

T.C.
MUĞLA SITKI KOÇMAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANABİLİM DALI

Cu(In,Ga)Se₂ TABANLI GÜNEŞ PİLLERİNDE
GÖVDE İÇİ ve ARA YÜZEY
TUZAK DURUMLARININ İNCELENMESİ

DOKTORA TEZİ

ADEM DÖNMEZ

ARALIK 2015

MUĞLA

MUĞLA SITKI KOÇMAN ÜNİVERSİTESİ

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEZ ONAYI

ADEM DÖNMEZ tarafından hazırlanan **Cu(In,Ga)Se₂ TABANLI GÜNEŞ PİLLERİNDE GÖVDE İÇİ ve ARA YÜZEY TUZAK DURUMLARININ İNCELENMESİ** başlıklı tezinin, 01/12/2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Fizik Anabilim Dalı'nda doktora derecesi için gerekli şartları sağladığı oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

TEZ SINAV JURİSİ

Prof. Dr. Mehmet KASAP (**Jüri Başkanı**)

Yoğun Madde Fiziği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi, Ankara

İmza:

Prof. Dr. Habibe BAYHAN (**Danışman**)

Fizik Ana Bilim Dalı, Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla

İmza:

Prof. Dr. Murat BAYHAN

Fizik Ana Bilim Dalı, Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla

İmza:

Prof. Dr. A. Sertap KAVASOĞLU

Fizik Ana Bilim Dalı, Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla

İmza:

Doç. Dr. Serpil ŞAKİROĞLU

Katıhal Fiziği Ana Bilim Dalı, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir

İmza:

ANA BİLİM DALI BAŞKANLIĞI ONAYI

Prof. Dr. Arif NESRULLAZADE

Fizik Ana Bilim Dalı Başkanı, Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla

İmza:

Prof. Dr. Habibe BAYHAN

(Danışman) Fizik Ana Bilim Dalı, Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla

İmza:

Savunma Tarihi:01/12/2015

Tez çalışmalarım sırasında elde ettiğim ve sunduğum tüm sonuç, doküman, bilgi ve belgelerin tarafımdan bizzat ve bu tez çalışması kapsamında elde edildiğini; akademik ve bilimsel etik kurallarına uygun olduğunu beyan ederim. Ayrıca, akademik ve bilimsel etik kuralları gereği bu tez çalışması sırasında elde edilmemiş başkalarına ait tüm orijinal bilgi ve sonuçlara atıf yapıldığını da beyan ederim.

Adem DÖNMEZ

01/12/2015



ÖZET

Cu(In,Ga)Se₂ TABANLI GÜNEŞ PİLLERİNDE GÖVDE İÇİ ve ARA YÜZEY TUZAK DURUMLARININ İNCELENMESİ

Adem DÖNMEZ

Doktora Tezi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Habibe BAYHAN

Aralık 2015, 211 sayfa

Bu çalışmada ışık ve gerilim uygulanarak oluşturulan farklı yarı kararlı durumlar altında bırakılan ve Cu ile Ga stokiometrik oranları; $Ga/(In+Ga) : (0 \text{ ve } 0.18)$ ve $Cu/(In+Ga) : (0.9 \text{ ve } 0.8/0.75)$ olan ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se₂ - CIGSe tabanlı ince film güneş pillerinin arayüz ve gövde bölgelerinin elektronik özellikleri incelenmiştir. Aygıt içindeki soğurucu tabaka arayüzü ve uzay yük bölgesindeki kusur dağılımlarını belirlemek üzere Kapasitans – Gerilim, Kusur Spektroskopisi (Admittans Spektroskopisi – AS ve Derin Seviye Geçiş Spektroskopisi – DLTS) ve Akım – Gerilim ölçümleri yapılmıştır. Yarı kararlı durumlar, LSS (kısa devre konumunda ışık ile aydınlatma – Light Soaking Short) - ve LSO (açık devre konumunda ışık ile aydınlatma – Light Soaking Open) olmak üzere iki farklı devre modunda ve ters besleme gerilim (REV) koşulu altında oluşturulmuştur.

Aydınlık altındaki akım – gerilim ölçümlerinde özellikle bakır içeriği az olan örneklerde büyük F.F. bozunumunun (gerilimesi) ortaya çıktığı gözlemlenmiştir. F.F. bozunum (çift diyot – kink) etkisi p^+ tabaka modeli ile açıklanmıştır.

Kapasitans – gerilim ve Admittans spektroskopisinden elde edilen sonuçlara göre CIGSe/CdS eklem arayüzüne yakın bölgede ince ve yüksek negatif yük yoğunluklu (p^+ tabakası – Kusur tabakası (Defect Layer) – DL) bir tabakanın varlığı önerilmiştir. Bu durum azınlık taşıyıcı sinyalinin (N1 olarak tanımlanan) aktivasyon enerjisi ve yüksek ileri besleme gerilimlerinde ($U > 0.8 \text{ V}$) oluşan akımı engelleyici bir enerji bariyeri ile ilişkilendirilebilir. Açık devre koşulu (LSO) altında oluşturulan yarı kararlı durum sonucunda en dar kusur tabakası, en sığ N1 sinyali ve en düşük bariyer elde edilmiştir. Diğer bir yandan ters besleme koşulu altında ise kusur tabakası genişlemekte, N1 sinyalinin aktivasyon enerjisi artmakta (veya değişmemekte) ve bariyer yüksekliği artmaktadır. Kısa devre koşulu (LSO) altında incelenen örneklerin DL, N1 sinyalinin aktivasyon enerji ve bariyer yüksekliği değerleri LSO ve REV koşulu altında elde edilen değerler arasında kalmaktadır. Bu davranış, kompleks $V_{Se}-V_{Cu}$ kusur modeli ele alınarak anlaşılabilir. Açık devre koşulu altında uygulanan aydınlatma ile p^+ tabakasına daha fazla boşluk sağlanmakta ve böylece

daha fazla negatif yüklü $V_{Se}-V_{Cu}$ kompanse olmuş verici durumların sayısı artmaktadır. Bunun sonucunda p^+ tabakası, CV profil eğrisini daha homojen (düzgün) hale getirecek biçimde daralmaktadır. Ara yüzeyden boşlukların uzaklaştığı karşıt durum ters besleme koşulunda oluşmaktadır. Bu durumda CIGSe/CdS arayüzünde var olan çok derin negatif çift yüklü $V_{Se}-V_{Cu}$ kompleks kusuru, admittans spektroskopisinde gözlemlenen N1 sinyalinin aktivasyon enerjisindeki artışı açıklamaktadır.

Daha fazla bakır içeriği bulunan ($Cu/(In+Ga) = 0.9 : Cu_R$) örneğin DL genişliği, daha az bakır içeriği bulunan ($Cu/(In+Ga) = 0.8$ veya $0.75 : Cu_P$) örnek ile karşılaştırıldığında daha dar olduğu belirlenmiştir. $Cu/(In+Ga)$ oranına bağlı olan kompleks Se ve Cu boşluk kusur sayısı, bu tür davranışların oluşumundan sorumludur. Cu_R örnekten elde edilen N1 sinyalinin yayımlanma oranı, Cu_P örneğinkinden daha yüksektir. Uygulanan bütün yarı kararlı durumlarda CIGSe/CdS arayüzüne yakın bölgedeki negatif yük yoğunluğu Cu_P örnekte daha fazladır. Diğer taraftan AS'den hesaplanan adım yüksekliği (SH) değeri eklem n-tip tabaka kalınlığı (W_n) ile uyum içindedir. Cu_P örneklerde ve LSS sonrasındaki düşük F.F. değeri, soğurucu tabaka arayüz bölgesine yakın negatif yük sayısının fazla olması (CV profil eğrilerinde), arayüzdeki Fermi enerji seviyesi ile iletkenlik bandı arasındaki büyük enerji farkı (N1 sinyalin yayımlanma oranı), daha geniş W_n (admittans adımı) ile ilişkilendirilmektedir.

Derin seviye geçiş spektroskopi analizleri sonucunda, N1 sinyaline katkı veren 4 farklı sinyal tanımlanmıştır. Gözlemlenen bu sinyaller, uygulanan yarı kararlı duruma, ölçüm koşullarına ve ara yüzey özelliklerine bağlı olarak değişmektedir. N_1^A ve N_1^B olarak adlandırılan bu sinyallerin ikisinin sinyal genliği oldukça yüksektir. CV eğrileri ile yüksek genliğe sahip bu iki sinyal için alınan DLTS spektrumları arasındaki ilişki, saf In_{Cu} DX merkezlerinin var olabilmesi ile tanımlanabilmektedir. Gözlemlenen bu sinyallerden sadece biri (N_1^D) azınlık taşıyıcı tuzak olarak izah edilebilmektedir. Sonuç olarak DLTS metodu AS ile karşılaştırıldığında, DLTS metodunda N1 sinyali hakkında daha detaylı bilgiye ulaşılabildiği gösterilmiştir.

Bu çalışma, CIGSe güneş pillerindeki kusur problemine bir çözüm önerisi sunmaktadır. Elde edilen sonuçlar, materyal büyütme parametreleri ve kusur spektrumları arasındaki ilişkiyi kurarak, CIGSe tabanlı güneş pillerinin çevirim verimliliği değerini belirleyici bir temel oluşturması açısından önemlidir. Soğurucu tabaka içindeki Cu ve Ga içeriğinin azaltılması sonucunda, kusur durumları daha etkin hale gelmekte, bu durum soğurucu arayüzüne yakın bölgede bulunan ince p^+ tabakasını ortaya çıkarmakta ve böylece aygıt performansını düşürmektedir.

