. Çizelge 1.1 de bazı yarıiletkenler için omik kontak gibi kullanılan malzemelerin bileşimi verilmektedir.

Çizelge 1.1 CuInGaSe₂, CuInSe₂, CuGaSe₂ yarıiletkenlerinde kontak malzemesi olarak kullanılan alaşımlar

Yarıiletkenler	Kontak alaşımları
CuInGaSe ₂	Mo [1,3]
	Ni/Al [2]
CuGaSe ₂	Mo [1,3]
	Ni/Al [2]
CuInSe ₂	Mo [4,5]
	Ni [4]
	Ni/Mo [20]
	Au [4,5]
	Al [4]
	Ag [4]

Düşük dirençli yarıiletkenlere omik kontak yapmak için *elektrolitik* çökme yöntemi kullanılmaktadır. Bu yöntemde çöken metal, anot ve yarıiletken katot olarak kullanılmaktadır. Cu ,Ni, Pd, Zn, In, Sn, elektrolitik yöntemle kolayca yarıiletkenlerin yüzeyine kaplanabilir. Bu yöntemle hazırlanmış yarıiletkenlerin karakteristikleri elektriksel gürültüye sahip olduklarından pratikte çok fazla tercih edilmeyen bir yöntemdir.

Kimyasal çökme yöntemi yüksek dirençli yarıiletkenlere omik kontak yapmak için kullanılabilir.

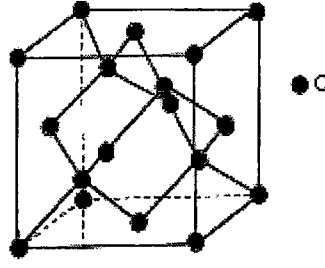
Isısal basınç yöntemiyle de, metal ve yarıiletken yüzeylerinin birbirine kolayca bağlanması gerçekleştirilebilmektedir. Bu tip omik kontak yapma yönteminde ince metalik tel (0,1-0,2 mm yarıçapında) basıncın etkisiyle, ısıtılmış yarıiletkenin yüzeyine bağlanmaktadır. Bu yöntemle çok küçük alanlı (0.02 mm^2) omik kontaklar yapılabilir.

Omik kontak yapmada kullanıla diğer bir yöntemde yarıiletkenin yüzeyini zımparalamak ve daha sonra bu yüzeye kontak metalini kaplamaktır. Zımparalama işlemi yarıiletken yüzeyindeki şebeke yapısını bozar bu şekilde şebeke kusuru meydana getirir. Bunun sonucunda kristalin yasak bant aralığında çok sayıda lokal seviyenin ortaya çıkması ve yüzeyin direncini azaltarak iletkenliğinin artmasını sağlamış olur.

1.5 CIS Bileşiğinin Kristal Yapısı ve Fiziksel Özellikleri

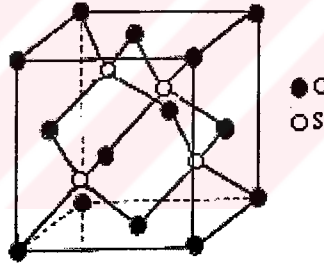
I-III-VI₂ Stokiyometrik bileşiklerin birim hücresi kalkoprit yapıdadır. Bu yapı şekli elmas ve çinkosülfid malzemelerdeki yapının aynısıdır. Elmas yapıda her bir atom dört tane en yakın komşusu ile kovalent olarak bağlıdır.

Kalkoprit yapıda ise kovalent bağın baskın olmasına karşın atomlar iç içe girmiş iki alt örgü şeklinde kristallesir. Şekil 1.11 de gösterilen elmas yapıda, 000 ve $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$ konumlarında özdeş iki atom bulunmaktadır. Bu durum, cisim köşegeni üzerinden çeyrek cisim köşegeni uzunluğu kadar ötelenmiş iki yüzey merkezli kübik (fcc) örgü demektir. Elmas yapıda tek atomlu bir ilkel hücre oluşturma olanağı yoktur ve birim hücresinde 8 atom bulunur. Bu yapı şekli, IV. Grup elementlerinden karbon, silisyum, germanyum ve kalayda görülmektedir.



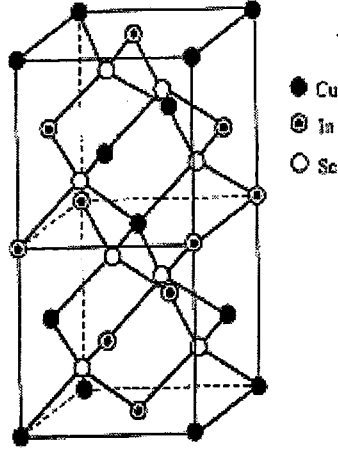
Şekil 1.11 Elmas Kristal Yapısı. (Kittel, 1986)

ZnS yapısı Şekil 1.12 de görüleceği gibi elmas yapıdaki cisim köşegenin çeyreği kadar ötelenmiş koordinatta bulunan iki fcc yapının birinde Zn, diğerinde ise S atomlarının yerleşmesiyle oluşmaktadır. Zn atomlarının koordinatları 000 , $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$, $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$, $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$ ve S atomlarının koordinatları $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$, $\frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}$, $\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4}$, $\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4}$ dir. Birim hücrede 4 tane ZnS molekülü vardır. Çinkosülfür yapısı, genellikle III. ve V. grup elementlerinin oluşturduğu bileşiklerde görülür ve bazı örnekleri GaAs, GaP, AlSb, InAs, InP, InSb, BP dir (Özkan,1998)



Şekil 1.12 Çinkosülfür Kristal Yapısı. (Kittel, 1986)

CIS kalkopirit kristal örgüsü, ZnS yapısındaki S atomları yerine Se, Zn atomları yerine ise In ve Cu atomlarının yerleşmesi ile meydana gelmiştir (Şekil 1.13). Örgüden de görüleceği gibi, her Se atomu, bir tetrahedronun merkezinde iki tane bakır atomu ve iki tane indiyum atomu ile çevrilidir. Kalkopirit yapı, birbirlerinin içine girmiş iki ZnS yapı gibi görülebilir. Bu alt örgülerinin birinde I. ve II. Grup atomlarının (katyon), diğerlerinde ise VI. Grup atomlarının (anyon) düzgün bir dizilişi görülür. Kalkopirit yapı birim hücresinin örgü parametreleri $a=b$ ve $c \approx 2a$ şeklindedir (Şekil 1.13) .



Şekil 1.13 Kalkopirit yapının birim hücresi. (Kazmerski, 1976)

Çizelge 1.2 CuInSe₂ Yarıiletken Kristalin Fiziksel Özellikleri

Moleküler Ağırlık	336.28
Kristal Yoğunluğu	5.77 g/cm ³
Sphalerite Yapıya Geçiş	810 °C
Erime Sıcaklığı	986 °C
Örgü Sabitleri	$a = 0.5789$ nm, $a=b$, $c=2a$
Termal Genleşme Katsayısı (T=273 K)	a ekseni $8.32 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, c ekseni $7.89 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
Termal İletkenlik	$0.086 \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Özgül Isı Kapasitesi	$c_1 = -7.67 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ $c_2 = 4.06 \times 10^{-6} \text{ K}^{-2}$ $c_3 = 4.3 \times 10^{-9} \text{ K}^{-3}$
Debye Sıcaklığı	221.9K
Sıkıştırılabilirlik	$1.4 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1}$
Dielektrik Sabiti	Yüksek Frekanslı= 13.6 Alçak Frekanslı= 8.1
Özdirenç	Cu'la zengin= $0.001 \Omega \text{ cm}$ In'la zengin > 100

Mobilite:	
Elektronlar ($n= 10^{14}-10^{17}\text{cm}^{-3}$)	100-1000 (300 K) $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$
Boşluklar ($p= 8 \times 10^{15}- 6 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$)	50-180 (300 K) $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$
Etkin Kütle:	
Elektronlar	0.09 m_0
Boşluklar(ağır)	0.71 m_0
Boşluklar(zayıf)	0.092 m_0
Yasak Band Genişliği (In zenginleşmiş)	1.02 eV
Yasak Bandın Sıcaklıkla Değişim Hızı	$-1,5 \times 10^{-4} \text{ eV K}^{-1}$
Yasak Bandın Basınçla Değişim Hızı	$2.8 \times 10^{-11} \text{ eV Pa}^{-1}$

1.6 CIS İnce Filmlerin Üretim Yöntemleri

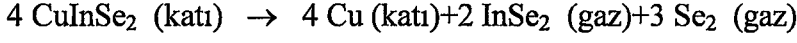
İnce film üretiminde kimyasal ve fiziksel çökeltme yöntemleri kullanılır. CIS ince filmlerinin üretiminde genellikle fiziksel yöntemler kullanılmaktadır. Fiziksel yöntemler arasında da sıklıkla kullanılanlar, tek kaynaktan buharlaştırma, aniden buharlaştırma, üç kaynaktan aynı anda buharlaştırma, lazerle buharlaştırma ve selenleştirme gibi yöntemlerdir.

1.6.1 Tek Kaynaktan Buharlaştırma

Tek kaynaktan buharlaştırma yöntemi buharlaştırılacak malzemelerin tek bir kaynak üzerine konulup aynı anda buharlaştırılması esasına dayanır. Bu yöntemin kolay olmasına karşın, bileşiklerin buharlaşması esnasında meydana gelen kimyasal parçalama ürünleri, altlık üzerinde istenmeyen fazların oluşumuna neden olabilir. (Özkan 1998)

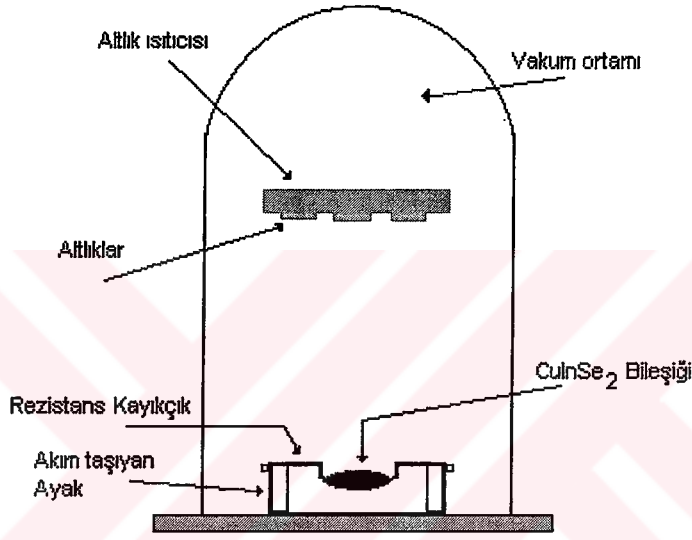
Tek kaynaktan buharlaştırmanın şematik gösterimi Şekil 1.14'de verilmiştir. Bu yöntemde, stokiometrik oranda önceden tartılmış CIS polikristal malzemesi kayıkçıga konulur. Kayıkçığın sıcaklığı, malzemelerin arasında en geç buharlaşacak elementin sıcaklığından büyük olmalıdır. CIS ince film üretiminde kayıkçığın sıcaklığı en geç buharlaşan Cu'ın buharlaşma sıcaklığından daha fazla olması gerekir (deneylerde, genellikle kayıkçığın sıcaklığı 1200-1500 °C'olacak şekilde ayarlandı). Buharlaşma sürecinde oluşan gaz ortamının kütle spektrometresiyle analizinden buharlaşan malzemenin elementlere ve daha basit

bileşiklere parçalanmaktadır, bu durumu Neumann ve arkadaşları (Neumann,1981), malzemenin buharlaştırılması esnasında meydana gelen parçalanmanın



şeklinde olduğunu gösterdiler.

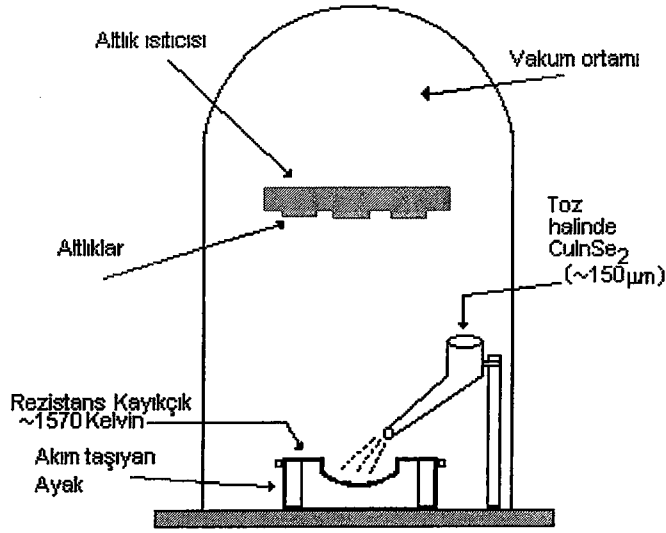
Bu elementlerin, altlık üzerinde yeniden birleşerek stokiometrik CIS bileşiğini oluşturması için altlık sıcaklığının ve buharlaştırma sürecinin çok uygun seçilmesi gerekir.



Şekil 1.14. Tek kaynaktan buharlaştırma yönteminin şematik gösterimi

1.6.2 Aniden (Flash) Buharlaştırma

Bu yöntemde buharlaştırılacak malzeme büyüklüğü yaklaşık olarak 150 µm olacak şekilde, toz haline getirilir. Toz haline getirilmiş malzeme, önceden içinden akım geçirilerek yüksek sıcaklığa çıkarılmış (CIS malzemesi için sıcaklık yaklaşık 1570 K'dir) buharlaştırma potasının (kayıkçık veya plaka) üzerine, küçük miktarlarda düşürülerek, buharlaştırma işlemi aniden yapılır Şekil 1.15 Bu tür buharlaştırma, tekrarlanarak arzu edilen film kalınlığına ulaşılır. Böylece, toz halindeki malzeme, katı fazdan aniden buhar fazına geçer. Bu nedenle, oluşan gaz ortamında atomların oranı, stokiometrik CuInSe_2 'dekine çok yakın olur. Bu yöntemde, saflık ve gaz çıkışı gibi nedenlerden dolayı, katı malzemenin kimyasal ve metalurjik kalitesi çökeltilen film kalitesini büyük ölçüde etkiler. Ayrıca çökeltme hızı çok düşük ve malzeme kaybı çok fazla olur (Özkan, 1998).