Sonuç olarak bu tez çalışması, CIGSe/CdS tabanlı güneş pilleri üzerine gelecekte yapılması planan çalışmalarda daha yüksek verimli CIGSe güneş pillerinin eldesi için, Cu ve Ga içeriğinin sırasıyla 0.9 ve 0.18'den büyük olması gerektiğini ön görmektedir.

Anahtar Kelimeler: İnce Film Güneş Pilleri, $Cu(In,Ga)Se_2$ – CIGSe Güneş Pili, Kusur Spektroskopisi, N1 Sinyali, Yarı Kararlı Durumlar, p^+ Tabakası

ABSTRACT
INVESTIGATION OF BULK AND INTERFACIAL DEFECT STATES IN
Cu(In,Ga)Se₂ BASED SOLAR CELLS

Adem DÖNMEZ

Doctor of Philosophy (Ph.D.)

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Physics

Supervisor: Prof. Dr. Habibe BAYHAN

December 2015, 211 pages

This work is focused on the effect of light – and bias induced metastabilities onto the electronic properties of bulk and interface region in the ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se₂ solar cells having different Cu and Ga stoichiometric ratios; Ga/(In+Ga) : (0 and 0.18) and Cu/(In+Ga) : (0.9 and 0.8/0.75). Capacitance – voltage technique, defect spectra (admittance spectroscopy – AS and deep level transients spectroscopy – DLTS) and current – voltage measurements have been used to gain information about level spectrum in the interface region of absorber and the space-charge distribution within the devices. The metastable effects are induced by different kind of illumination (under open – LSO and short – LSS circuit conditions) as well as reverse bias (REV) soaking conditions.

Illuminated current – voltage measurements has indicated strong F.F. deterioration particularly for samples having less copper content. Double diode (kink effect) behavior is explained in terms of p^+ layer model.

Based on the results obtained by capacitance – voltage and admittance spectroscopy techniques, we have proposed presence of a thin layer close to the junction interface containing large density of negative charges (p^+ layer – Defect layer – DL). This can be correlated with the activation energy of the minority carrier signal (the so-called N1 peak) and the barrier for the current flow occurring at high forward biases ($U > 0.8$ V). Light soaking under open circuit conditions has found to result to the narrowest DL, the shallowest N1 peak and the lowest barrier. On the other hand reverse bias soaking widens the DL, increases (or no changes) the activation energy of the N1 peak and raises the barrier height. Light soaking under short circuit conditions brings the samples into an intermediate state. This behavior can be understood by using complex $V_{Se}-V_{Cu}$ defect models. Illumination under open circuit conditions introduces more holes into the p^+ layer and thus more negatively charged $V_{Se}-V_{Cu}$ can convert into the compensating donors. As a result the p^+ layer shrinks which makes the CV profile more uniform. The opposite situation occurs under reverse bias soaking, where holes are removed from the interface. In these conditions

the very deep doubly negatively charged $V_{Se} - V_{Cu}$ appears in the admittance spectra which explain the large increase of the activation energy of the N1 peak.

The initial DL width of samples named as less Cu-poor (i.e. $Cu/(In+Ga) = 0.9 : Cu_R$) are found to be narrower as compared to the more Cu-poor (i.e. $Cu/(In+Ga) = 0.8$ or $0.75 : Cu_P$) samples, which suggests that the number of complex Se – Cu vacancies responsible for the metastable behavior depends on the $Cu/(In+Ga)$ ratio. Emission rates of N1 signal are always higher in the Cu_R than in the Cu_P sample. For all metastable states the density negative charge located close to the CIGSe/CdS interface region is higher in the Cu_P than in the Cu_R sample. On the other hand we have found that the height of AS step corresponds to the width of the n-side layer of the junction (W_n). Lower F.F. estimated for Cu_P samples and after LSS process is accompanied by a larger amount of negative charge in the absorber close to interface region (in CV profiles), larger distance of the Fermi-level from CB at the interface (in emission rates of N1 signal), larger W_n (in admittance step).

Based on the results of deep level transient spectroscopy, we have identified up to four different peaks giving rise to a N1 signal. The contribution of a given signal has found to strongly depend on the interfacial properties, metastable state of the sample and measurement conditions. Two of these peaks, which are called as N_1^A and N_1^B , have indicated an extremely high signal level. It is argued based on the correlation between CV curves and DLTS spectra that, such signals might be due to intrinsic In_{Cu} DX centers. Only one of them (the so-called N_1^D) can possibly be described by a minority carrier trap. Finally, it has been shown that DLTS is a more detailed method as compared with AS to get information about the effect of N1 type signals.

This work provides almost a complete approach to the problem of native defect levels in CIGSe solar cells. Our results has proposed to form a base which in principle should make easier finding the correlations between material growth parameters, resulting defect spectra and finally – efficiency of CIGSe based solar cells. Reduction of the Cu and Ga content in the absorber layer makes such defect states more effective and this reveals a presence of a thin p^+ layer in the absorber close to interface region and thus it decreases device performance.

For a complete analysis of CIGSe/CdS device structure, one should also prepare and analyze the samples having Cu and Ga content higher than 0.9 and 0.18 respectively for a future work.

Keywords: Thin Film Solar Cells, $Cu(In,Ga)Se_2$ – CIGSe Solar Cells, Defect Spectroscopy, N1 Signal, Metastable States, p^+ Layer

ÖNSÖZ

Lisansüstü eğitimimin başından beri danışmanlığımı yapan, çalışmalarım boyunca bana her türlü konuda yardımcı olan saygıdeğer hocam Prof. Dr. Habibe Bayhan'a en içten teşekkürlerimi borç bilirim.

Yine tezimde ve öğrenim hayatımda çok önemli yerleri olan Prof. Dr. Murat Bayhan, Prof. Dr. A. Sertap Kavasoglu ve Doç. Dr. Neşe Kavasoglu hocalarıma şükranlarımı sunarım.

Tez çalışmamda incelenen örneklerimi sağlayan Nantes Üniversitesi'nden Dr. Nicolas Barreau'ya ve tez çalışması boyunca aldığım ölçümlerin yapılmasını sağlayan ve benden değerli bilgi ve donanımlarını hiçbir zaman esirgemeyen Varşova Poli-Teknik Üniversitesi'nden Dr. Pawel Zabierowski başta olmak üzere Dr. Adam Kryzstopa'ya, Dr. Aleksander Urbaniak'a ve Yarıiletkenler araştırma grubu başkanı Prof. Dr. Malgorzata Igalson'a müteşekkirim.

Yurtdışında doktora tez çalışmalarımı yapmamı sağlayan Milli Eğitim Bakanlığı Dış İlişkiler Müdürlüğü, Erasmus LLP Öğrenci Değişimi ve Staj Hareketliliği Programlarını sunan kamu kurumlarına bana desteklerinden dolayı teşekkürü bir borç bilirim.

Lisans ve Lisansüstü eğitimim boyunca her konuda her zaman yanımda olan, çeşitli öğrenci değişimi programlarıyla yurtdışında eğitim görmemi teşvik eden ve desteğini hiç esirgemeyen sevgili hocam Yrd. Doç. Dr. Uğur Erkarıslan'a gönülden teşekkür ederim.

Birlikte çalıştığım grup arkadaşlarım Dr. Şadan Özden ve Araş. Gör. Yasemin Altınay'a faydalı bilgi paylaşımlarından dolayı teşekkür ederim. Tez yazımı aşamasında bilgisayar bilgi ve becerisi ile değerli yardımları dokunan çalışma arkadaşım Araş. Gör. Çağdaş Koçak'a teşekkürü bir borç bilirim. Ayrıca ihtiyaç duyduğumda manevi desteğini esirgemeyen değerli dostum Araş. Gör. Atilla Eren Mamuk'a teşekkür ederim.

Manevi olarak hayatımın her anında yanımda olan çok sevdiğim çalışma arkadaşım Araş. Gör. Çiğdem Elif Demirci başta olmak üzere bu günlere gelmemi sağlayan tüm aileme sonsuz teşekkürler...

İÇİNDEKİLER

| | |
|---|-------------|
| ÖNSÖZ | viii |
| İÇİNDEKİLER | ix |
| ÇİZELGELER DİZİNİ | xii |
| ŞEKİLLER DİZİNİ | xiii |
| SEMBOLLER VE KISALTMALAR | xix |
| 1. GİRİŞ | 1 |
| 2. YENİLENEBİLİR ENERJİ KAYNAKLARINDAN GÜNEŞ PİLLERİ HAKKINDA TEORİKSEL BİLGİLER | 6 |
| 2.1. Güneş Pilleri | 6 |
| 2.1.1. Güneş pilleri çalışma prensibi | 8 |
| 2.2. CIGSe Güneş Pilleri | 11 |
| 2.2.1. CIGSe yapısı | 11 |
| 2.2.1.1. <i>Altaş tutucu malzeme</i> | 12 |
| 2.2.1.2. <i>Molibden arka kontak</i> | 13 |
| 2.2.1.3. <i>Cu(In,Ga)Se₂ soğurucu tabaka</i> | 14 |
| 2.2.1.4. <i>CdS tampon tabaka</i> | 19 |
| 2.2.1.5. <i>i-ZnO/Al:ZnO pencere tabaka</i> | 20 |
| 3. YARIİLETKEN AYGITLARDA DERİN TUZAK SEVİYELERİNİN FİZİKSEL ETKİLERİ | 21 |
| 3.1. Yarıiletkenlerde Uzay Yük Bölgesi | 21 |
| 3.1.1. Yarıiletken aygıtlarda elektriksel olarak aktif olan kusur merkezleri | 24 |
| 3.1.2. Shockley-Read-Hall teorisi | 24 |
| 3.2. Yarıiletkenler İçin Örgü Kusurları | 30 |
| 3.2.1. Sıfır-boyutlu (0-D) kusurlar | 32 |
| 3.3. Kusurların Elektronik Özelliklere Olan Genel Etkisi..... | 32 |
| 3.4. Kusurlar İçin Yeni Bir Model: Yarı Kararlı Durumlar (Metastable Defects) 35 | |
| 3.4.1. Uzay yük bölgesi içinde bulunan yerleşmiş kusurların özellikleri..... | 36 |
| 3.4.2. Derin ve sığ tuzak enerji seviyeleri | 36 |
| 3.4.3. Yarı kararlı kusurlar ve yapısal düzenleme-koordinat diyagramları..... | 38 |
| 3.4.4. Enerji bantları ve yapısal düzenleme-koordinat diyagramları | 42 |

| | |
|--|-----------|
| 3.4.5. Enerji seviyeleri ve yapısal düzenleme-koordinat diyagramları | 43 |
| 4. Cu(In,Ga)Se₂ TABANLI AYGITLARDAKİ KUSURLAR | 47 |
| 4.1. CIGSe Tabanlı Aygıtlarda Bulunan Kusurlar İçin Elektronik Seviyelerin Tanımları | 48 |
| 4.2. CIGSe Tabanlı Aygıtlarda Gözlemlenen Saf Yarı Kararlı Kusurlar | 49 |
| 4.2.1. Selenyum boşluk kusuru (V_{Se}) | 49 |
| 4.2.2. Selenyum – Bakır ($V_{Se} - V_{Cu}$) kompleks kusuru | 51 |
| 4.2.3. III_{Cu} yer değiştirme kusuru ve kompleksleri | 56 |
| 4.2.4. Yarı kararlı durumları açıklayan diğer teorik modeller | 59 |
| 4.2.4.1. Bakır göçü / yürümesi | 60 |
| 4.2.4.2. Tampon tabakada uzun yaşayan alıcı durumlar | 60 |
| 5. MATERYAL VE YÖNTEM | 61 |
| 5.1. Eklem Spektroskopisi Yöntemleri | 61 |
| 5.1.1. PN eklem kapasitansı | 61 |
| 5.1.2. PN eklem için dış bir gerilimin uygulandığı denge bozukluğu durumundaki tükenmiş bölgenin davranışı | 63 |
| 5.1.3. Kapasitans geçiş mekanizması | 67 |
| 5.1.3.1. Çoğunluk yük taşıyıcıların yayımlanması | 68 |
| 5.1.3.2. Azınlık yük taşıyıcıların yayımlanması | 70 |
| 5.1.4. Derin seviye spektroskopi metotları | 72 |
| 5.1.4.1. Admittans Spektroskopisi (AS) metodu | 72 |
| 5.1.4.2. Derin Seviye Geçiş Spektroskopisi (DLTS) metodu | 77 |
| 5.1.4.3. Ters besleme DLTS (RDLTS) metodu | 81 |
| 5.1.5. Uzay yük dağılım profili metotları | 82 |
| 5.1.5.1. Kapasitans-Gerilim (CV) profili | 83 |
| 5.1.5.2. Derin tuzak durumlarının CV profili üzerine etkisi | 85 |
| 5.1.5.3. Derin verici seviyeler için CV profilleri | 89 |
| 5.1.5.4. Derin alıcı seviyeler için CV profilleri | 90 |
| 5.2. İncelenen CIGSe Güneş Pilleri | 92 |
| 5.2.1. Set 1 örnek grubu | 93 |
| 5.3. CIGSe Aygıt Yapısında Yarı Kararlı Durum Koşullarının Belirlenmesi | 95 |
| 5.3.1. Yarı kararlı durumların sınıflandırılması | 96 |
| 5.3.1.1. Relaksasyon/Gevşeme (Relaxed – REL) durumu | 97 |
| 5.3.1.2. Kırmızı ışık ile aydınlatma (Red Light Soaking – RLS) | 97 |
| 5.3.1.3. Mavi ışık ile aydınlatma (Blue Light Soaking – BLS) | 98 |

| | |
|---|------------|
| 5.3.1.4. Beyaz ışık ile aydınlatma (<i>White Light Soaking – WLS</i>) | 99 |
| 5.3.1.5. Geri besleme (<i>Reverse Bias – REV</i>) | 99 |
| 5.3.1.6. Gerilim altında kırmızı ışık ile aydınlatma (<i>Red On Bias – ROB</i>) | 100 |
| 5.4. Tez Çalışmasının Amacı | 100 |
| 6. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMALAR..... | 102 |
| 6.1. Farklı Yarı Kararlı Durumlarda Akım–Gerilim (IV) Karakteristikleri | 102 |
| 6.1.1. Aydınlıkta ve karanlıkta IV_T sonuçları..... | 103 |
| 6.1.1.1. F113 örnek grubu | 103 |
| 6.1.1.2. F112+ örnek grubu (<i>Cu_P</i>)..... | 114 |
| 6.1.1.3. F113+ ve F112+ örnek grupları (<i>Cu_P</i>) | 117 |
| 6.2. Farklı Yarı Kararlı Durumlarda Admittans Spektroskopisi (AS) | 125 |
| 6.2.1. Sıcaklık bağımlı Kapasitans–Frekans (CF_T) ölçüm sonuçları..... | 126 |
| 6.3. Farklı Yarı Kararlı Durumlarda Derin Seviye Geçiş Spektroskopisi (DLTS) | 147 |
| 6.3.1. Farklı pencere oranlarında Derin Tuzak Geçiş Spektroskopisi (DLTS) ölçüm sonuçları..... | 149 |
| 6.4. Farklı Yarı Kararlı Durumlarda Kapasitans-Gerilim Profili (CV Profili).... | 159 |
| 6.4.1. Yüksek frekans ve düşük frekans bölgelerinde CV profili | 160 |
| 6.4.2. DLTS ölçümleri ile CV ölçümleri arasındaki uyumluluk..... | 177 |
| 7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER..... | 182 |
| KAYNAKLAR | 191 |
| ÖZGEÇMİŞ..... | 204 |

ÇİZELGELER DİZİNİ

| | |
|--|-----|
| Çizelge 4.1. CuInSe_2 ($E_g = 1.04$ eV) ve CuGaSe_2 ($E_g = 1.68$ eV) materyalleri için $V_{Se} - V_{Cu}$ kompleks kusuru için geçiş enerjisi ve enerji bariyerlerinin eV cinsinden değerleri..... | 56 |
| Çizelge 4.2. CuInSe_2 ($E_g = 1.04$ eV) ve CuGaSe_2 ($E_g = 1.68$ eV) materyalleri için III_{Cu} kusuru ve onun kompleks çifti için geçiş enerjisi ve enerji bariyerlerinin eV cinsinden değerleri..... | 59 |
| Çizelge 5.1. Set 1 örnek grubu için örnek kodları, $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$ ve $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})$ oran değerleri..... | 94 |
| Çizelge 6.1. Farklı yarı kararlı durumlar altında AS'den elde edilen tuzak aktivasyon enerji değerleri | 143 |
| Çizelge 6.2. Farklı yarı kararlı durumlar altında AS'den elde edilen yayımlanma katsayı değerleri..... | 143 |
| Çizelge 6.3. Ele alınan örnekler için hesaplanan tuzak aktivasyon enerji değerleri (A, B, C ve D) ile elektronik yapı teorisinin ilk kuralından hesaplanan teoriksel değerler | 145 |
| Çizelge 6.4. Farklı yarı kararlı durumlar altında yapılan CV ölçümleri sonucunda profil eğrilerinin minimum noktalarına karşılık gelen taşıyıcı konsantrasyonu (N_{CV}) değerleri | 170 |