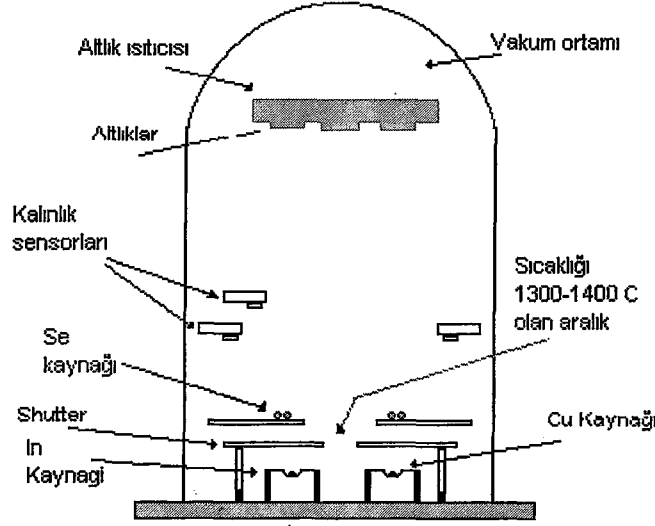


Şekil 1.15 Aniden buharlaştırma yöntemi ile çökeltme

1.6.3. Çok Kaynaktan Aynı Anda Buharlaştırma

Bu teknikte buharlaştırma kaynaklarının birbirinden bağımsız kontrol edilebilmesi ve her bir elementin buharlaştırma hızının da birbirinden bağımsız olarak ayarlanabilmesi mümkündür. Buharlaştırma oranı genellikle, *kuvars kristal oran monitörü* (QCM) kullanılarak ölçülür. Bu yöntemle yapılan filmlerde stokiometri büyük oranda korunur (Özkan, 1998).

CIS yarıiletken film üretimi açısından en iyi sonuçlar, üç kaynaktan birlikte buharlaştırma yöntemi ile elde edilmiştir. Üç kaynaktan aynı anda buharlaştırma yöntemiyle CIS ince filmlerinin üretilmesi Şekil 1.16'da şematik olarak gösterilmiştir. Burada, iki ayrı kayıkçıkta buharlaşan Cu ve In atomları yaklaşık 1300-1400°C'a kadar ısıtılmış aralıktan geçirilir. Isıtılmış aralık vasıtasıyla karışan buhar karışım, üst kısımda buharlaşan Se atomları ile birlikte altlığın üzerine çökerler. Bu işlem sırasında Cu, In ve Se oranları kristal kuvars oran monitörü tarafından kontrol edilir. CIS filmlerinin iletkenlik tipi bileşimindeki elementlerin konsantrasyonuna bağlı olduğundan bu yöntemle oranları kontrol ederek p ve n tipi filmler elde edilebilir.

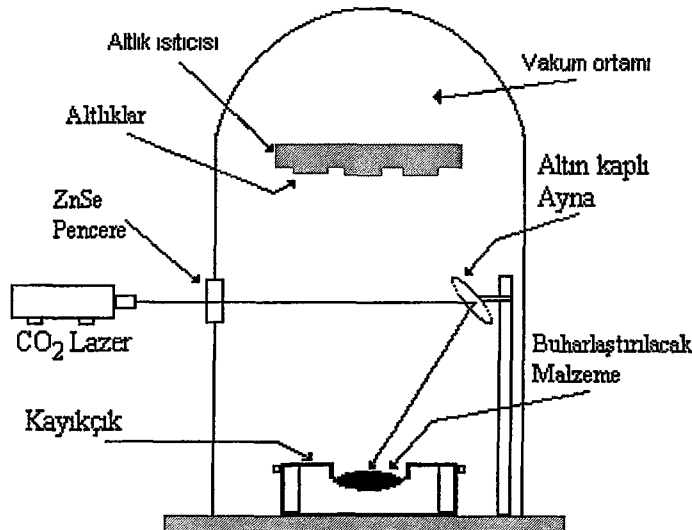


Şekil 1.16 Üç kaynaktan aynı anda buharlaştırma .

Bu yöntemle yapılmış $\text{CuInSe}_2/\text{CdS}$ güneş pillerinde verim %12 olarak hesaplanmıştır. Çok kaynaktan aynı anda buharlaştırma yöntemiyle iyi filmler elde edilmesine karşın yöntem oldukça karmaşıktır ve bu nedenle fazla tercih edilmez .

1.6.4. Lazerle Buharlaştırma

Bu yöntemde ısıtıcı ve buharlaştırıcı görevini lazer gerçekleştirir. Lazerle buharlaştırma yönteminde; lazer ışın demeti, vakum odacığına bir pencereden girer ve buharlaştırılacak malzemenin üzerine odaklanır (Şekil 1.17). Lazer demetinin enerjisi ile buharlaştırma esnasında, malzemedan çıkan parçacıklar buharlaşarak altlığa taşınır ve kaplanır.



Şekil 1.17 Lazerle buharlaştırma

Lazerle buharlaştırma işleminde bazı malzemelerin buharlaştırılması sonucunda stokiyometrinin büyük oranda korunmasına rağmen, bu yöntemle I-III-VI₂ yarıiletken filmlerin üretiminde stokiyometriden sapmalar gözlenmiştir. Ancak, uygun altlık sıcaklığı ile bu sapmalar giderilmiştir (CuGaSe₂ bileşiği için yapılan deneylerde altlık sıcaklığı 350 °C'nin altında olduğu zaman oluşan filmlerde, GaSe ve Ga₂Se₃ fazları gözlenmiştir (Özkan, 1998). Bu yöntemin bazı dezavantajları vardır, hedef malzemeden yayınlanan sıvı madde film oluşumu sırasında işe karışır ve filmin yüzey kalitesini etkiler.

1.6.5. Sıvı Fazdan Çökeltme Yöntemi

Sıvı fazdan epitaksiyel çökeltme yönteminde altlık üzerine çökeltilmek istenen malzeme, yüksek sıcaklıklarda sıvı bir çözücü içerisinde çözülür ve daha sonra altlığın bu çözücüye daldırılması ile çökeltme gerçekleştirilmiş olur.

Uygun çözücüler kullanılarak sıvı fazdan yarıiletken filmler epitaksiyel olarak büyütülebilir. Çözücü olarak kullanılacak malzemenin düşük erime sıcaklığına ve düşük buhar basıncına sahip olması ve bileşiği büyük ölçüde çözmesi gerekir. Altlık malzemesi çözücü madde içerisinde çözünmemelidir.

1.6.6. Selenleştirme Yöntemi

CIS ve CGS (CuGaSe₂) ince filmlerinin elde edilmesinde Selenleştirme yöntemi sıklıkla kullanılmaktadır. Bu metotta, Se hariç diğer malzemeler altlık üzerine daha önceden çökeltilir. Se'in malzemeye girişi, kapalı bir fırın içerisinde tavlama esnasında, ortama verilen H₂Se ve Ar gazı karışımından oluşan bir ortam gerçekleştirilir. Selenleştirme yöntemi ile elde edilmiş filmlerde stokiyometrinin önemli ölçüde korunduğu gözlenmiştir. Metalik Cu ve In katmanlarının selenleştirilmesiyle oluşan CIS filmlerinin ise altlık üzerine iyi tutunmadığı tespit edilmiştir. Altlık üzerine tutunmayı iyileştirmek için CIS ince filmleri, Cu ve In'un Se içeren bileşiklerden yapılmış katmanların selenleştirilmesi ile gerçekleştirilebilir.

Bugüne kadar en iyi CIS ince filmleri üç kaynaktan buharlaştırma ve selenleştirme yöntemiyle elde edilmiştir. Ancak üç kaynaktan buharlaştırmanın zor olması, selenleştirme yönteminde ise oldukça zehirli H₂Se gazının kullanılması bu yöntemleri arzu edilmeyen

duruma sokar. Araştırmalar CIS ince filmlerinin daha kolay ve zararsız yapım yöntemlerinin bulunması için devam etmektedir.

1.7 Cu(InGa)Se₂ (CIGS) Güneş Pillerinin Fotovoltaik Karakteristikleri

CIGS kristali direkt bant geçişli yarı iletkenidir ve yasak enerji aralığı In/Ga oranına bağlı olarak 1eV ile 1,7eV arasında değişmektedir (Guillen, 1998). Bu enerji aralığı yüksek verimli pil için optimum değere yakındır. CIGS yarıiletkeni ile yapılan güneş pili çalışmalarında verim %10 ile %16 arasında değişmektedir. Tipik CIGS yada CIS güneş pili yapısı “metal omik kontak/p-CIGS/n-CdS/ZnO” şeklindedir. Düşük maliyetli olduğundan p-CIGS yarıiletkenine, molibden kontak malzemesi olarak tercih edilir.

Başol vd. (1991) Molibden alt kontak kullanarak ZnO/CdS/CIS/Mo güneş pili yapısı üzerinde yaptıkları çalışmalarda %12,4 verim elde etmişlerdir. Bu yapıda $V_{oc}=0,4832$ V , $J_{sc}=35,6$ mA/cm² , FF = 0,666 olarak elde etmişlerdir.

Katsumi v.d.(1994) kaplama öncesi ısı etkisini inceledikleri ZnO/CdS/CIS/Mo/Cam yapıda molibden alt kontak ile oluşturdukları güneş pilinden % 10,3 verim $V_{oc}=427$ mV , $J_{sc}=39$ mA/cm² , ff=0,619 değerlerini elde etmişlerdir.

Nishitani v.d.(1994) yaptıkları çalışmalarda alt kontak metali olarak molibdeni kullanarak CdS/CIS için verim %10,5 , $V_{oc}= 426$ mV, $J_{sc}= 35,6$ mA/cm² , ff=0,691, ZnO/CIS için verim %6, $V_{oc}= 340$ mV, $J_{sc}= 33,5$ mA/cm² ff= 0,53 ve CdS/CIGS için verim %11,7, $V_{oc}= 493$ mV, $J_{sc}= 33,7$ mA/cm² ff=0,705 olarak elde etmişlerdir.

Tuttle v.d. (1994) cam/Mo/CIGS/CdS/ZnO(AL) yapısı ile yaptıkları çalışmalarda yaklaşık %16 lik verim elde etmişlerdir. Aynı yapıdan $V_{oc}= 652$ mV, $J_{sc}=32,2$ mA/cm² ff=0,76 olarak bulmuşlardır.

Gosh vd. (1996) yaptıkları çalışmada Mo, Ni-Mo alaşımı ve Ni metalini, güneş pillerinde alt kontak malzemesi olarak kullanmışlardır. Elde ettikleri sonuçlarda molibden alt kontak kullandıkları güneş pilinde %6.7 verim, $V_{oc}= 400$ mV, $J_{sc}=29,0$ mA/cm² ff=0,58 , Ni-Mo alaşımı kullandıkları pilde %7,7 verim $V_{oc}= 496$ mV, $J_{sc}=26,1$ mA/cm² ff=0,60 ve sadece nikel

kullandıkları güneş pilinde %7,1 verim $V_{oc}= 444\text{mV}$, $J_{sc}=28,1\text{mA/cm}^2$ $ff=0,57$ değerlerini elde etmişlerdir.

1.8 Metal-Cu(InGa)Se₂ Kontakların Karakteristikleri

CIGS yarıiletkenine kontak malzemesi olarak molibden tercih edilir, fakat Ni, Au, Pd, Cu, metalleri de kontak malzemesi olarak kullanılmıştır.

Selenyum 200°C' de Mo ile reaksiyona girdiğinden MoSe₂ amorf yapısını oluşturmaktadır. Fakat bu yapı küçük de olsa ilave bir doğrultucu kontak özelliği göstermektedir. Benzer durum Au ve Pd ile yapılan kontaklar içinde söz konusudur. Fakat yapılan çalışmalar bir çok metal arasından Mo, Au, Ni metallerinin CIGS yarıiletkeni ile iyi kontak teşkil ettiğini göstermiştir (Gosh, 1996).

Nelson vd. (1992) Mo/CuInSe₂ yapısı üzerinde yaptıkları fotoemisyon çalışmalarında molibden ile CIS filmi arasında maksimum $\phi_b \leq 0,2\text{eV}$ değerinde Schottky bariyer yüksekliği olması kaydı ile tamamı ile omik bir yapı olduğunu gösterdiler.

Chung Yang vd. (1993) sağlam yapıda kontak yapma amacıyla Cu-Mo alaşımı üzerinde yaptıkları çalışmada Cu-Mo alaşımının sağlam ve yapışkan bir özellik gösterdiğini bulmuşlardır.

Gosh vd. (1996) Mo-CIS , (Ni-Mo)-CIS, Ni-CIS kontaklar üzerinde değişik tavlama sıcaklıklarında yaptıkları çalışmalarda Ni-Mo alaşımı ile yapılan kontakın Molibden ile yapılan kontaktan daha düşük omik direnç özelliği gösterdiğini bulmuşlardır.

Matson v.d. (1984) CuInSe₂ filmi için kontak malzemesi çalışmalarında Au, Mo, Ni , Al, Ag, Cu metallerini denediler ve bunlardan Cu metali ile yapılan kontakın omik olmadığını diğer metallerin omik özelliğine sahip olduğunu gösterdiler.