ŞEKİLLER DİZİNİ

| | |
|---|----|
| Şekil 1.1. CuInGaSe ₂ (CIGSe) aygıtın şematik gösterimi | 3 |
| Şekil 2.1. Bir güneş pilinin şematik çalışma diyagramı. Foton ile uyarılan elektronlar iç elektrik alanı ile kontak bölgelere doğru sürüklenmektedir | 7 |
| Şekil 2.2. Bir güneş pilinin eş değer devre modeli | 8 |
| Şekil 2.3. Karanlık ve aydınlık altında bir güneş pilinin JV karakteristiği | 9 |
| Şekil 2.4. (a) Cu(In,Ga)Se ₂ aygıtın şematik yapısı, (b) Kalkoprit örgü yapısı, (c) CIGSe aygıt yapısının şematik enerji bant diyagramı (Urbaniak, 2010) | 12 |
| Şekil 2.5. (a) CIGSe (b) CGSe tabanlı güneş pili için enerji bant diyagramı (Mertens, 2005) | 17 |
| Şekil 3.1. n_t elektrondan işgal edilen N_t yoğunluklu E_t derin enerji seviyesi için Shockley-Read-Hall yeniden birleşme işleminin gösterimi. (1) elektron yakalanması (Yeniden birleşme $R_n: c_n n p_t$), (2) boşluk yayımlanması (Yeniden birleşme $R_p: c_p p n_t$), (3) boşluk yakalanması (Yaratılma $G_p: e_p p_t$), (4) elektron yayımlanması (Yaratılma $G_n: e_n n_t$) | 25 |
| Şekil 3.2. Tek kristal örgü yapısında farklı çeşitte bulunan kusurların şematik gösterimi | 34 |
| Şekil 3.3. GaAs kristal yapısındaki bazı basit nokta kusurların şematik gösterimi | 34 |
| Şekil 3.4. a) Dar örgü gevşemesi b) Geniş örgü gevşemesi olan bir kusur için yapısal düzenleme-koordinat (CC) diyagramı | 40 |
| Şekil 3.5. E_V ve E_C en yakın bant sınırları ile bağlantılı geniş örgü gevşemesi ile yerleşmiş kusurların yapısal düzenleme-koordinat diyagramları | 43 |
| Şekil 3.6. Pozitif korelasyon enerjili iki olası yük duruma sahip kusur merkezi için enerji-seviye diyagramı | 44 |
| Şekil 3.7. Pozitif korelasyon enerjili üç olası yük duruma sahip kusur merkezi için enerji-seviye diyagramı | 45 |
| Şekil 3.8. Negatif korelasyon enerjili bir kusur merkezi için enerji-seviye diyagramı | 46 |
| Şekil 4.1. CuInSe ₂ aygıt yapısı içindeki izole olan selenyum boşluk kusuru için (a) enerji bant ve (b) yapısal düzenleme diyagramları | 50 |

| | |
|--|----|
| Şekil 4.2. CuInSe ₂ aygıt yapısı içindeki selenyum-bakır kompleks kusuru için (a) enerji bant ve (b) yapısal düzenleme diyagramları..... | 52 |
| Şekil 4.3. <i>a</i> ve <i>b</i> durumlarının CuInSe ₂ (soldaki) ve CuGaSe ₂ (sağdaki) aygıt yapısı için yasak enerji bant sınırlarındaki göreceli enerjistik pozisyonları | 53 |
| Şekil 4.4. CuInSe ₂ (soldaki) ve CuGaSe ₂ (sağdaki) materyalleri için $V_{Se} - V_{Cu}$ kompleks çiftinin elektronik geçişleri için yapısal düzenleme (III-III bağ uzunluklarının fonksiyonu olarak) diyagramının şematik gösterimi | 55 |
| Şekil 4.5. CuInSe ₂ aygıt yapısı içindeki In_{Cu} yer değiştirme kusuru için (a) enerji bant ve (b) yapısal düzenleme diyagramları..... | 57 |
| Şekil 4.6. CuInSe ₂ aygıt yapısı içindeki bant sınırlarındaki a-DLS'nin göreceli pozisyonu | 58 |
| Şekil 5.1. PN eklem basit şematik gösterimi | 62 |
| Şekil 5.2. Eklem arayüzünden ($x = 0$), x kadar uzaklıkta bulunun ΔQ negatif yükün tükenmiş bölge genişliği üzerine olan etkisinin şematik gösterimi..... | 64 |
| Şekil 5.3. Çoğunluk yük taşıyıcıların yayımlanmasından kaynaklanan kapasitans değişiminin şematik gösterimi..... | 69 |
| Şekil 5.4. Azınlık yük taşıyıcıların yayımlanmasından kaynaklanan kapasitans değişiminin şematik gösterimi..... | 71 |
| Şekil 5.5. Admittans spektroskopisi ölçümünün şematik gösterimi..... | 74 |
| Şekil 5.6. $C - f$ ve $ -fdCdf - f$ değişimi | 76 |
| Şekil 5.7. Sıcaklık bağımlı (a) $C - f$ b) $ -fdCdf - f$ değişimi ve c) $e_t T^{-2} - 1/T$ eğrisi..... | 77 |
| Şekil 5.8. Seçilen t_1 ve t_2 zaman aralıklarında (tek bir pencere oranı için) ölçülen kapasitans geçişinin (soldaki grafik) ve DLTS sinyalinin seçilen tek bir pencere oranı için (sağdaki grafik) sıcaklığa göre değişimi | 78 |
| Şekil 5.9. DLTS sisteminde, tuzakların yayımlanma oranı ile seçilen pencere oranıyla çakışmasının şematik gösterimi | 79 |
| Şekil 5.10. a) Kapasitans geçişinin ($C(t)$) üç farklı sıcaklık değeri için değişimi ($T_1 > T_2 > T_3$), b) Farklı pencere oranı değerlerindeki DLTS sinyalinin ($S(T)$) değişimi c) Her bir tepe noktasına karşılık gelen sıcaklık değeri ve pencere oranı kullanılarak çizilen Arrhenius eğrisi | 80 |
| Şekil 5.11. RDLTs metodunda çoğunluk yük taşıyıcılarının yayımlanmasından kaynaklanan kapasitans değişiminin şematik gösterimi..... | 81 |

| | |
|---|-----|
| Şekil 5.12. Taşıyıcı konsantrasyonu a) homojen olan b) homojen olmayan bir eklem yapısı için Mott-Schotky değişimi | 84 |
| Şekil 5.13. Tek bir tuzak seviyesine sahip geri besleme altındaki p^+n eklem yapısının (a) vericiler ve (b) alıcılar için derin tuzakların şematik enerji bant diyagramı, (c) vericiler ve (d) alıcılar için yük dağılımının basamak fonksiyonu biçiminde gösterimi | 87 |
| Şekil 5.14. p^+n türü eklem için ters besleme altında paralel plakalı kapasitans modeli | 88 |
| Şekil 5.15. Derin verici tuzak dağılımları homojen olan bir aygıt için hesaplanan CV profili..... | 90 |
| Şekil 5.16. Derin alıcı tuzak dağılımları homojen olan bir aygıt için hesaplanan CV profili..... | 91 |
| Şekil 5.17. SCAPS1D simülasyon programı ile kullanılarak yapılan farklı frekanslarda alınan CV profil eğrileri | 92 |
| Şekil 5.18. İzotermal 3 aşamalı büyütme tekniğinin her bir aşamasında buharlaştırılan elementlerin şematik gösterimi | 94 |
| Şekil 6.1. F113 örnek grubu için REL yarı kararlı durumu için karanlık ve aydınlık altında a) 300 K ve b) 150 K sıcaklıklarında JV karakteristiği..... | 103 |
| Şekil 6.2. F113 örnek için REL yarı kararlı durumunda kırmızı ve beyaz ışık altında alınan IV karakteristiklerinden elde edilen a) F.F. ve b) V_{oc} değerlerinin sıcaklık bağımlı değişimleri | 106 |
| Şekil 6.3. F113 örnek için REL yarı kararlı durumunda karanlık ve aydınlık altında a) 300 K ve b) 150 K sıcaklıklarında JV karakteristiği..... | 109 |
| Şekil 6.4. F113 örnek için RLSO yarı kararlı durumunda kırmızı ışık altında alınan IV karakteristiklerinden elde edilen a) F.F. ve b) V_{oc} değerlerinin sıcaklık bağımlı değişimleri..... | 111 |
| Şekil 6.5. F113 örnek için WLSS yarı kararlı durumunda karanlık ve aydınlık altında a) 300 K ve b) 150 K sıcaklıklarında JV karakteristiği..... | 112 |
| Şekil 6.6. F113 örnek için WLSS yarı kararlı durumunda kırmızı ışık altında alınan IV karakteristiklerinden elde edilen a) F.F. ve b) V_{oc} değerlerinin sıcaklık bağımlı değişimleri..... | 113 |
| Şekil 6.7. F112+ Cu_P örnek için REL yarı kararlı durumunda karanlık ve aydınlık altında a) 300 K ve b) 150 K sıcaklıklarında JV karakteristiği..... | 115 |
| Şekil 6.8. F112+ Cu_P örnek için REL yarı kararlı durumunda kırmızı ve beyaz ışık altında alınan IV karakteristiklerinden elde edilen a) F.F. ve b) V_{oc} değerlerinin sıcaklık bağımlı değişimleri..... | 117 |
| Şekil 6.9. a) F113+ ve F112+ kodlu Cu_P örnekler için REL ve RLSO yarı kararlı durumunda alınan IV karakteristiklerinden elde edilen | |

| | |
|---|-----|
| dolum faktörü değerlerinin sıcaklık bağımlı değişimleri b) F113+ kodlu örnek için REL yarı kararlı durumunda kırmızı ve beyaz ışık altında elde edilen F.F. değerleri ile Green tarafından önerilen teoriksel F.F. hesabından elde edilen F.F. değerlerinin karşılaştırılması | 119 |
| Şekil 6.10. F112+ kodlu Cu_P örnek için RLSS ve RLSO yarı kararlı durumunda kırmızı ışık altında alınan IV karakteristiklerinden elde edilen dolum faktörü değerlerinin sıcaklık bağımlı değişimleri | 121 |
| Şekil 6.11. Admittans Spektroskopisi (AS) ölçüm sisteminin şematik diyagramı (CF ölçümü) | 125 |
| Şekil 6.12. F113+ kodlu Ga % 18, Cu_P örnek için farklı yarı kararlı durumlarda sıcaklık bağımlı CF değişimleri | 127 |
| Şekil 6.13. F113- kodlu Ga % 18, Cu_R örnek için farklı yarı kararlı durumlarda sıcaklık bağımlı CF değişimleri | 128 |
| Şekil 6.14. F112+ kodlu Ga % 0, Cu_P örnek için farklı yarı kararlı durumlarda sıcaklık bağımlı CF değişimleri | 129 |
| Şekil 6.15. F113+ kodlu Ga % 18, Cu_P örnek için farklı yarı kararlı durumlarda sıcaklık bağımlı $ fdC/df - f$ değişimleri | 130 |
| Şekil 6.16. F113- kodlu Ga % 18, Cu_R örnek için farklı yarı kararlı durumlarda sıcaklık bağımlı $ fdC/df - f$ değişimleri | 131 |
| Şekil 6.17. F112+ kodlu Ga % 0, Cu_P örnek için farklı yarı kararlı durumlarda sıcaklık bağımlı $ fdC/df - f$ değişimleri | 132 |
| Şekil 6.18. F113+ kodlu Ga % 18, Cu_P örnek için farklı yarı kararlı durumlarda sıcaklık bağımlı $w - f$ değişimleri | 133 |
| Şekil 6.19. F113- kodlu Ga % 18, Cu_R örnek için farklı yarı kararlı durumlarda sıcaklık bağımlı $w - f$ değişimleri | 134 |
| Şekil 6.20. F112+ kodlu Ga % 0, Cu_P örnek için farklı yarı kararlı durumlarda sıcaklık bağımlı $w - f$ değişimleri | 135 |
| Şekil 6.21. F113 kodlu Ga % 18, Cu_P ve Cu_R örnek için farklı yarı kararlı durumlarda $C-f$ ve $w - f$ değişimleri | 136 |
| Şekil 6.22. AS yöntemi yardımıyla adım yüksekliği (SH) değerinin hesaplama yöntemi | 137 |
| Şekil 6.23. Farklı yarı kararlı durumlar altında AS yöntemi yardımıyla hesaplanan SH değerleri | 138 |
| Şekil 6.24. Farklı yarı kararlı durumlar altında AS yöntemi yardımıyla hesaplanan $e_T T^2 - 1000/T$ değişimleri | 139 |
| Şekil 6.25. REL ve RLSO altında AS yöntemi yardımıyla hesaplanan $e_T T^2 - 1000/T$ değişimleri | 140 |

| | |
|--|-----|
| Şekil 6.26. CIGSe/CdS arayüzünün şematik enerji bant diyagramı. Arayüz durumlarından (a) ısısal yardımcı tünelleme – TAT (b) ısısal emisyon – TE işlemi..... | 141 |
| Şekil 6.27. AS yöntemi yardımıyla hesaplanan SH değerleri ile N1 tuzak enerji seviyesi arasındaki uygulanan yarı kararlı duruma göre eğilimi..... | 146 |
| Şekil 6.28. Farklı yarı kararlı durumlarda Ga % 0 ve Cu_P örnek için AS yöntemi yardımıyla hesaplanan $e_T - 1000/T$ değişimleri..... | 147 |
| Şekil 6.29. a) Derin Seviye Geçiş Spektroskopisi (DLTS) ölçüm sisteminin şematik diyagramı b) DLTS ölçümlerinde uygulanan gerilim atmaların şematik gösterimi verilmektedir..... | 149 |
| Şekil 6.30. F113 kodlu CIGSe tabanlı aygıt için REL durumunda alınan DLTS/RDLTS/FwdDLTS ölçümleri | 150 |
| Şekil 6.31. F113 kodlu CIGSe tabanlı aygıt için REV -2V durumunda alınan DLTS/RDLTS/FwdDLTS ölçümleri | 151 |
| Şekil 6.32. F112 kodlu CIGSe tabanlı aygıt için REL durumunda alınan DLTS/RDLTS/FwdDLTS ölçümleri | 152 |
| Şekil 6.33. F112 kodlu CIGSe tabanlı aygıt için REV -2V durumunda alınan DLTS/RDLTS/FwdDLTS ölçümleri | 153 |
| Şekil 6.34. Fityk.exe programı ile yapılan fit eğrisinin gösterimi (F112+ kodlu CIGSe tabanlı aygıt için RDLTS sinyali) | 154 |
| Şekil 6.35. Ga içeriği % 0 ve Cu içeriği az olan CIGSe aygıt için farklı yarı kararlı durumlar altında AS ve DLTS analizinden hesaplanan $e_T T^2 - 1000/T$ değişimleri | 155 |
| Şekil 6.36. F113 ve F112 kodlu CIGSe ve CIGSe tabanlı aygıtlar için DLTS, RDLTS ve FwdDLTS spektrumları | 157 |
| Şekil 6.37. Kapasitans–Gerilim (CV) ölçüm sisteminin şematik diyagramı | 160 |
| Şekil 6.38. F113+, F113- ve F112+ kodlu örnekler için REL yarı kararlı durum altında yapılan, yüksek frekans bölgesinde (10^5 Hz – 10^6 Hz) alınan kapasitans-gerilim ölçümlerinden elde edilen sıcaklık bağımlı CV profil ($N_{CV} - \langle x \rangle$) değişimleri..... | 162 |
| Şekil 6.39. F113 kodlu örnek için REL, REV-2V ve RLSO yarı kararlı durumlarda, düşük sıcaklıklarda N1 adımının gözlemlendiği yüksek frekans, HF (10^5 Hz – 10^6 Hz) ve düşük frekans, LF (10^3 Hz) bölgesinde alınan kapasitans-gerilim ölçümlerinden elde edilen CV profil ($N_{CV} - \langle x \rangle$) değişimleri | 164 |
| Şekil 6.40. F113+ kodlu örnek için REL yarı kararlı durumu altında 170 K'de yüksek frekans (HF) ve düşük frekans (LF) bölgesinde alınan CV profil eğrileri. W_{CV} : CV profil eğrilerinin minimumları arasındaki tükenmiş bölge genişliği..... | 166 |

| | |
|---|-----|
| Şekil 6.41. F113+ kodlu örnek için REL 170 K’de yüksek frekans (HF) ve düşük frekans (LF) bölgesinde alınan CV profil eğrileri. Kırmızı ile gösterilen eğri; tekrardan hesaplanan (HF*) CV profili..... | 166 |
| Şekil 6.42. F113+, F113- kodlu örnekler için farklı yarı kararlı durumlar altında AS yöntemi yardımıyla hesaplanan SH değerleri ile HF ve LF’de alınan CV profil eğrilerinden hesaplanan W_{CV} değerleri..... | 167 |
| Şekil 6.43. a) $V_{Se}-V_{Cu}$ ve b) $In_{Cu}-2V_{Cu}$ yük durumlarının dağılımları ile CIGSe/CdS arayüz bölgesinin şematik enerji bant diyagramı (Zabierowski, 2011) | 169 |
| Şekil 6.44. F113+, F113- ve F112+ kodlu örnekler için farklı yarı kararlı durum altında yapılan, yüksek frekans bölgesinde (10^5 Hz – 10^6 Hz) elde edilen CV profil ($N_{CV} - \langle x \rangle$) değişimleri..... | 171 |
| Şekil 6.45. Kimerling modeline göre n^+p eklem yapısı için derin çoğunluk tuzakları için; (a) CIGSe aygıtın şematik enerji bant diyagramı, (b) eklemden uzaklığın bir fonksiyonu olarak taşıyıcı konsantrasyonunun değişimi (CV profili) (Kimerling, 1974)..... | 172 |
| Şekil 6.46. F113 kodlu Cu_P ve Cu_R örnek için REL, REV-2V ve RLSO yarı kararlı durumlar altında HF bölgesinde ölçülen CV profil eğrileri | 173 |
| Şekil 6.47. F112 kodlu Cu_P örnek için REL, REV-2V ve RLSO yarı kararlı durumlar altında HF bölgesinde ölçülen CV profil eğrileri | 174 |
| Şekil 6.48. RDLTS sonucu N1 sinyal genliğinin büyüklüğü ile aynı ters besleme gerilim altında eklem kapasitans değişimi arasındaki ilişki..... | 178 |
| Şekil 6.49. RDLTS gerilim atması ile ROB yarı kararlı durumundaki normalize edilmiş kapasitans geçişleri..... | 179 |
| Şekil 6.50. F113+ kodlu Cu_P örnek için RDLTS ve ROB durumu..... | 179 |