1.9 CuInGaSe2 Filmlerde Difüzyon Olayları

1.9.1 Difüzyon Kuralları ve Difüzyon Mekanizmaları

Katılarda atomlar ısıнын etkisiyle denge konumları etrafında küçük genlikli titreşimler yaparlar. Sıcaklık arttıkça titreşimlerin genliği artar ve bazı atomlar komşu atomlarla bağlarını koparıp yeni bir denge konumuna geçebilirler. Bu süreç birçok atom için çok sayıda tekrarlanabilir. Bu şekilde atomların ısı etkisiyle bir denge konumundan diğerine atlamalarına *difüzyon* denir. Dolayısı ile atomların malzeme içinde taşınması difüzyon olayı olarak tanımlanır. Eğer taşınan atomlar, saf malzemenin kendi atomları ise olay *özdifüzyon*, katkı atomları yarıiletkende hareket ederse *difüzyon* olarak adlandırılır.

a) Difüzyon Kuralları

Difüzyonun kuralları 1855’de Fick tarafından verilmiştir. 1. ve 2. Fick kuralı denilen iki temel kural vardır.

1.Fick Kuralı : Homojen katılarda atomların serbest difüzyon akısı, konsantrasyon gradyenti ile orantılıdır.

$$J = -D \frac{dN}{dx} \quad (1.6)$$

Bu eşitlikte J atom akısı, N atomların konsantrasyonu, D difüzyon katsayısıdır. (-) işareti atomların akış yönünün, konsantrasyon gradyentinin küçüldüğü yönde gerçekleştiğini göstermektedir. Difüzyon katsayısı D ,

$$D = \alpha a^2 \nu \quad (1.7)$$

şeklinde ifade edilir. a örgü parametresi, ν atomların kristaldeki titreşim frekansı ve α bir sabittir. α ’nın değeri basit örgüde 1/3, hacim merkezli kübik örgüde 1/8 ve yüzey merkezli kübik örgüde 1/12’ dir. Difüzyon katsayısı atomların kristaldeki hareket hızını ifade eder ve birimi cm^2/s dir. Atomların yarıiletkendeki difüzyon katsayısı yüksek sıcaklıklarda (500°C - 1000°C) yaklaşık 10^{-6} - 10^{-14} cm^2/s aralığında değişmektedir.

2. Fick Kuralı :

Eşitlik (1.8)'deki süreklilik denklemi 1. Fick Kuralına (Eşitlik 1.11) uygulanırsa, 2. Fick kuralını ifade eden (1.9) eşitliği elde edilir.

$$\frac{\partial N}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} \quad (1.8)$$

$$\frac{\partial N}{\partial t} = D \frac{\partial^2 N}{\partial x^2} \quad (1.9)$$

Bu kurala göre konsantrasyonun zamanla değişim hızı, konsantrasyonun ikinci türevine bağlıdır.

2. Fick kuralının çözümleri başlangıç ve sınır şartlarına bağlıdır. Yarı sonsuz örneğe sabit konsantrasyonlu kaynaktan difüzyon

$$N(0, t) = N_0 \quad (1.10)$$

$$N(x, t) = 0 \quad (1.11)$$

bağıntıları ile verilir. 2. Fick denkleminin çözümü

$$N(x, t) = \left(1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (1.12)$$

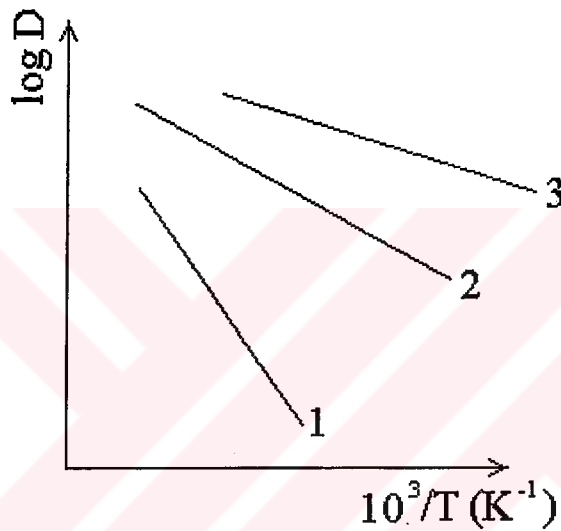
şeklindedir (Caferov, 1998). Burada N_0 örnek yüzeyindeki ($x=0$) sabit konsantrasyon, $\operatorname{erf}(z)$ Gauss hata fonksiyonudur

$$\operatorname{erf} z = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-z^2} dz \quad (1.13)$$

Katılarda difüzyon katsayısı, Arrhenius kuralına uygun olarak sıcaklıkla eksponansiyel değişim gösterir. Eşitlik (1.14) Arrhenius bağıntısıdır

$$D = D_o \exp\left(-\frac{G}{kT}\right) \quad (1.14)$$

Eşitlikteki G difüzyonun aktivasyon enerjisi, D_o üstel fonksiyon çarpanıdır. Şekil 1.18 atomların difüzyon katsayısının sıcaklığa bağlılığını göstermektedir.



Şekil 1.18 (1) Boşluk, (2) arayer ve (3) tane sınırları mekanizmaları ile hareket eden atomların difüzyon katsayılarının sıcaklığa bağımlılığı (Caferov, 1988)

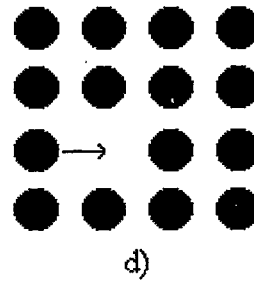
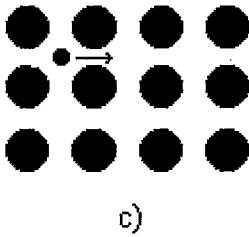
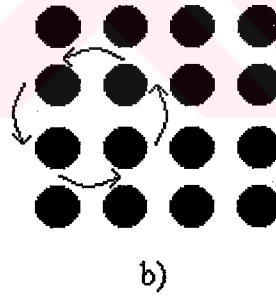
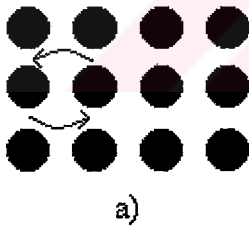
b) Difüzyon Mekanizmaları

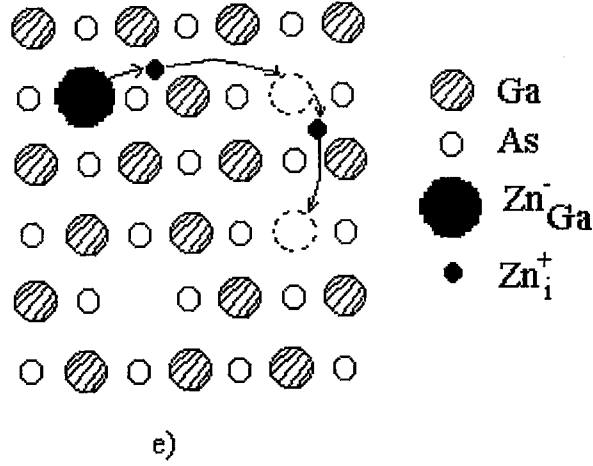
Genellikle düzenli kristallerde atomların taşınması beş farklı yolla veya mekanizmayla olur.

- 1) Çift yerdeğiştirmesi
- 2) Halka yerdeğiştirmesi
- 3) Vakansiyon veya boşluklarla difüzyon
- 4) Arayerle difüzyon
- 5) Karmaşık veya dissosiyatif mekanizma

U.S. GOVERNMENT PRINTING OFFICE: 1967

- 1) İki komşu atom aynı anda yer değiştirir. Bu mekanizmanın (çift yerdeğiştirmesi) oluşma olasılığı oldukça küçüktür ve genellikle metallerde görülür (şekil 1.19a).
- 2) Dört komşu atom aynı anda dairesel olarak yer değiştirir (halka yerdeğiştirmesi). Her atom bir örgü parametresi uzaklığa atlamaktadır. Bu mekanizmanın da olasılığı küçüktür (şekil 1.19b).
- 3) Vakansiyonda atom düğümünden komşu boşluğa geçer (vakansiyon mekanizması). Bu mekanizma en çok kristallerde, metallerde olur (şekil 1.19d).
- 4) Kristalde atomun bir arayer pozisyonundan diğerine atlaması ara yer mekanizmasının temelidir (arayerle difüzyon). Bu mekanizma iyon yarıçapı küçük atomlar için mümkündür (şekil 1.19c).
- 5) Bu mekanizma 3 ve 4 numaralı mekanizmaların bileşimidir (şekil 1.19e).





Şekil 1.19 Atomların difüzyon mekanizmaları : (a) çift yerdeğiştirme, (b) halka yerdeğiştirme, (c) arayer, (d) vakansiyon ve (e) çinkonun GaAs'de dissosiyatif mekanizması (Caferov, 1988)

1.9.2 CIS Yarıiletkenlerde Difüzyon

A. Praven Kumar ve K. V. Reddy , Cd elementinin CIS ince filmi içine incelemişlerdir. Yaptıkları bu çalışmada Cd filmini farklı sıcaklıklarda kaplayıp tavlamışlardır. Cd elementinin CIS filmi içine difüzyon derinlik profilini Rutherford geri saçılma tekniği ile belirlemişlerdir. Dört farklı sıcaklıkta elde ettikleri bu profillerden, aktivasyon enerjisini $(0,47 \pm 0,05)\text{eV}$ ve üstel fonsiyonun çarpanını $D_0 = 2,8 \times 10^{-13}$ şeklinde bularak Cd elementinin CIS filmi içine difüzyonunu ifade eden Arrhenius denklemini

$$D = 2,8 \times 10^{-13} (\text{m}^2 \text{s}^{-1}) \exp[-(0,47 \pm 0,05)\text{eV} / kT] \quad (1.15)$$

şeklinde elde etmişlerdir. Cd'un difüzyonunun, CIS filminin örgü tanecik sınırları arasında olduğunu belirtmişlerdir.

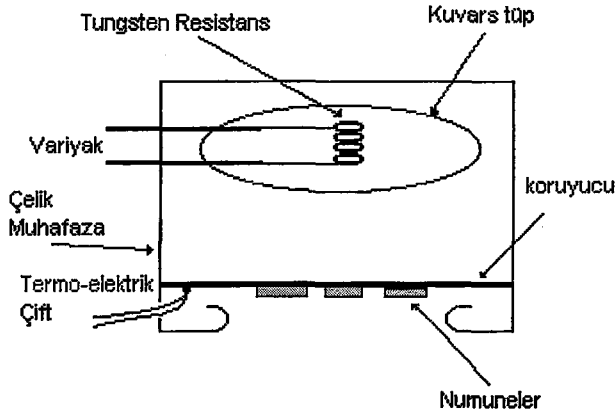
2 DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1 CIS Filmlerin Büyütülmesi

Bu çalışmada kullanılan polikristal CIS bileşiği önce kuvars tüp içine yerleştirilen %99.999 saflıkta Cu , In ,Se malzemelerinden yapıldı. Stokiyometrik oranda tartılan malzemeler bir ucu kapalı kuvars tüp içine yerleştirildi, daha sonra kuvars içindeki vakum 10^{-2} torr'luk basınca düşürüldü ve açık uç oksijen kaynağı ile kapatıldı. Hazırlanan bu kuvars ampul, fırına yerleştirildi. Fırın 600°C kadar ısıtıldı ve ampul bu sıcaklıkta 8 saat bekletildi. Daha sonra fırın sıcaklığı yavaşça 1200°C 'ye çıkartıldı ve bu sıcaklıkta ampul 15 saat bekletildi ve sonra oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Üretilen CIS polikristali ile üç aşamada cam üzerinde CIS filmleri elde edildi. İlk aşamada tek kaynaktan CIS polikristali önceden hazırlanan cam üzerine buharlaştırıldı. İkinci aşamada CIS film üzerine Cu/In filmleri buharlaştırıldı. Üçüncü aşamada CIS/Cu/In yapısı selenleştirildi.

2.1.1 Altlıkların Hazırlanması

CuInSe_2 ince filmlerin kaplanması için $4\text{mm} \times 5\text{mm}$ alanlı ,1 mm kalınlığında adi beyaz camlarlar kullanıldı. Cam altlıklar önce sabunlu suda yıkandı sonra alkol ve asetonla yağ ve tozlardan temizlendi. CIS filmini cam altlık üzerine istenilen alan ve büyüklükte kaplamak için alüminyum maske kullanıldı. Hazırlanan altlıklar şekil 2.1'de şematik olarak gösterilen fırının üzerine yerleştirildi. Buharlaştırma veya altlığın ısıtılması esnasında altlığın sıcaklığını ölçmek için Kromel-Alumel termoelektrik çift kullanıldı.



Şekil 2.1 Numune Isıtıcısı

2.1.2 CuInSe₂ Filmlerin Üretimi

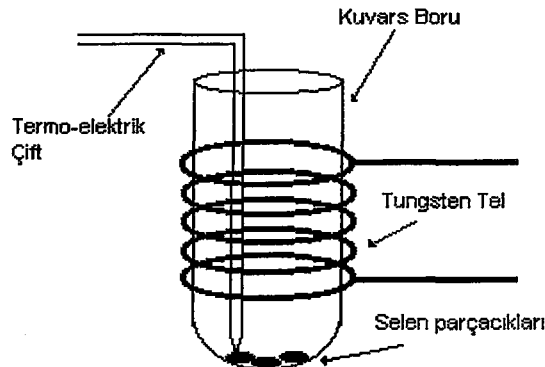
CIS filmler önceden hazırlanmış alt kontaklı yada kontaksız camlar üzerine polikristal CIS malzemenin termal buharlaştırılması ile elde edildi. Bunun için tek kaynak yöntemi kullanıldı.