SEMBOLLER VE KISALTMALAR

| | |
|----------|---|
| V | Gerilim (Voltaj), V |
| I | Akım, A |
| J | Akım Yoğunluğu, A/cm ² |
| V_{oc} | Açık devre gerilimi, V |
| I_{sc} | Kısa devre akımı, A |
| J_{sc} | Kısa devre akım yoğunluğu, A/cm ² |
| I_L | Aydınlık altında güneş pilinden geçen akım, A |
| FF | Dolum faktörü |
| η | Çevirim verimliliği |
| I_0 | Ters doyma akımı, A |
| J_0 | Ters doyma akım yoğunluğu, A/cm ² |
| n | Diyot idealite sabiti |
| T | Sıcaklık, K |
| V_m | Maksimum güç noktasında voltaj, V |
| I_m | Maksimum güç noktasında akım, A |
| P_m | Maksimum güç, W |
| P_0 | Güneş pilinden elde edilen aydınlatma gücü, W |
| q | Elektronun yükü, 1,602x10 ⁻¹⁹ C |
| k | Boltzman sabiti, 8,617x10 ⁻⁵ eV/K |
| T | Sıcaklık, K |
| P_{in} | Giriş gücü, W |
| R_S | Seri direnç, Ω |
| R_{SH} | Paralel direnç, Ω |
| E_g | Yasak enerji bant aralığı, eV |
| E_f | Foton enerjisi, eV |
| E_C | İletim bandı alt enerji seviyesi, eV |
| E_V | Değerlik bandı üst enerji seviyesi, eV |
| E_F | Fermi enerji seviyesi, eV |

| | |
|------------------|--|
| E_{Fn} | n-tip bölgenin kuazi (quasi) - Fermi enerji seviyesi, eV |
| E_{Fp} | p-tip bölgenin kuazi (quasi) - Fermi enerji seviyesi, eV |
| N_C | İletim bandı etkin durum yoğunluğu, cm^{-3} |
| N_V | Valans bandı etkin durum yoğunluğu, cm^{-3} |
| e^- | elektron |
| h^+ | boşluk (deşik) |
| SLG | Soda içeren cam |
| V_{Cu} | Bakır boşluk kusuru |
| V_{Se} | Selenyum boşluk kusuru |
| V_{Ga} | Galyum boşluk kusuru |
| V_{In} | İndiyum boşluk kusuru |
| In_{Cu} | Bakır – İndiyum yer değiştirme kusuru |
| Ga_{Cu} | Bakır – Galyum yer değiştirme kusuru |
| III_{Cu} | Bakır – III grubu yer değiştirme kusuru |
| Cu_i | Bakır arayer kusuru |
| Cu_P | Bakırca az |
| Cu_R | Bakırca fazla |
| η_e | Elektrokimyasal potansiyel |
| μ_e | Kimyasal potansiyel |
| ϕ | Elektriksel potansiyel |
| χ | Elektronik ilgisi, eV |
| ρ | Yoğunluk, g/cm^{-3} |
| Q | Yük, C |
| ϵ | Yarıiletken materyalin görelî dielektrik katsayısı |
| ϵ_0 | Boş uzayın permitivitesi |
| m_e^* | Elektron etkin kütlesi |
| m_h^* | Boşluk etkin kütlesi |
| N_d | Verici katkı yoğunluğu, cm^{-3} |
| N_a | Alıcı katkı yoğunluğu, cm^{-3} |
| $V_d (= V_{bi})$ | Eklem engel potansiyeli, eV |
| $V_a (= V_{dc})$ | Ekleme uygulanan dış gerilim, V |
| N_T | Toplam tuzak durumları |
| $E_T (= E_t)$ | Tuzak enerji seviyesi, eV |

| | |
|-----------------------------|---|
| E_A | Tuzak aktivasyon enerjisi, eV |
| n_T | Elektronlar tarafından işgal edilen tuzakların sayısı |
| p_T | Boşluklar tarafından işgal edilen tuzakların sayısı |
| μ_n | Elektron hareketliliği, $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ |
| μ_h | Boşluk hareketliliği, $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ |
| e_n | Elektron yayımlanma oranı |
| c_n | Elektron yakalanma oranı |
| e_p | Boşluk yayımlanma oranı |
| c_p | Boşluk yakalanma oranı |
| g_0 | İşgal edilmeyen durumlar için dejenere faktörü |
| g_1 | İşgal edilen durumlar için dejenere faktörü |
| σ_n | Elektron yakalanma tesir kesiti |
| σ_p | Boşluk yakalanma tesir kesiti |
| R | Yük yeniden birleşmesi |
| G | Yük yaratılması |
| S_{opt} | Optiksel tesir kesiti |
| S_{sc} | Saçılma tesir kesiti |
| CC | Konfigürasyon Koordinat Diyagramı |
| LLR | Geniş örgü gevşemesi |
| E_{opt} | Fotonun taban durumundan minimum uyarılma enerjisi |
| E_{ac} | Uyarılmış durumlardan oluşan termal aktivasyon gevşemesi için gerekli enerji bariyeri |
| ΔE | Minimum termal iyonlaşma enerjisi |
| Q_0 | Isısal denge konumundaki elektronların sahip oldukları yapısal düzenleme-koordinatı |
| Q_1 | Uyarılmış durumdaki elektronların sahip oldukları yapısal düzenleme-koordinatı |
| DLS | Yerleşmiş elektronik kusur seviyeleri |
| PHS | Tedirginmiş yeni durum |
| $\varepsilon(\dots/ \dots)$ | Bir seviyeden diğer seviyeye geçiş enerji değeri |
| EC | Elektron yakalama işlemi |
| HC | Boşluk yakalama işlemi |
| EE | Elektron yayımlama işlemi |

| | |
|-------------|---|
| HE | Boşluk yayımlama işlemi |
| CBM | İletkenlik bant minimumu |
| VBM | Valans bant maksimumu |
| n | Elektron konsantrasyonu, cm^{-3} |
| p | Boşluk konsantrasyonu, cm^{-3} |
| τ^{-1} | Zaman sabiti tersi, s^{-1} |
| W | Tükenmiş bölge genişliği |
| W_n | n-tip tükenmiş bölge genişliği (n-tip katkılanmış bölgenin) |
| W_p | p-tip tükenmiş bölge genişliği (p-tip katkılanmış bölgenin) |
| N^+ | n-tip bölgede iyonize olmuş verici atomlar |
| N^- | p-tip bölgede iyonize olmuş alıcı atomlar |
| A | Etkin eklem alanı |
| $p_T(t)$ | Boşluklar tarafından işgal edilen tuzak durumlarının sayısı |
| $n_T(t)$ | Elektronlar tarafından işgal edilen tuzak durumlarının sayısı |
| N_D^+ | Verici durumlar için dolu durumların sayısı |
| N_D^0 | Verici durumlar için boş durumların sayısı |
| N_A^0 | Alıcı durumlar için boş durumların sayısı |
| N_A^- | Alıcı durumlar için dolu durumların sayısı |
| f | Frekans, Hz |
| $Y(f)$ | Admittans, S |
| $G(f)$ | İletkenlik, S |
| $C(f)$ | Kapasitans, F |
| C_∞ | Tükenmiş bölge kapasitansı |
| x_d | Fermi enerji seviyesinin donör enerji seviyesi ile kesişimi |
| x_t | Fermi enerji seviyesinin tuzak enerji seviyesi ile kesişimi |
| e_t | Tuzakların yayımlanma oranı |
| e_{TAT} | Isısal yardımcı tünelleme için yayımlanma oranı |
| e_0 | Isısal yayımlama için yayımlanma oranı |
| $S(T)$ | DLTS sinyali |
| ΔC | Kapasitans değişimi |
| τ | Pencere oranı |
| N_b | Eklemdeki az katkılı tarafın katkı yoğunluğu |
| N_{CV} | CV Profili yük yoğunluğu |

| | |
|------------|---|
| V_{osc} | Osilasyon gerilimi |
| ω | Açısal frekans, rad/s |
| ω_L | Düşük frekans bölgesi, s ⁻¹ |
| ω_H | Yüksek frekans bölgesi, s ⁻¹ |
| λ | Dalga boyu, nm |
| v_{th} | Termal hız |
| v_{th}^n | Elektronlar için termal hız |
| ξ_0 | Yayımlanma katasayısı |
| x_n | Boşaltılmış bölgenin n tarafı kıyısı |
| x_p | Boşaltılmış bölgenin p tarafı kıyısı |

1. GİRİŞ

Geçen yüzyıl, dünya nüfusunun ve teknolojinin dolayısıyla yaşam kalitesinin artmış olduğu bir zaman dönemidir (Lomborg, 2001). Bahsedilen bu gelişme mevcut olan enerji kullanımı diğer bir deyişle elektrik enerjisinin kullanımı ile doğru orantılıdır. Bu sayede ısınma, aydınlatma gibi temel ihtiyaçlar karşılanmış, taze yiyecekler muhafaza edilmiş, sağlık sorunlarının üstesinden kısmen gelinmiş ve dolayısıyla kaliteli yaşam süresinde artış sağlanmıştır. Japonya veya Amerika Birleşik Devletleri gibi gelişmiş ülkelerde yaşayan bir insan, ortalama yaşam süresi boyunca (70 yıl civarında) yaklaşık olarak 10 MWh enerji tüketmektedir. Ancak Afrika gibi sosyo-ekonomik seviyesi düşük ülkelerde yaşayan bir insanın harcadığı enerji bu değerinden çok çok altındadır. Bu tür ülkelerde yaşayan insanların yaşam kalitelerini arttırmak ve diğer gelişmiş ülkelerle olan sosyo-ekonomik farklılığı azaltmak için gerekli enerji ihtiyacı var olan enerji kaynaklarından karşılanmalıdır. Enerji üretimi için gerekli olan üretim yolları düşünüldüğünde bu amaca ulaşmak için birçok alternatif bulunmaktadır.

Fosil yakıtlar, geçen yüzyılda dünyamızda en çok kullanılan enerji türüdür. Ancak, günümüzde, bu tür yakıtların bilinen rezervlerinin gün geçtikçe gelişen teknolojik değişimle hızla tükenmesi beklenmektedir (Anonim, 2009). Ek olarak bu tip kaynakların kullanılması sonucu açığa çıkan karbondioksit, nitrojen ve sülfür gibi gazların neden olduğu çevresel etkilerin dünyanın sıcaklığını önümüzdeki 50 yıl sonunda yaklaşık 0.6 - 2.5 °C ve bu yüzyıl sonunda ise 1.4 - 5.8 °C arttıracığı öngörülmektedir (Lindzen, 2008).

Enerji üretimi için sıkça önerilen alternatif bir kaynak ise nükleer güç santralleridir. Günümüzde faaliyette olan yaklaşık 450 nükleer güç santrali bulunmaktadır. Dünyanın enerji ihtiyacının tamamının bu santrallerden karşılanabilmesi için kurulu nükleer güç santrali sayısı yaklaşık 5000 adet olmalıdır (Anonim, 2009). Ancak, nükleer güç santrallerinin oldukça yüksek verimli enerji üretimini sağlamalarına

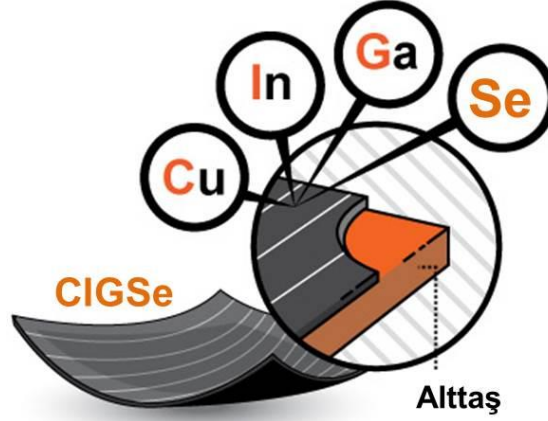
rağmen ortaya çıkan nükleer atıkların depolanması/zırhlanması için henüz etkin güvenilir yöntemler bulunmamaktadır.

Enerji ihtiyacının karşılanmasında çevresel duyarlılık kaygıları göz önüne alındığında kullanılan diğer bir alternatif çözüm ise güneşi temel alan yenilenebilir enerji kaynakları olmaktadır. Sınırsız olması, bol ve her yerde bulunması ile güneş enerjisi günümüzde bulunan en önemli enerji kaynağıdır. Enerji üretimi için dış ülkelere olan bağımlılığı azaltmaktadır. Dünya yüzeyine bir yıl boyunca ulaşan güneş enerjisi miktarı bütün küresel dünyada yıllık enerji ihtiyacımızın 10.000 katıdır (Turkenburg, 2000). Güneş enerjisini doğrudan elektrik enerjisine çeviren sistemler fotovoltaik sistemler olarak bilinmektedir. Fotovoltaik sistemlerin temel yapı taşı olan, foton enerjisini elektrik enerjisine çevirmesine olanak veren aygıtlar ise güneş pilleri olarak adlandırılmaktadır.

Tarihsel olarak ilk fotovoltaik etki 1839 yılında Alexandre – Edmond Becquerel tarafından gözlemlenmiştir. Yaptığı çalışmada asidik çözelti içerisinde bulunan gümüş klorür ile platin kaplı kontağın üzerine ışık düşürüldüğünde kontaklar arasında bir voltaj değerinin oluştuğu rapor edilmiştir. Yaklaşık 7 yıl sonra 1946 yılında Russell Ohl ise ilk güneş pili için patent almıştır. Genel anlamda laboratuvar ölçeğinde (1cm^2) olan ilk güneş pili 1954 yılında Bell laboratuvarlarında Daryl Chapin, Calvin Souther Fuller ve Gerald Pearson tarafından üretilmiştir. 20. Yüzyılın ortalarında başlayan bu bulgu ve sonuç, günümüzde hızlıca artan teknoloji ile büyük kitleler tarafından enerji ihtiyacını karşılamak için kullanılmaktadır.

Günümüzde üretilen ve kullanılan güneş pilleri tek tip veya bileşik elementlerden oluşmaktadır. Silisyum (Si) tabanlı homo-eklem veya ince film hetero-eklem güneş pilleri günümüzde en yaygın kullanılan güneş pilleri arasındadır. Ancak, Si'nin sahip olduğu doğrudan olmayan yasak enerji bant aralığı nedeniyle üzerine gelen güneş ışığını soğurma miktarı doğrudan yasak enerji aralığına sahip materyallere (GaAs, CdTe veya CuInGaSe_2) göre daha azdır. Ayrıca, üzerine düşen güneş ışığının verimli bir biçimde soğurabilmesi için daha fazla materyal kullanımına ve dolayısıyla yüksek maliyete sahiptir.

CuInGaSe_2 (CIGSe) tabanlı hetero-eklem güneş pilleri, çevirim verimliliğini geliştirme potansiyeli yüksek, uygun maliyetli fotovoltaik aygıt tasarımları arasında oldukça öneme sahiptir (Şekil 1.1.). Göreceli olarak yüksek soğurum katsayısına sahiptirler ve bu nedenle soğurucu tabaka üzerine düşen güneş ışınımının hemen hemen hepsi yaklaşık 1-2 μm kalınlık içerisinde soğurulabilmektedir.



Şekil 1.1. CuInGaSe_2 (CIGSe) aygıtın şematik gösterimi

CIGSe tabanlı güneş pilleri yaklaşık % 22'lik çevirim verimliliği ile geniş kullanım alanına sahip Silisyum (Si) tabanlı güneş pillerine rakip bir aygıt yapısı olarak ortaya çıkmaktadır. Günümüzde mini-modül ve modül olarak üretilen CIGSe tabanlı güneş pillerinde ise çevirim verimliliği değerleri yaklaşık olarak sırasıyla % 19 ve % 16 değerindedir. Laboratuvar ölçeğinde bulunan, yaklaşık olarak 15 güneş ışığı şiddeti altında hesaplanan çevirim verimliliği değeri yaklaşık olarak % 24 civarındadır (Repins vd., 2008; Jackson vd., 2011; Wallin vd., 2012; Chirilă vd., 2013; Powalla vd., 2013; Jackson vd., 2014; Green vd., 2015). CIGSe güneş pillerinin 1.04 eV ile 1.68 eV aralığı içinde değişen doğrudan yasak enerji aralığı değerleri içeriğindeki Galyum (Ga) miktarı ile ayarlanabilmektedir. Ayrıca esnek malzemeler üzerine depolanabilmekte ve dış uzay kullanımlarında radyasyon etkilerine karşın pil çevirim verimliliği kararlılığını korumaktadır. Çok kristalli yapıda üretilebilmesi nedeniyle üretim maliyeti göreceli olarak tek kristal yapılara kıyasla daha ekonomiktir. Bu olumlu avantajlarına karşın, sahip olduğu karmaşık yapısından dolayı çevirim verimliliği değerinin artırılmasına yönelik araştırmalar, günümüzde en sık çalışılan konularından birisi olarak ortaya çıkmaktadır. Özellikle aygıt elektronik doğasında

ya da kısaca kusur mekanizmalarında gözlenen ideal durum dışı davranışlar (yarı kararlı durumlar (metastable) gibi) ile bu davranışların üretilen aygıtın depolama koşullarına olan sıkı bağılılığı son zamanlarda en önem verilen araştırma konuları arasındadır. CIGSe tabanlı güneş pili elektronik yapısında yer alan yarı kararlı tuzak durumları, ölçüm koşullarına bağlı olarak aygıtın farklı performans göstermesine neden olmaktadır. Böylelikle CIGSe tabanlı aygıtların çevirim verimliliği değerlerini ve aygıt performansını arttırmak, özellikle yarı kararlı olarak tanımlanan tuzak durumlarının daha iyi anlaşılması ile mümkün olacağı görülmektedir.

Bu doktora tez çalışmasında da Ga ve Cu içeriği açısından farklı stokiyometrik oranlara sahip CIGSe tabanlı güneş pilleri, farklı yarı kararlı durumlar altında (yüksek şiddette farklı dalga boylarında ışığa veya yüksek ters besleme gerilimine maruz bırakılarak) bazı elektriksel karakterizasyon ve kusur spektroskopisi yöntemleri kullanılarak incelenmiş ve fotovoltaiik çevirim verimliliğine ve aygıt performansına etki eden yarı kararlı kusur mekanizmalarının fiziksel özellikleri araştırılmıştır.