Tek kaynak yöntemi ile elde edilen filmlere daha sonra selenleştirme işlemi uygulandı. Buharlaştırma işlemi Molibden yada Tungsten hazırlanmış kayıkçıklarla gerçekleştirildi.

Filmin arzu edilen kalınlığına göre 0,1-0,4gr polikristal CIS tartıldı ve Molibden kayıkçık içersine yerleştirildi. Isıtıcıya sıkıca bağlanmış altlıklar, Mo kayıkçıkla aralarında yaklaşık 12cm olacak mesafeye yerleştirildi. Altlık sıcaklığını ölçmek için Kromel-Alumel termo elektrik çifti altlık üzerine yerleştirildi. Yerleştirme işleminden sonra vakum pompaları çalıştırılarak altlıkların bulunduğu odanın basıncının 10^{-5} torr değere kadar düşmesi sağlandı. Daha sonra altlıklar (200-500°C) sıcaklık değerine kadar ısıtıldı. Altlıklar planlanan sıcaklık değerine ulaşınca molibden kayıkçığa varyak ile akım vererek ısıtılması sağlandı ve polikristal CuInSe₂ malzemesinin buharlaşması gerçekleştirildi. Buharlaştırma bittikten sonra sistem soğutmaya alındı ve örnekler selenleştirme için hazırlandı.

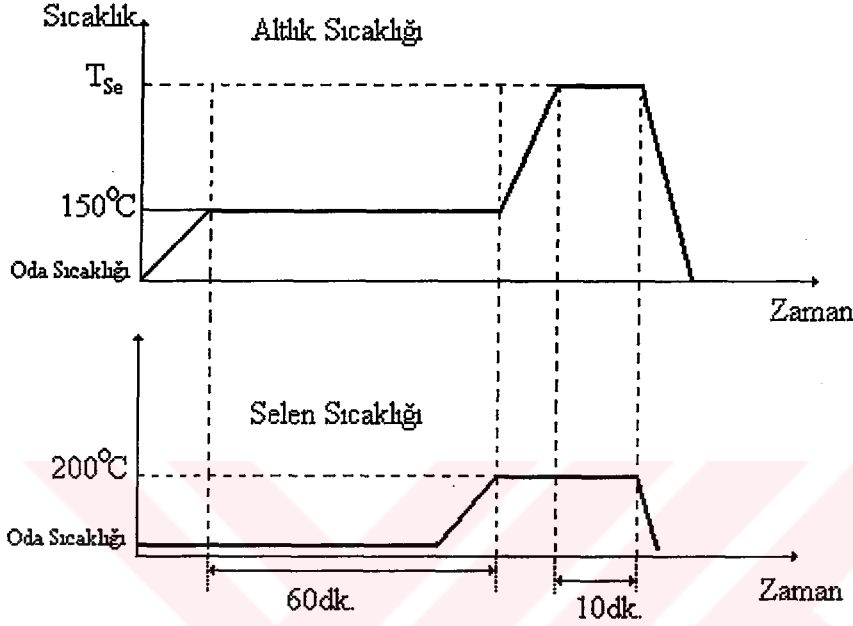
2.1.3 Selenleştirme Yöntemi

Selenleştirme yöntemi tek kaynak yöntemi ile elde edilen, cam/CIS numunelerine uygulandı. Cu ve In malzemelerinden 0,1gr'lık CuInSe₂ polikristalini stokiometrik oranda sağlayacak miktarlarda tartılıp, ikiside aynı anda Mo kayıkçık içine yerleştirildi. Daha sonra sistem vakum ortamına alındı. Cu ve In maddeleri altlıklar oda sıcaklığında iken buharlaştırıldı. Sistem tekrar atmosfer basıncına alındı. Selen (Se) buharlaştırmak için Şekil 2.2'de gösterilen ısıtıcı sistem kullanıldı.



Şekil 2.2 Selenyum ısıtıcısı.

Sistem tekrar 10^{-5} torr vakum seviyesine alındı. Selenleştirme sürecinde Cu, In ve CuInSe_2 'nin indiyumun erimesinden önce karşılıklı difüzyonunu sağlamak için Şekil 2.3 deki gibi sıcaklık-zaman bağımlılığı seçildi.



Şekil 2.3 Altık ve Selen ısıtıcısına uygulanan sıcaklık-zaman değişim grafiği

Altık sıcaklığı 150°C 'ye ulaştığında altık ısıtıcısına uygulanan gerilim sabitlenerek sıcaklığının 150°C de sabit kalması sağlandı ve bu sıcaklıkta 60 dk. bekletildi. Bu sırada selen (Se) ısıtıcısı açıldı ve selen ısıtıcı sıcaklığının 200°C ye ulaşması sağlandı (Bu sıcaklıkla Se buharlaşmaktadır). Daha sonra altık sıcaklığı doğrudan selenleştirme sıcaklığına yükseltildi. Selenleştirme sıcaklığı olarak $350\text{-}500^{\circ}\text{C}$ aralığı denendi.

Bu sıcaklıkta filmler 10 dk. Se ortamında bekletildi. Bu sürenin sonunda selen ve altık ısıtıcısı kapatılarak filmler oda sıcaklığına kadar soğutuldu.

2.2 CIS Filmlerinin Kristalik Yapılarının X-Işınları Kırınımı (XRD) Yöntemiyle İncelenmesi

Üretilen CIS filmlerinin örgü parametrelerini analiz etmek için XRD yöntemi kullanıldı.

X-ışınlarının dalgaboyu $\lambda=10^{-3}$ - 10 nm aralığında değişmektedir ve bu aralığın katıların örgü parametrelerine ($a=0.31\text{-}1\text{nm}$) yakın olması nedeni ile x- ışınları kırınım olayı kristalik yapıya

sahip katılarda gözlenmektedir. Kırınım olayı katıların örgü parametrelerini ölçmek için kullanılmaktadır.

Kristalik yapılı katılarda, x-ışınları kırınımının temeli Bragg kanunu ile verilmektedir. Bragg kanununa göre, örgünün atomik tabakalarından yansıyan ve sonra karışan ışın şiddetinin değişim şartı şu şekilde verilir

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2.1)$$

Bu koşul sağlandığında X-ışınları spektrumunda maksimum pikler oluşmaktadır. Burada λ kristal örgüsüne düşen X-ışınlarının dalgaboyu, θ örgüye düşen X-ışınları ile örgünün yüzeyi arasındaki açı, d kristaldeki atomlar arası mesafe ve n yansıma derecesidir.

Bu çalışmada üretilen ince filmlerin x-ışını kırınımı analizi, Rigaku D/Max-III C difraktometresinde (Şekil 19) CuK_α ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$) ışınımı kullanılarak yapıldı. Ölçümler, oda sıcaklığında, $3^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$ aralığında $0,02^\circ$ lik adımlarla yapıldı.

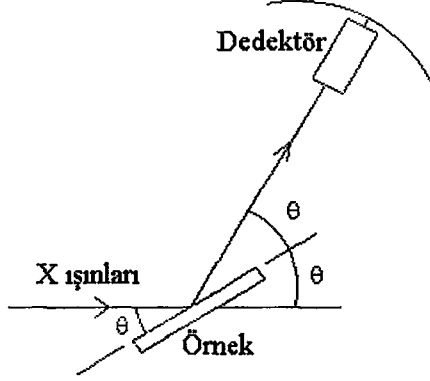
Kalkopirit yapılı kristallerde örgü sabitleri a, c düzlemler arası mesafe d 'ye

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2.2)$$

şeklinde bağlıdır. Burada (h, k, l) yüzeyin Miller indisleridir. CuInSe_2 kristali için $a=b$ ve $c=2a$ olduğundan (2.2) denklemi

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{4a^2} \quad (2.3)$$

şeklini alır. CuInSe_2 ince filmlerinin a ve c örgü parametreleri, (2.3) bağıntısı kullanılarak hesaplandı



Şekil 2.4 Difraktometrenin diyagramı (Caferov,1998)

Örneğin birbirine paralel düzlemlerinden yansıyan ve sonra üst üste gelen ışınların şiddetleri dedektör ile ölçüldü. Örnek θ açısı kadar dönerken, dedektör 2θ kadar dönmektedir. Açıya bağlı olarak yansıyan ışınların şiddeti taranarak X-ışınlarının kırınım desenleri bulundu.

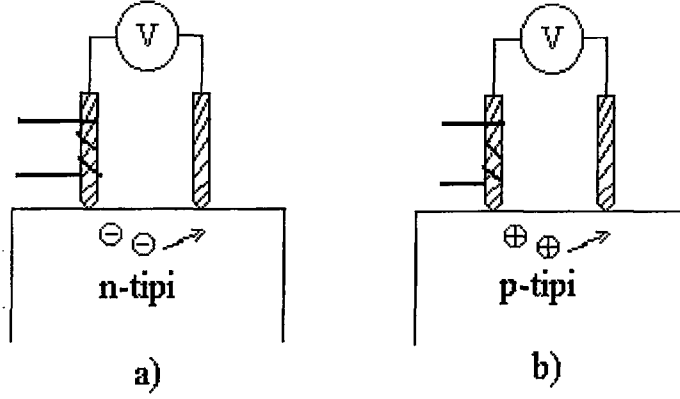
Bu ölçümler Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fizik Bölümü Katıhal Laboratuvarında yapılmıştır.

2.3 CIS Filmlerin İletkenlik Tipi Ölçümleri

CIS örneklerin iletkenlik tiplerini belirlemek için *termal elektro-motor kuvveti (TEMK)* yöntemi kullanıldı. Şekil 2.5 termal elektro-motor kuvveti yöntemiyle yarıiletkenin yük taşıyıcılarının tipini bulmak için kullanılan devreleri göstermektedir. Bu yöntemde iki prob kullanılır. Probon biri (T_1) yaklaşık 200-300°C kadar ısıtılır, ikinci probun sıcaklığı (T_2) oda sıcaklığında tutulmaktadır. n-tipi yarıiletkenle elektronlar daha sıcak probun civarından, oda sıcaklığında tutulan probun yönünde hareketlenmektedirler. Neticede, daha sıcak probun civarındaki yarıiletken bölgesinin elektrik kutbu pozitifdir ve bu işaret devredeki voltmetre ile kaydedilmektedir. p-tipi yarıiletkenle ise tersine, daha sıcak probun elektrik kutbu negatif olmaktadır.

Deneysel ölçümlerde, yarıiletken örneklerin iletkenlik tipini bulmak için, öncelikle belirli tipe sahip yarıiletkenin TEMK ölçümü ile, devredeki voltmetrenin kalibrasyonu yapılır ve sonra incelenen örneğin tipi belirlenir.

TEMK yöntemiyle düşük öz dirençli katkılı yarıiletkenlerin tipini belirlemek daha uygundur. Özden yarıiletkenlerin iletkenlik tipi, daha yüksek mobilitesi olan yük taşıyıcılarının (elektronların) mobilitesi ile belirlenmektedir.



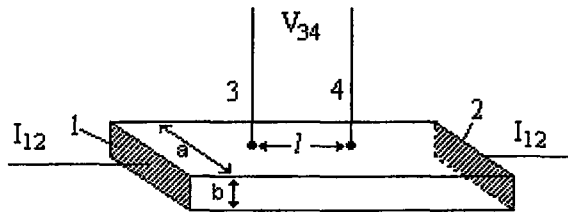
Şekil 2.5 Termal EMK yöntemiyle a) n-tipi b) p-tipi yarıiletkenin iletkenlik tipini ölçme devresi (Caferov,1998)

2.4 Öz direnç ve Yük Taşıyıcılarının Konsantrasyon Ölçümleri

Yarıiletken malzemelerin öz direnç ölçümleri için en çok iki problu ve dört problu Wan der Pauw yöntemleri kullanılmaktadır. Örnekten akım geçerken, belirli bir bölgesinde elektrik potansiyel farkı ölçümleri bu yöntemlerin temelidir.

Bu çalışmada, iki problu yöntem ile dört problu Wan der Pauw yöntemi kullanıldı.

İki problu yöntemde kullanılan örnekler düzgün dikdörtgen geometrik şekilde ve sabit kesit alanlı olmalıdır. Hacimsel dikdörtgen şekilli numunemizin 1 ve 2 numaralı kontaklarında akım I_{12} ve aralarında l uzaklığı bulunan 3 ve 4 numaralı kontaklardan gerilim V_{34} okundu (Şekil 2.6)



Şekil 2.6 İki-problu yöntemle öz direnç ölçme devresi.

$S = a \cdot b$ olmak üzere öz direnç,

$$\rho = \frac{S}{\ell} \frac{V_{34}}{I_{12}} \quad (2.4)$$

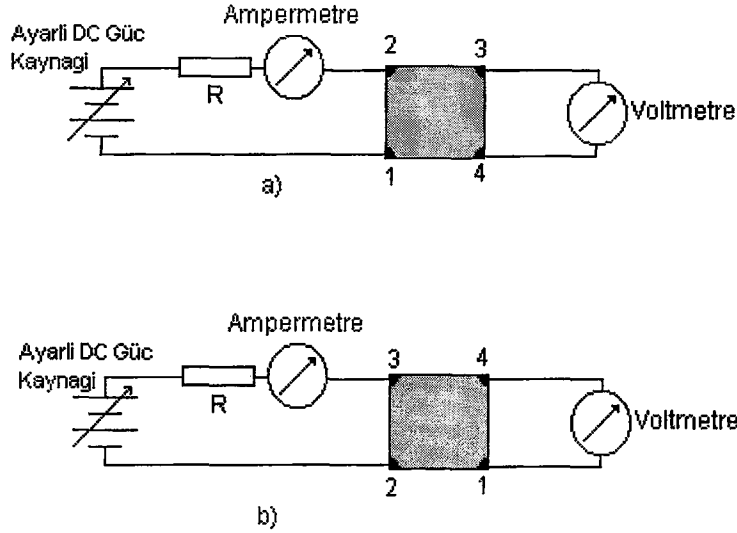
bağıntısından hesaplandı.

Wan der Pauw yönteminde kullanılmak üzere kare şeklindeki CuInSe_2 yarıiletkenin köşelerine küçük alanlı omik kontaklar yapıldı (Şekil 2.7).



Şekil 2.7 Kare CuInSe_2 örnekte kontakların yerleşimi

Şekil 2.8’de dört prob yöntemle öz direnç ölçümünde kullanılan devre görülmektedir. Şekildeki numaralanmış kontaklar eşit mesafede yapılmıştır.



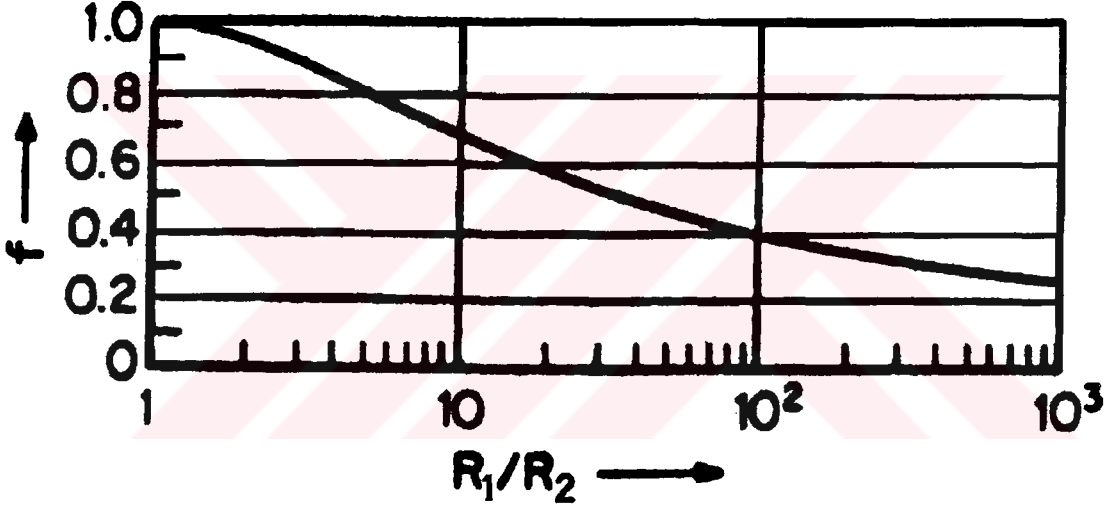
Şekil 2.8 Wan der Pauw yöntemiyle öz direnç ölçümünde kullanılan devre.

Elektrik güç kaynağından akım önce 1 ve 2 kontaklarından geçirildi, 3 ve 4 kontakları arasındaki gerilim voltmetre ile ölçüldü. Ohm kanunu kullanılarak R_1 direnci hesaplandı.

Daha sonra 2 ve 3 kontaklarından akım geçirildi, 1 ve 4 kontakları arasındaki gerilim voltmetre ile ölçülerek R_2 direnci hesaplandı. Direncin bu iki değeri

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \frac{R_1 + R_2}{2} f\left(\frac{R_1}{R_2}\right) \quad (2.5)$$

denkleminde kullanılarak örneğin öz direnci hesaplandı. Burada d örneğin kalınlığı, $f\left(\frac{R_1}{R_2}\right)$ düzeltme fonksiyonudur. R_1 ve R_2 dirençlerinin oranı ile bağlı olan düzeltme fonksiyonunun grafiği Şekil 2.9'de gösterilmektedir.

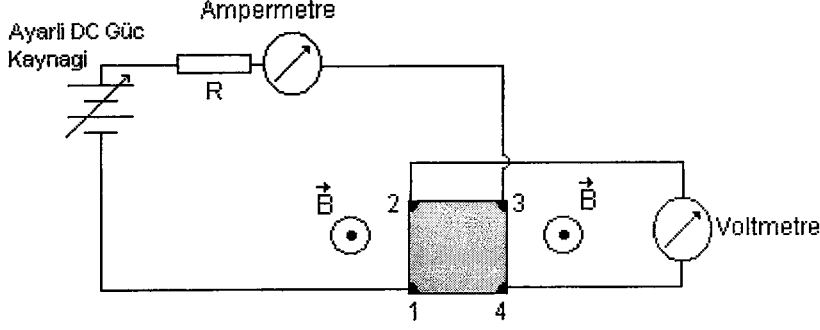


Şekil 2.9 Van der Pauw yöntemi için düzeltme fonksiyonunun R_1/R_2 'ye göre değişimi

Hall olayından faydanılarak bir yarıiletkenin yük taşıyıcıları konsantrasyonunu bulmak mümkündür. Hall sabiti (R_H) yük taşıyıcılarının konsantrasyonu ve yük taşıyıcılarının işaretini belirlemektedir. Hall sabitinin, Hall gerilimi ile bağıntısı şu şekilde yazılır

$$R_H = \frac{V_H d}{IB} \quad (2.6)$$

Şekil 2.10'deki kare şeklindeki örneğin 1 ve 3 kontaklarından akım geçirilirken, 2 ve 4 kontakları arasında Hall gerilimi ölçüldü.



Şekil 2.10 Hall ölçümünde kullanılan düzenek.

Hall gerilimini hatasız ölçmek için, 2 ve 4 kontakları arasında oluşan parazit gerilimleri ortadan kaldırmak lazımdır. 2 ve 4 kontakları örneğin birbirine tam karşı noktalarına yerleşmediği zaman parazit gerilim oluşmaktadır. Örnek homojen değilse, yine ilave gerilim meydana gelebilir. Parazit gerilimlerinin çoğunluğu elektrik akımının ve magnetik alanın yönüne bağlıdır ve bu nedenle akımın ve magnetik alanın yönlerini değiştirmekle Hall gerilimine etki gösterebilen gerilimleri ortadan kaldırmak mümkündür. Parazit gerilimlerin etkisini hesaba katmamak için, Hall gerilimi iki akım yönü ve iki magnetik alan yönü için olmak üzere toplam dört kez ölçüldü ($V_H(I^+, B^+)$, $V_H(I^-, B^+)$, $V_H(I^+, B^-)$, $V_H(I^-, B^-)$ değerleri ölçüldü). Sonuç olarak 3 ve 4 kontakları arasındaki hatasız Hall gerilimi değeri

$$V_H = [V_H(I^+, B^+) + V_H(I^-, B^+) + V_H(I^+, B^-) + V_H(I^-, B^-)]/4 \quad (2.7)$$

ifadesi ile bulundu. Bu değerin (2.6) denkleminde yerine konmasıyla R_H Hall sabitinin değeri bulunur.

p-tipi bir yarıiletken için delik konsantrasyonu

$$p = \frac{1}{R_H e} \quad (2.8)$$

ve n-tipi bir yarıiletken için elektron konsantrasyonu

$$n = -\frac{1}{R_H e} \quad (2.9)$$

ile verilmektedir. Hall sabitinin işareti parçacıkların yüküne bağlıdır, elektronlar için Hall sabitinin işareti negatif, delikler içinse pozitifdir.

Özdirenç ve taşıyıcı konsantrasyonu için aşağıdaki ifadeler kullanılarak

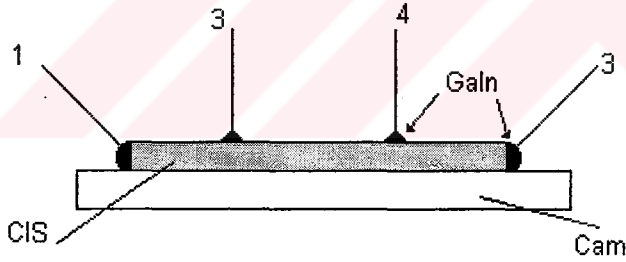
$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (2.10)$$

$$\sigma = ne\mu \quad (2.11)$$

yük taşıyıcılarının Hall mobilitesi bulunur.

2.5 CIS İnce Filmlerde İletkenlik-Sıcaklık Ölçümleri

CIS filmlerinde katkıların aktivasyon enerjisini ve filmin yasak bant genişliğini bulmak için iletkenlik sıcaklık ölçümleri yapıldı. Bunun için cam altlık üzerine kaplanan CIS filmi (1µm kalınlıkta) üzerine Ga/In ile kontaklar yapıldı (Şekil 2.11). Hazırlanan numune, sıcaklığı kontrol edilebilir ısıtıcıya yerleştirildi ve iki kontak ve Wan der Pouw yöntemleriyle iletkenlik-sıcaklık ölçümleri yapıldı.



Şekil 2.11 Sıcaklık-Özdirenç ölçümü için hazırlanmış numune.

CIS filminin iletkenliğini formül 2.11' deki gibi ifade etmek mümkündür. Burada n yük taşıyıcıların konsantrasyonu, μ mobilitedir. Yük konsantrasyonun (n) sıcaklıkla değişimi, mobilitenin (μ) değişiminden birkaç kat daha fazla olduğundan, iletkenliğin sıcaklığa bağlı $\sigma(T)$ değişiminin sadece konsantrasyonun (n) değişiminden belirlenebileceğini kabul edebiliriz. Düşük sıcaklıklarda yarıiletkenin iletkenliği katkılarla belirlendiğinde, bu durumda katkı atomlarının iyonizasyon (yada aktivasyon) enerjisi şu şekilde yazılabilir. [Caferov 1998]

$$\sigma = A \exp\left(-\frac{\Delta E}{2kT}\right) \quad (2.12)$$

Burada ΔE donör veya akseptörlerin iyonizasyon enerjisi, k Boltzmann sabiti ve A bir sabittir. Katkı ve örgü kusurlarının aktivasyon enerjisi ($\sigma - 10^3/T$) grafiğinden,

$$\Delta E = -2k \frac{\partial(\ln \sigma)}{\partial(1/T)} = \text{tg}(\varphi) \quad (2.13)$$

ifadesini kullanarak bulunabilir.

Benzer şekilde yüksek sıcaklıklarda özden yarıiletken için, iletkenliğin sıcaklıkla değişimi [Caferov 1998]

$$\sigma_i = B \exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right) \quad (2.14)$$

olarak yazılabilir. Burada E_g yasak bant genişliği ve B sabittir.

İletkenlik-sıcaklık ölçümlerinden, yarıiletkenin yasak bant genişliğini (E_g), ($\sigma_i - 10^3/T$) grafiğinden

$$E_g = -2k \frac{\partial(\ln \sigma_i)}{\partial(10^3/T)} = \text{tg}(\varphi) \quad (2.15)$$

formülünü kullanarak bulmak mümkündür.

2.6 CIS Filmlerde Katkılarının Difüzyon Parametrelerinin Ölçülmesi.

Katkıların CIS filmlerinde difüzyon katsayısı iki yöntemle incelendi. a) X-ışınları floresans (XIF) analizi ile örnekteki katkı atomları konsantrasyonu dağılımı ölçümleri ve b) Filmin iletkenliğinin tavlama zamanı ile ($\sigma - t$) değişimi ölçümleri. (Dzhafarov, 2000)

a) XIF Ölçümleri

Mo'la kaplanmış cam altlıklar, elektron bombardımanı ile vakumda buharlaştırma setinde hazırlandı. Daha sonra Mo filmin üzerine CIS filmi buharlaştırıldı ve Mo/CIS iki kat yapılar

240-250°C sıcaklık aralığında kuru argon ortamında tavlandı. Mo konsantrasyonun CIS filmi içinde difüzyon dağılımı, film üzerinden seri olarak ince tabakaların (yaklaşık olarak 0.1µm kalınlıkta, $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O} = 5:5:90$ çözeltisi kullanılarak) çıkartılması ve x-ışınları floresans analizi ile ölçüldü. Molibden atomlarının konsantrasyonu, $\text{MoK}\alpha$ (17,476 KeV) ışının şiddetinin CIS filmin kalınlığıyla dağılımından elde edildi. Mo'nun CIS' deki difüzyon katsayısı (1.12) formülü kullanılarak bulundu.

b) ($\sigma - t$) Ölçümleri

Molibdenin, CIS filmi içine difüzyon katsayısı, (düşük sıcaklıkta 240°C) iletkenliğin tavlama zamanına göre değişimi, ölçümünden belirlendi. Molibden katkı kaynağı CIS filminin arka tarafına yerleştirildi ($x=0$) ve katkı konsantrasyonu filmin üst yüzeyinden ölçüldü ($x=x_f$). t_1 ve t_2 anlarında filmin üst yüzeyindeki katkı konsantrasyonu $N_1(t_1)$ ve $N_2(t_2)$ ifade edilirse metal içine sabit kaynaktan ($N(0,t) = N_0$) katkı difüzyonu için katkı difüzyon konsantrasyonu ifadesinden (Dzhafarov, 1996).

$$D = \frac{x_f^2(t_2 - t_1)}{4t_1t_2} \left(\ln \frac{N_1(t_1)\sqrt{t_2}}{N_2(t_2)\sqrt{t_1}} \right)^{-1} \quad (2.16)$$

şeklinde çıkartılmıştır. Difüzyon tavlaması esnasında, CuInSe_2 filminin üst yüzeyindeki iletkenlik değişimine katkı konsantrasyonu değişiminin neden olduğu düşünüldüğünde katkının difüzyon katsayısı,

$$D = \frac{x_f^2(t_2 - t_1)}{4t_1t_2} \left(\ln \frac{\sigma_1(t_1).t_2}{\sigma_2(t_2).t_1} \right)^{-1} \quad (2.17)$$

şeklinde yazılabilir. Burada $\sigma_1(t_1)$, $\sigma_2(t_2)$ filmin üst yüzeyi ($x=x_f$)' nin t_1 ve t_2 anlarındaki iletkenliğidir. Böylece, t_1 ve t_2 zamanları için difüzyon tavlamasından sonra CuInSe_2 -Mo yapısının üst yüzeyindeki iletkenliğin ölçülmesiyle molibdenin, CuInSe_2 filmi içine difüzyon katsayısı (2.17) bağıntısından hesaplandı. Numuneye 10 dakikalık periyotlarla tavlama verildi ve CuInSe_2 nin üst yüzeyindeki iletkenliği dört kontak yöntemiyle ölçüldü. Karsılaştırma yapabilmek için benzer ölçüm molibden kaplanmayan CuInSe_2 örneği içinde yapıldı.

2.7 Metal – CIS Yapıların Hazırlanması

Metal (Mo, Ni, Ag, In, In/Ga) - CIS ve metal-cam eklemleri elektron demeti ile vakumda (10^{-5} torr) buharlaştırma yöntemi kullanılarak (Leybold-Heraeus PD-180) hazırlandı. Buharlaştırma sürecinde CIS filminin üzerindeki metalik filmin kalınlığı, kalınlık ölçer (Deposition Controller Inficon-Leybold) kullanılarak 20–40 nm aralığında ölçüldü. CIS ve cam altlıkların yüzeyi metal kaplanmadan önce temizleme işlemine tabii tutuldu. CIS filmlerin elektrik ölçümlerinde In/Ga eutektik alaşımı ve Ag metali (silver paste) omik kontak olarak kullanıldı.

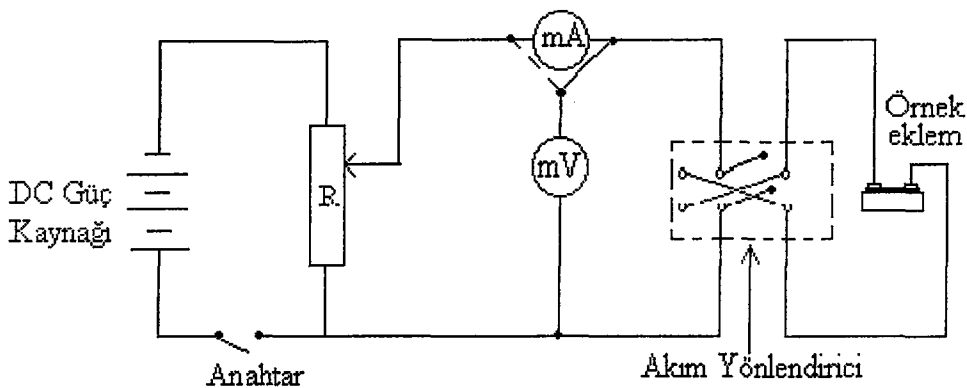
2.8 Akım-Gerilim Karakteristikleri Ölçümleri

Elde edilen metal-CIS yapılar, elektriksel ölçümlerde kullanmak üzere Şekil 2.12’ deki gibi hazırlandı.



Şekil 2.12 Akım-Gerilim karakteristiği ölçümü için hazırlanan numune.

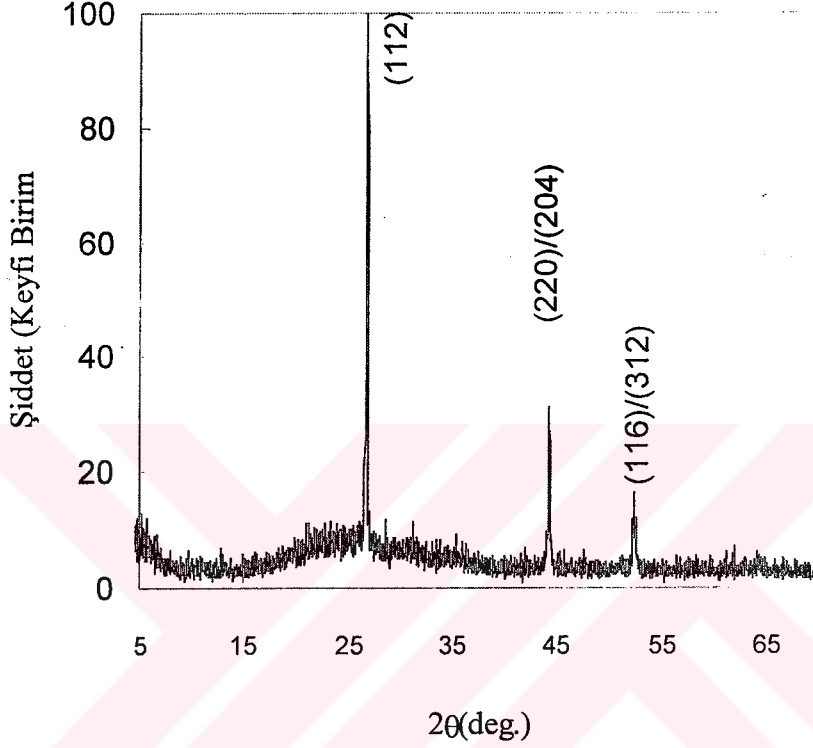
Kontak metaline ve CIS yüzeylere sıvı In/Ga kontak yapıldı ve buraya temas ettirilen ince bakır tel ile akım gerilim karakteristiği ölçüm devresine bağlantı yapıldı. İki kontak arasındaki akım-gerilim karakteristikleri oda sıcaklığında ölçüldü. Akım-gerilim karakteristiklerinin elde edilmesinde kullanılan devrenin şeması Şekil 2.13’de gösterilmektedir.



Şekil 2.13 Akım-gerilim karakteristiğinin ölçüm devresi

3. BULGULAR ve TARTIŞMA

3.1 CIS Filmlerin Kristal Yapısı



Şekil 3.1 CuInSe₂ filminin x-ışını kırınım deseni.

CuInSe₂ filmlerin kristal yapısı ölçümü için ince film örnek hazırlandı ve ölçüm setine yerleştirildi. Ölçüm oda sıcaklığında (CuK α ışını) için $3^\circ < 2\theta < 70^\circ$ aralığında $3^\circ/\text{dak.}$ hızında yapıldı. Tarama hızı 2θ aralığı içinde $26-28^\circ$ ve $44-45^\circ$ aralıklarında daha çok veri elde edebilmek için $0,2^\circ/\text{dak.}$ hızında yapıldı. Şekil 2.3 CuInSe₂ filmlerin x-ışını kırınım desenini göstermektedir.

Üç yoğun pik (112), (204)/(220) ve (116)/(312) düzlemlerini gösterir. İki en yoğun kırınım pikinin şiddetleri oranı $I(112)/I(220)$ 3,3 civarındadır. Bu sonuçlara göre CIS filmde tek kristallerin çoğunun (112) düzlemine yönelmiş olduklarını görüldü.

CuInSe₂'nin örgü parametreleri (112), (204) ve (220) piklerinden (2.3) formülü kullanılarak $a=b=5,784\text{\AA}$ ve $c=11,568\text{\AA}$ olarak hesaplandı.

3.2 CIS Örneklerinin Elektriksel Özellikleri

Cam üzerine CIS filmi kaplanan örneklerin iletkenlik tipi ölçümünde TEMK yöntemi, özdirenç ölçümleri için Wan der Pouw ve taşıyıcı konsantrasyonu ölçümleri için Hall yöntemi kullanıldı. Bu ölçümler, katkı yapılmamış CuInSe_2 örneklere iletkenlik sıcaklık ölçümleri uygulanmadan önce yapıldı ve bulunan sonuçlar çizelge 3.1’de gösterildi.

Çizelge 3.1 CuInSe_2 ince filmin iletkenlik sıcaklık ölçümünden önceki elektriksel özellikleri

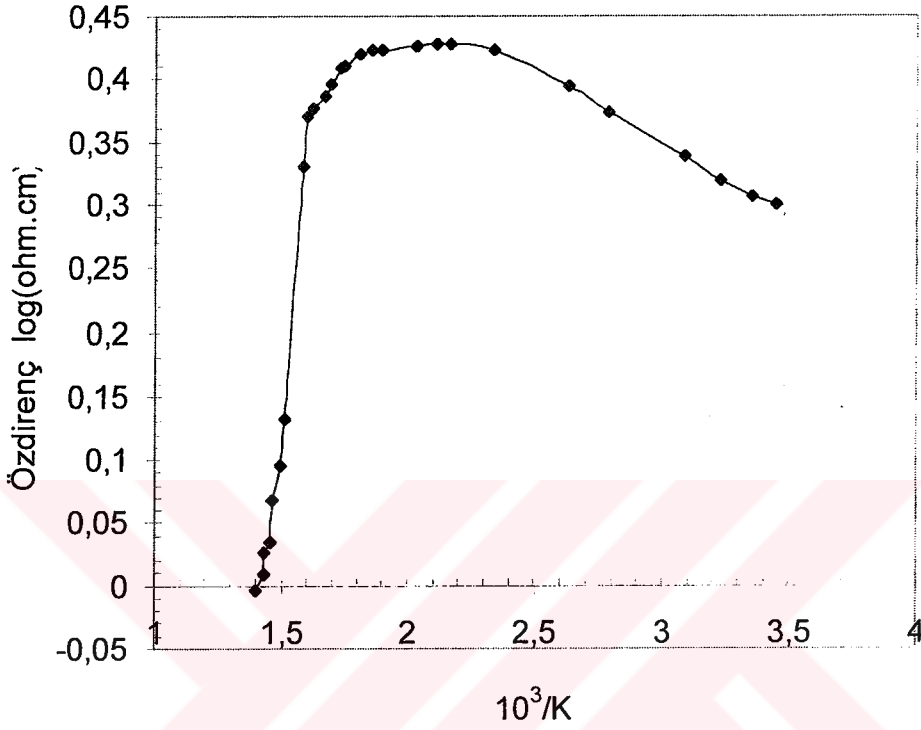
İletkenlik Tipi	Konsantrasyon($1/\text{cm}^3$)	İletkenlik (ohm.cm^{-1})	Mobilite($\text{cm}^2/\text{V.sn}$)
p-tipi	$2,8 \cdot 10^{20}$	390,1	8,83

CIS filmlerle beraber CIS hacimsel örneklerin elektriksel özellikleri araştırıldı. Bölüm 2.1’de ifade edilen yöntemle elde edilen $9 \times 2 \times 1,3$ mm boyutunda polikristal CIS örneğinin sıcaklıkla değişimi $300 - 723$ K aralığında ölçüldü. Çizelge 3.2’ de CIS hacimsel örneğin $\rho=f(T)$ ölçümlerinden (tavlamadan) önce ve sonra oda sıcaklığındaki elektriksel parametreleri verilmiştir. Tavlama neticesindeki delik konsantrasyonunun $2,2 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ den $1,3 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ değerine azalması ve mobilitenin $22,8$ ’den $42,8 \text{cm}^2/\text{V.s}$ ’ ye artması gözlemlendi.

Çizelge 3.2 CIS hacimsel örneğin elektriksel özellikleri

İşlem	İletkenlik Tipi	Konsantrasyon($1/\text{cm}^3$)	İletkenlik (ohm.cm^{-1})	Mobilite($\text{cm}^2/\text{V.sn}$)
Tavlamadan Önce	p-tipi	$2,232 \cdot 10^{17}$	0,8144	22,792
Tavlamadan Sonra	p-tipi	$1,303 \cdot 10^{16}$	0,9508	42,75

Şekil 3.2’de CIS örneğin $295-713\text{K}$ sıcaklık aralığında özdirencinin sıcaklıkla değişim eğrisi ($\rho= f(10^3/T)$) gösterilmektedir. Bu grafikten CIS örneğin yasak bant genişliği eşitlik 2.15 kullanılarak $E_g= 1,03\text{eV}$ olarak bulundu. Bu değer literatürde verilen $E_g= 1,02\text{eV}$ (Çizelge 1.2) değerine çok yakındır.

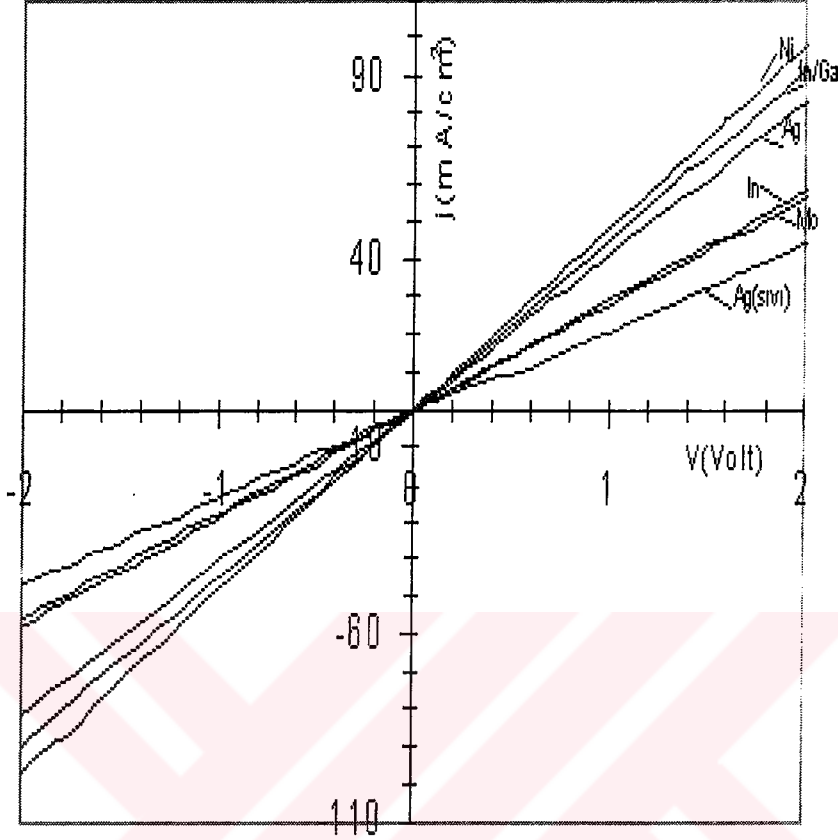


Şekil 3.2 Hacimsel CIS örneğinin özdirencinin sıcaklıkla değişimi.

3.3 Metal-CIS Kontakların Akım-Gerilim karakteristikleri

Bu çalışmada Bölüm 2.7’de ifade edilen buharlaştırma yöntemiyle hazırlanan Mo-CIS, Ni-CIS, Ag-CIS, In-CIS, In/Ga-CIS, AG(sıvı)-CIS kontakların elektriksel karakteristikleri oda sıcaklığında incelendi. Bunun için aynı p-tipi CIS örneğe Mo, Ni, In, Ag kontakları buharlaştırıldı In/Ga ve Ag(sıvı) kontakları kimyasal olarak çökertilmiştir. Daha sonra numuneye 260°C de 10 dakika tavlama verildi ve akım-gerilim ölçümleri yapıldı. Ölçüm sonuçları Şekil 3.3.’de gösterilmektedir. Şekil3.3’den farklı metal-CIS kontaklar için elde edilen özdirençler Çizelge 3.3’de verilmektedir

Ni-Mo-In-Ag-In/Ga(sıvı)-Ag(sıvı) Kontak



Şekil 3.3 Metal(Ni, Mo, In, Ag, In/Ga) – CIS kontaklarının J-V karakteristikleri.

Çizelge 3.3 Mo, Ni, Ag, In/Ga, In, AG(sıvı) metallerinin termodinamik iş fonksiyonları ile bu metallerin CIS filmi üzerindeki kontak öz dirençlerinin karşılaştırılması

Metal	ϕ_m (eV)	R(ohm.cm ²)
Ni	5,15 [12]	$2,05 \times 10^{-2}$
	5,22 (100) [13]	
	5,04 (110) [13]	
	5,35 (111) [13]	
Mo	4,6 [12]	$3,33 \times 10^{-2}$
	4,53 (100) [14]	
	4,95 (110) [14]	
	4,55 (111) [14]	
	4,36 (112) [14]	
	4,50 (114) [14]	
	4,55 (332) [14]	

Ag	4,26 [15]	$2,3 \times 10^{-2}$ $4,1 \times 10^{-2**}$
	4,64 (100) [15]	
	4,52 (110) [15]	
	4,74 (111) [16]	
In	4,12 [17]	$3,2 \times 10^{-2}$
In/Ga	—	$2,1 \times 10^{-2**}$
Ga	4,2* [18]	

*Ga elementinin çıkış işi değeri kontak potansiyeli tekniği ile diğer elementlerin fotoelektrik yöntemle bulunmuştur.

** Bu kontaklar sıvı In/Ga ve sıvı Ag (silver paste) kullanılarak yapılmıştır.

Tablodan görüldüğü gibi nikelin kontak öz direnci $2,05 \times 10^{-2}$ ohm.cm² olarak ölçülmüştür ve kontak yapılan diğer metaller arasında en iyi omik kontak özelliği göstermektedir. Kontak metallerin öz dirençleriyle çıkış işleri arasında bir ilişki gözlenmemiştir.

3.4 Molibdenin CuInSe₂ İnce Filme Difüzyonu,

CIS güneş pillerinde Mo omik kontak olarak en çok kullanılan metaldir. Mo-CIS eklemlerin elektrik özellikleri bölüm 3.3 de ve [6,20,34,35,36] çalışmalarda incelenmiştir ve omik karakteristiğe sahip olduğu gösterilmiştir. Halbuki güneş pillerini hazırlama sürecinde Mo'nin CIS filmine difüzyonu ve filmin özelliklerine etkisi ele alınmamıştır.

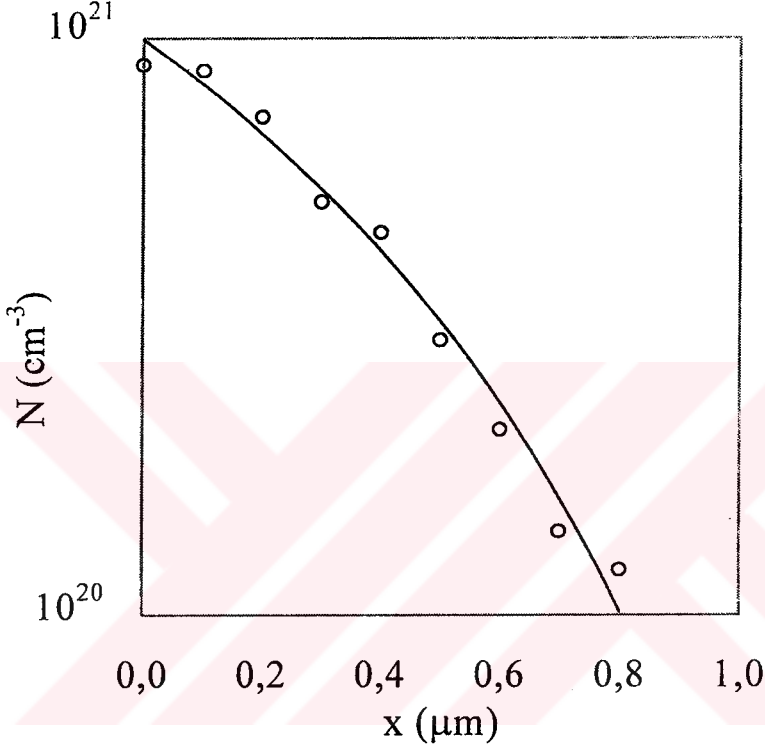
Bu çalışmada Mo'nin CIS filmine difüzyonu 240°C – 520°C sıcaklıklar aralığında XIF floresans yöntemiyle incelendi (Bölüm 2.6.a) Ayrıca Mo difüzyonunun CIS filminin elektriksel özelliklerine etkisi iletkenlik-sıcaklık ölçümleri ile araştırıldı (Bölüm 2.5).

Mo/CIS tabakalar 430°C de 10 dakika tavlandıktan sonra CIS filmindeki Mo konsantrasyon dağılımı Şekil (3.4)'de verilmiştir. Bu dağılımdan Mo'nun CIS içine 430°C'de difüzyon katsayısı $D = 2,1 \times 10^{-12}$ cm²/s olarak hesaplandı (Bölüm 2.6.a).

Düz eğri molibdenin sabit kaynaktan difüzyonunun teorik hesaplanmış konsantrasyonun kalınlık boyunca değişimini verir (Caferov, 1998).

$$N(x, t) = N_0 \left(1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (3.1)$$

burada erf düzeltme fonksiyonudur.

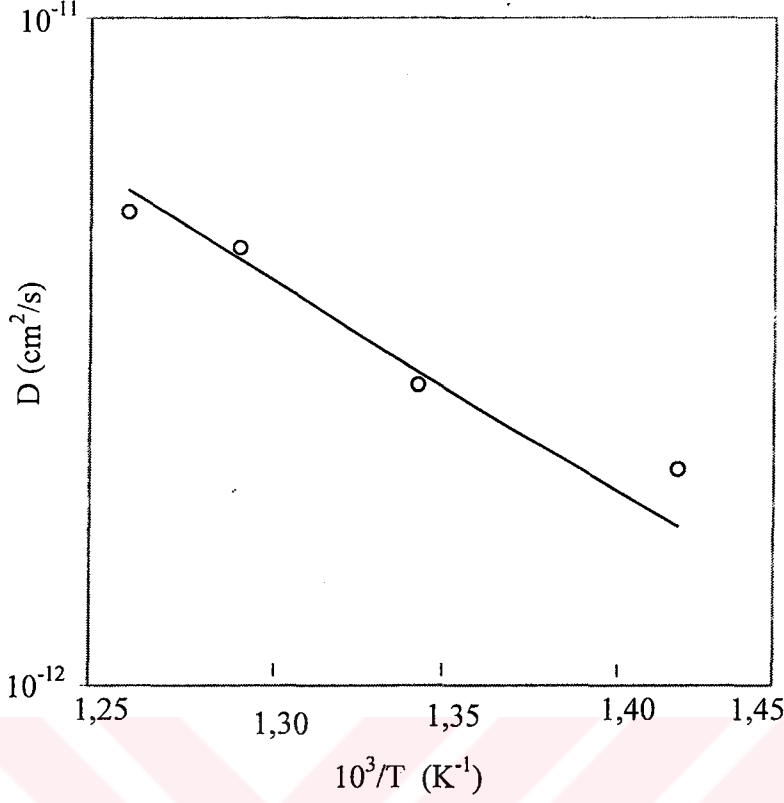


Şekil 3.4 Molibdenin, CuInSe_2 ince film içindeki konsantrasyon eğrisi. ($T = 430^\circ\text{C}$, 10dak.)

Şekil(3.4)'teki Molibden konsantrasyonunun deneysel sonuçları teorik sonuca oldukça yakın olarak bulunmuştur. $240\text{-}520^\circ\text{C}$ sıcaklıklarında, konsantrasyon eğrilerinden elde edilen CIS filminde Molibdenin etkin difüzyon katsayısı

$$D = 1,3 \times 10^{-8} \exp\left(-\frac{0,53}{kT}\right) \quad (3.2)$$

bağıntısını gerçeklediği görüldü. Şekil(3.5) $240\text{-}520^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında, Molibdenin CIS filmi içine etkin difüzyon katsayılarının sıcaklıkla değişim eğrisidir.



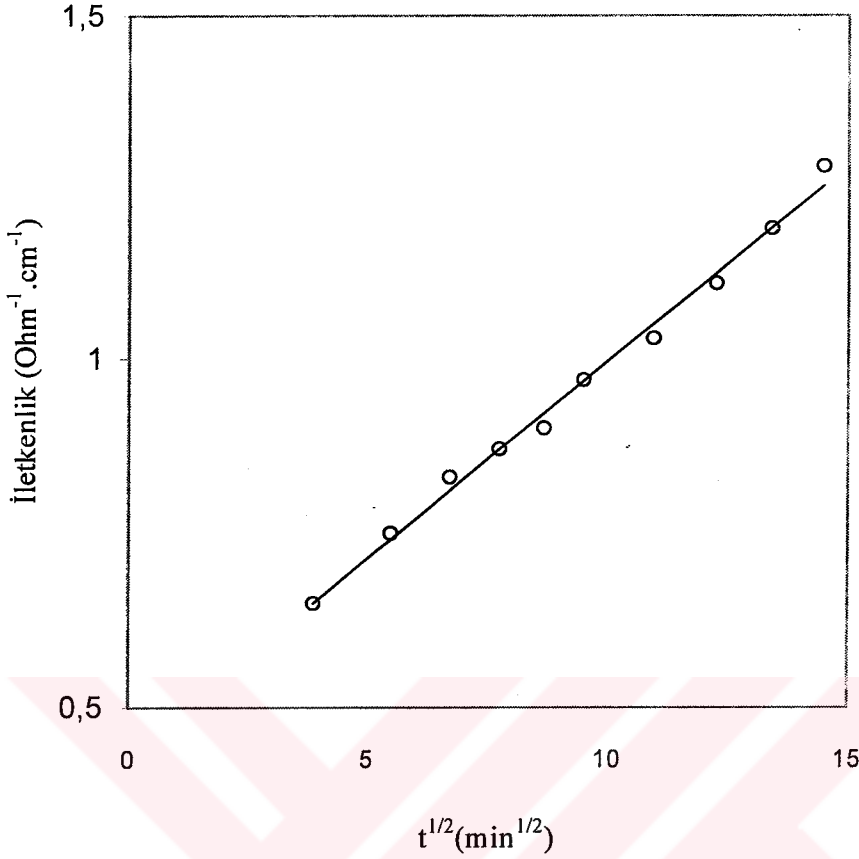
Şekil 3.5 Molibdenin CuInSe₂ filmi içine difüzyon katsayısının sıcaklıkla değişimi

Molibdenin (0,53eV)'luk aktivasyon enerjisinin küçük değeri ve CIS filmindeki tane sınırları ve dislokasyon üzeri hareketi ile açıklamak mümkündür.

3.5 Mo Difüzyonunun CIS Filmin Elektrik Özelliklerine Etkisi

CIS/Mo/Cam yapılarda Mo difüzyonunun CIS filmin elektrik özelliklerine etkisi, Bölüm (2.6.b) de ifade edildiği gibi iletkenlik-tavlama süresi $\sigma(t)$ grafiğinden elde edildi.

Şekil 3.6'da CIS filmin iletkenliğinin tavlama süresi ile değişimi gösterilmektedir ($T=240^\circ\text{C}$ için). Denklem (2.17) kullanılarak bu grafikten elde edilen Mo difüzyon katsayısının değeri $D = 1,3 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$ olarak bulundu ($T=240^\circ\text{C}$).

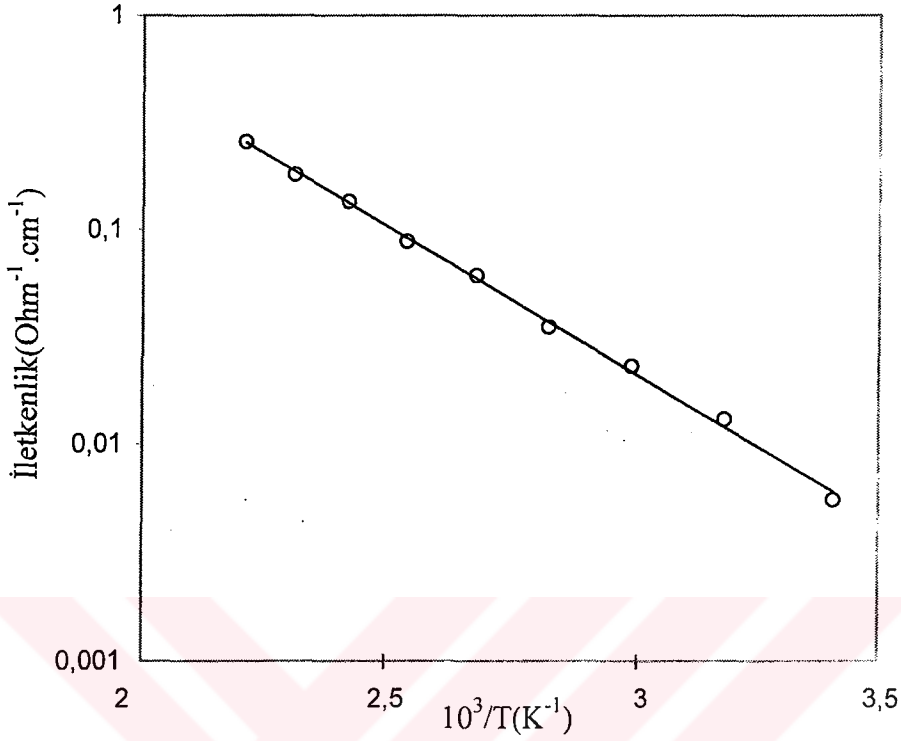


Şekil 3.6 ($T=240^\circ\text{C}$ 'de) Molibdenin difüzyon ettiği, CuInSe_2 filminin iletkenlik-tavlama zamanı eğrisi

Mo'nin iyonizasyon enerjisini bulmak için molibden ile difüzyon yöntemiyle katkılanmış CIS filminde iletkenlik-sıcaklık ölçümleri yapıldı. Şekil 3.7'de Mo katkı yapılmış CIS filmin iletkenlik sıcaklık ölçüm sonuçları gösterilmektedir. Bu şekilden elde edilen iyonizasyon enerjisi $\Delta E=0,27\text{eV}$ 'dur.

Mo ile katkılanmamış CIS filmlerinde de aynı değerli iyonizasyon enerjisi görüldü. Böylece Mo ile katkılanmış ve temiz CIS filmlerinde aynı iyonizasyon enerjili ($0,27\text{eV}$) düzeyin gözlenmesi, filmdeki noktasal kusurlardan meydana gelmesi ile yorumlamak mümkündür.

p-tipi CIS filmlerinin Mo atomları ile difüzyon yöntemiyle katkılандığında filmlerin iletkenliği artmaktadır (Şekil 3.6). Bu sonuçlar Mo'in CIS filmlerinde bir akseptör gibi davranış gösteren katkı olarak yorumlanabilir. Öte yandan Mo ile katkılanmış CIS filmlerinde yeni bir akseptör tipi enerji düzeyinin meydana gelmesi bu çalışmada gözlenmemiştir. Bu iki birbirine zıt olan sonuçları, Mo'nin direkt olmayan yolla CIS filmlerinin elektrik özelliklerine etkisi ile açıklanabilir.



Şekil 3.7 Molibden katkı yapılmış $CuInSe_2$ filmin iletkenliğinin sıcaklığa bağlılığı

Polikristal CIS filmlerde katkıların hızlı hareketleri için tanecik sınırları arasında kanalların, kusurların (dislokasyonlar) ve boşlukların varlığı söz konusudur. Aktivasyon enerjisinin küçük değeri ve molibdenin etkin difüzyon katsayısının büyük değere sahip olması, molibdenin bu kusurlar vasıtası ile CIS film içine kolayca hareket etmesi neden olmaktadır.

P-tipi $CuInSe_2$ 'e molibden tarafından difüzyon katkısı iletkenlikte artışa neden olmuştur, yani filmin elektriksel özelliklerine molibden akseptör etkisi göstermiştir. Diğer taraftan çalışılan sıcaklık aralığında (280-450K) molibdenin $CuInSe_2$ filme difüzyonu yarıiletkenin yasak enerji aralığına yani bir enerji seviyesi ilave etmemiştir. Bu açık çelişkinin açıklaması: molibden difüzyonunu, $CuInSe_2$ 'in yerel yüklü nokta kusurlarının konsantrasyonundaki değişime neden olması ile açıklandı. Donör davranışı gösteren $CuInSe_2$ deki Selen boşlukları (V_{Se}^+) ve akseptör özelliği gösteren bakır (V_{Cu}^-), indiyum (V_{In}^-) atomları boşluklarını göz önünde bulundurursak, VI grup elementi olan molibdenin belirli bir kısmı donör selenyum (V_{Se}^+) boşluklarını doldurabilmektedir.

Kütle etki kanuna göre,

$$N(V_{Se}^+) . N(V_{Cu}^-) . N(V_{In}^-) = K \quad (3.3)$$

CuInSe₂ içindeki yüklü selenyum boşluklarının $N(V_{Se}^+)$ konsantrasyonundaki azalma, indiyum $N(V_{In}^-)$ ve bakır $N(V_{Cu}^-)$ akseptör boşluklarının konsantrasyonunda artma ile sonuçlanır. Burada K, Schottky kusurları formu için reaksiyon sabitidir.

4. SONUÇLAR

CuInSe₂ filmleri, Mo ile kaplanmış cam altlıkların üzerine buharlaştırma ve selenleştirme yöntemiyle elde edildi. Filmlerin kristalik yapısı, yasak bant genişliği ve elektriksel özellikleri sırası ile X-ışınları kırınım, X-ışınları floresans, termoprob ve Wan der Pauw yöntemleriyle araştırıldı.

CIS güneş pillerinde alt omik kontak rolünü oynayan Mo'nin difüzyonu 240-520°C aralığında X-ışınları floresans yöntemiyle incelendi ve Mo atomlarının difüzyon katsayısını CIS filmlerinde $D=1,3 \times 10^{-8} \exp(-0,53/kT)$ şeklinde değiştiği ölçüldü. Mo ile kaplanmış p-tipi CIS filmlerinin iletkenliğinin artması donör-akseptör etkileşmesi ile yorumlandı ve katkılanmış örnekte $\Delta E=0,27 \text{ eV}$ 'luk enerji düzeyi meydana gelmesinin CIS filminin yapısal kusurları ile ilişkili olduğu şeklinde açıklandı.

CIS filmlerinin iletkenliğinin sıcaklıkla değişimi ölçümlerinden CIS'in yasak bandının genişliği $E_g=1,03 \text{ eV}$ olarak bulundu.

Aynı p-tipi CIS filmin üzerine yapılmış olan Mo-CIS, Ni-CIS, Ag-CIS, In-CIS, In/Ga-CIS kontaklarının akım-gerilim karakteristikleri incelendi ve Ni-CIS kontağın en düşük kontak direncine sahip olduğu görüldü.

Bu çalışmanın sonuçları, yüksek verimli CIS-CdS güneş pillerinin üretim teknolojisinde faydalı olabilir ve Dzhaferov (2000a) , Dzhaferov (2000b) makalelerinde yayınlanmıştır.

KAYNAKLAR

1. Marika, Bodeg A., ,Karin Granath, Lars Stolt (2000)“Growth of Cu(In,Ga)Se₂ thin films by coevaporation using alkaline precursors”, Thin Solid Films 361-362 (2000) 9-16
- 2 . Tuttle, John R., D. S. Albin ,A. Tennant, A.M .Gabor, M, Contreras, R. Noufi (1994) “Characterizasyon of variable-band gap thin-film Cu(InGa)Se₂:a simple model for the interdiffusion of In and Ga in alloy structures” Solar Energy Materials and Solar Cells 35,193-201
3. Başol, Bülent M., Vijay K. Kapur, Arvind Halani, Craig R. Leidholm(1996) “Cu(In,Ga)Se₂ thin films and solar cells prepared by selenizasyon of metallic precursors”, J. Vac.Sci Technol. A14(4), Jul/Aug 1996
4. Abou-Elfotouh, F.A., L.L. Kazmerski ,R.J. Matson, D.J. Dunlavy, and T.J. Coutts (1990)“Studies of the electrical and interface properties of the metal contacts to CuInSe₂ single crystals” J. Vac. Sci. Technol. A 8(4),July/Aug 1990
5. Matson, R.J., O. Jamjoum, A.D. Buonaquisti, P.E. Russell, L. L. Kazmerski, P. Sheldon, R.K. Ahrenkiel (1984) “Metal contacts to CuInSe₂”, Solar Cells,11(1984) 301-305
6. Bawron, J. W., S, D. Damaskinos and A. E. Dixon , (1991) Solar Mat. Sol. Cells 31,159
7. Guillen, C., J. Herrero (1998) “New approaches to obtain CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ thin films by combining electrodeposited and evaporated precursors”, Thin Solid Films 323(1998) 93-98
- 8 . Basol, Bulent M., Vijay K. Kapur, Arvind Halani (1991) “Advances in high efficiency CuInSe₂ solar cells prepared by the selenizasyon technique” IEEE Photovoltaic specialists conference october 7-11, 1991
9. Katsumi Kushiya, Hideki Hakuma, Hideki Sano, Akira Yamada, Makoto Konagai (1994) “Effects of post-deposition heat treatments on ZnO/CdS/CuInSe₂”, Solar Energy Materials and Solar Cells 35(1994) 223-229
10. Nishitani, M., M Ikedai T. Negami, S Kohoki, N. Kohara, M. Terauchi. H.Wada. T. Wada (1994) “Fabrication of substrate-type CuInSe₂ thin film solar cells.
11. Kittel, C., Introduction to Solid State Physics, 6th Edition, John & Wiley Sons. Inc.. New York , London, Sydney, (1986)
12. Eastman, D. E. Phys. Rev. Sect. B, 2,1, 1970
13. Baker, B. G.,Johnson, E. B., and Marie, G.I.C., (1971)Surf. Sci., 24,572.
14. Berge, Gartland, and Slagsvold, Surf. Sci., (1974) 43,275.
15. Dweydari, A. W. And Mee, C. H. B., (1975) Phys. Status Solidi A, 27, 223.

16. Dweydari, A. W. And Mee, C. H. B., (1973) Phys. Status Solidi A, 17, 247.
17. Peisner, J., Roboz, P., and Barna, P. B., (1971) Phys. Stat. A, 4, K187.
18. Osipova, E. V., Shurmovskaya, N. A., and Burshtein, R. Kh., Elektrokimiya, (1969) 5(10), 1139, (in Russian).
19. Preven Kumar, A., and K. V. Reddy (1997) "Cadmium diffusion in CuInSe₂ thin film" Semicond. Sci. Technol. 12(1997) 966-969
20. Ghosh, B., D. P. Chakraborty and M. J. Carter (1996) "A novel back-contacting technology for CuInSe₂ thin films". Semicond. Sci. Technol. 11(1996) 1358-1362.
21. Nelson, A. J., D. W. Niles, and L. L. Kazmerski, D. Rioux, R. Patel and H. Höchst (1992), "Photoemission study on the formation of Mo contacts to CuInSe₂" J. Appl. Phys. 72 (3), 1 August 1992.
22. Chung Yang, L., and A. Rockett (1993) "Cu-Mo contacts to CuInSe₂ for improved adhesion in photovoltaic devices" J. Appl. Phys. 75(2), 15 January 1994.
23. Caferov, T., (1998) Yarıiletken fiziği-1, Yıldız Teknik Üniversitesi Matbaası. İstanbul.
24. Cafer, T., (2000) Katihal Elektroniği, Yıldız Teknik Üniversitesi Vakfı yayınları, İstanbul.
25. Ben, G. Streetman and Sanjay Banerjee (2000) Solid State Electronic Devices, Prentice Hall.
26. Özkan, M. (1998) CuInSe₂ Filmlerinin Üretimi, Yapısal ve Optik Özellikleri. Yüksek Lisans Tezi , KTÜ Fizik Bölümü.
27. Süngü, B. (2000) CuInSe₂-GaAs Eklemlerin Elektriksel Özellikleri, Yüksek lisans Tezi, YTÜ Fizik Bölümü.
28. Yeşilkaya, S., (1999) γ -Işınlarının Cu-GaAs Eklemlerin Elektriksel Karakteristiklerine Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fizik Bölümü.
30. Dzhaferov, T.D., M. S. Sadıgov, E. Cıngı, E. Bacaksız, M. Çalışkan (2000a) "Molybdenum diffusion in CuInSe₂ thin films", Journal of Material Science Letters. 19,2000, 1521-1524
31. Dzhaferov, T.D., M. S. Sadıgov, E. Cıngı, E. Bacaksız, M. Çalışkan (2000b) "Molybdenum diffusion in CuInSe₂ thin films", Proc. 12th Int. Conf. Ternary and Multinary Compounds Jpn. J. Appl. Phys. Vol.39 (2000) Suppl.39-1, pp. 194-195
32. Akpınar, S., (1979 Yarıiletkenler Fiziği, Denel Fizik Kürsüsü İstanbul Üniversitesi)
33. Dzhaferov, T. D., (1996), Phys. Stat. Sol. (A) 158, 335
34. S. Raud and M. A. Nicolet, (1991) Thin solid films 201, 361

- 35 Moons, E., T. Engelhard and D. Cahen, J. Electron. Mat. 22 (1993) 275
- 36 Russel, P. E., O. Jamjoum, R. K. Ahrenkiel and L. L. Kazmerski, (1982) Appl. Phys. Lett. 40 995
- 37 Kazmerski, L.L., (1976) CuInSe₂/CdS Thin film Solar Cells, Sharing the Sun Solar Technology in Seventies, Photovoltaics and Materials, 6,150-158.
- 38 Neumann, H., Kühn, G. And Schumann, B., (1981) Adamantine Ternary Epitaxial Layers, Prog. Cryst. Growth. Charact., 3,157-178.



ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi	12.10.1970	
Doğum yeri	Sivas/Su�ehri	
Lise	1986-1988	Beylerbeyi Lisesi
Lisans	1990- 1994	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü
Yüksek Lisans	1999-2002	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Bölümü
Çalıştığı Kurum	1997-Devam ediyor	Yıldız Teknik Üniversitesi Araştırma Görevlisi