Bu tez çalışması aşağıda verilen biçimde düzenlenmiştir;

İkinci bölümde güneş pilleri hakkında teoriksel bilgiler ve bir güneş pilinin çalışma prensibi anlatılmıştır. Daha sonra CIGSe tabanlı güneş pillerinin doğası ve aygıt yapısı tabaka tabaka değerlendirilmiştir. Üçüncü bölümde ise bu tez çalışmasının temel yapısını oluşturan yarıiletken aygıtlarda bulunan derin tuzak seviyelerinin fiziksel etkileri tartışılmıştır. Schockley Read Hall teorisi ve materyal içinde bulunan kusurlar için yeni bir model olarak tanımlanan yarı kararlı durumlar geniş bir biçimde anlatılmıştır. Dördüncü bölümde de bu tez çalışmasında incelenen CIGSe tabanlı aygıt yapısının içinde var olan saf veya kompleks yapıda bulunan yarı kararlı kusur durumları hakkında teoriksel bilgiler verilmiştir. Beşinci bölümde ise CIGSe aygıt yapısında var olan yarı kararlı kusur durumları araştırmak için uygulanan deneysel yöntemlerin fiziksel kavramı açıklanmış ve tez çalışmasında incelenen Set 1 olarak adlandırılan CIGSe örnek grubu hakkında temel bilgiler verilmiştir. Ayrıca bu bölümde yarı kararlı durumları oluşturabilmek için uygulanan deneysel prosedürler kısaca anlatılmıştır. Altıncı bölümde ise elde edilen deneysel bulgular sunulmuş ve tartışılmıştır. Bu bölümde ilk olarak ele alınan CIGSe tabanlı örnekler için elde edilen akım-gerilim ölçüm sonuçları tartışılmıştır. Daha sonra ise incelenen

aygıt içinde var olan tuzak durum mekanizmalarını belirlemek için sırasıyla Admittans Spektroskopisi (AS) ve Derin Seviye Geçiş Spektroskopisi (DLTS) yöntemlerinden elde edilen sonuçlar verilmiştir. En son olarak incelenen CIGSe tabanlı aygıtların uzay yük profillerini belirlemek için yapılan CV profil sonuçları sunulmuştur. Son bölümde ise bu tez çalışmasından elde edilen en önemli bulgular özetlenmiş ve gelecekte yapılabilecek araştırmalar için yardımcı olabilecek yaklaşımlar önerilmiştir.

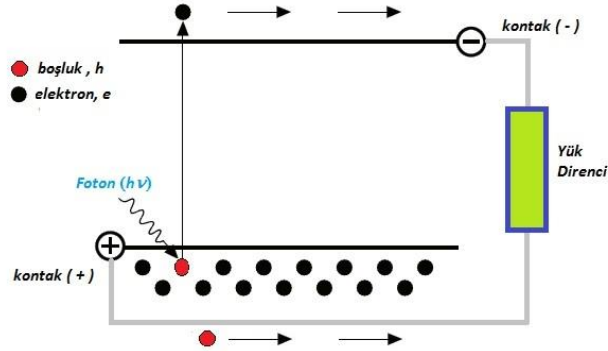
2. YENİLENEBİLİR ENERJİ KAYNAKLARINDAN GÜNEŞ PİLLERİ HAKKINDA TEORİKSEL BİLGİLER

2.1. Güneş Pilleri

Güneş pilleri yarıiletken materyallerden üretilmektedir. Tipik bir yarıiletken materyal enerji bant yapısında valans (değerlik) bandı olarak adlandırılan enerji seviyesini işgal eden elektronlara yeterli enerji iletildiğinde (en azından yasak enerji aralığı olarak adlandırılan enerji miktarı kadar), bu enerji seviyelerinde bulunan elektronlar iletkenlik bandı adı verilen enerji seviyesine ulaşarak serbest hale dönüşmektedir. Elektron geçişi sonrasında geride valans bandında bulunan boşluk (deşik) olarak tanımlanan elektron boşlukları ile iletkenlik bandında bulunan elektronlar serbest halde dolaşarak elektriksel iletme katkıda bulunmaktadır. Yarıiletkenlerin diğer önemli özelliklerinden bir tanesi ise seçilen iki farklı yarıiletken birbiriyle metalürjik olarak birleştirildiğinde, eklem civarında serbest yüklerden arındırılmış bölge boyunca etkin olan ve şiddeti konum ile değişen iç bir elektrik alanın oluşmasıdır. Tipik bir güneş piline ışık düşürüldüğünde, foton enerjisinin soğurumu sonucu serbest elektron-boşluk çiftleri meydana gelmekte ve tükenmiş bölge olarak adlandırılan serbest yüklerden arındırılmış bölge elektrik alanı etkisinde bu yükler ayrılarak n ve p-tip bölgelerin dış kontaklarına doğru itilmektedir. Eğer dış devreye bir yük direnci bağlanırsa, bu direnç üzerinden akım geçmektedir. Literatürde bu akıma foto-akım adı verilmektedir. Bir güneş pilinin çalışma prensibinin şematik diyagramı Şekil 2.1.'de gösterilmiştir.

Son yıllarda güneş pili endüstrisi hızlı bir biçimde gelişmekte ve birçok ülke hükümetleri, fotovoltaik yöntem ile enerji üretimini planlayan projelere önem vermektedirler. Bu tür yatırımlar güneş pillerinin teknolojik gelişimine öncülük ederken, üretim maliyetini de düşürerek daha yaygın kullanımına olanak sağlamaktadır. Fakat güneş pillerinden üretilen elektrik enerjisinin üretim maliyeti,

halen fosil yakıtların yakılmasını temel alan geleneksel yöntemlerle üretilen elektrik enerjisine kıyasla birkaç kat daha yüksektir. Günümüzde fotovoltaik ürün pazarı ele alındığında, silisyum (Si) tabanlı güneş pilleri öne çıkmaktadır. Ancak güneş pillerinin üretim maliyetinde öngörülen sınırlı azalma beklentisi, göreceli yüksek verimlilik değerine daha düşük üretim maliyeti ile sahip olunmasına olanak veren ince film teknolojisinin gelişimini ivmelendirmiştir.



Şekil 2.1. Bir güneş pilinin şematik çalışma diyagramı. Foton ile uyarılan elektronlar iç elektrik alanı ile kontak bölgelere doğru sürüklenmektedir

İnce film fotovoltaik teknolojisinin en önemli faydaları;

- Üretim aşamasındaki düşük materyal tüketimi,
- Üretim işleminin daha ucuz ve basit olması

şeklinde özetlenebilir. İnce film fotovoltaik teknolojisinde en fazla umut veren adaylardan birisi bu tez çalışmasının da konusu olan $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ tabanlı güneş pilleridir. $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (CIGSe) tabanlı güneş pilleri, düşük üretim maliyeti, daha az materyal tüketimi, daha kolay üretim teknolojisi ve yüksek çevirim verimliliği değerlerine sahip olması hususlarında öne çıkan adaylardandır. Bu materyalin en önemli karakteristik özellikleri;

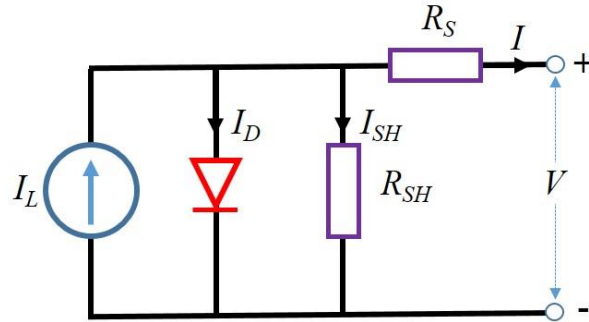
- Soğurum katsayısının yüksek olması ($\sim 5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$),
- P-tip katkılama işleminin kolay olması,
- Gelen güneş ışınım miktarının büyük bir kısmını soğurabilmesi,
- Yasak enerji aralığının, galyum içeriğine bağlı olarak değiştirilebilmesi,
- Üretim sırasında meydana gelen olası büyük stokiometrik sapmalar ile materyalin fiziksel özelliklerinin fazla etkilenmemesi,

- Tanecik sınırlarının üretim sırasında kendiliğinden pasifleşmesi ve dolayısıyla kalınlığı $t < 1 \mu\text{m}$ olan ince film tabakaların başarıyla üretilebilmesi,
- Esnek ve yumuşak alttaşlar üzerine üretilebilmesi,
- Dış koşullara yüksek direnç gösterebilmesi ve yüksek radyasyona dayanabilmesi,

olarak sıralanabilmektedir. Yukarıda sıralanan bütün bu avantajlarından dolayı CIGSe tabanlı ince film güneş pilleri uzay uygulamalarından günlük yaşama kadar geniş kullanım alanına sahiptir.

2.1.1. Güneş pilleri çalışma prensibi

Bir güneş pilinin çalışma performansı, aydınlık altındaki akım-gerilim (IV) karakteristiğinin ölçümü ile belirlenebilmektedir. Tipik bir güneş pilinin eş değer devre modeli Şekil 2.2.'de verilmiştir. Şekilde gösterilen R_S ve R_{SH} değerleri sırasıyla seri ve paralel (şönt) direnç olarak adlandırılmaktadır. Bu etkiler başlıca omik kontak, gövde içi ve tükenmiş bölge direnç etkilerinden kaynaklanmaktadır. I_L ise aydınlık altında güneş pilinden geçen akımı göstermektedir.



Şekil 2.2. Bir güneş pilinin eş değer devre modeli

Bir güneş piline ışık düşürüldüğünde aygıt üzerinden geçen akım yoğunluğu ($J=I/A$),

$$J = J_0 \exp\left(\frac{q(V - R_S J)}{nkT} - 1\right) + \frac{V - R_S J}{R_{SH}} - J_L \quad (2.1)$$

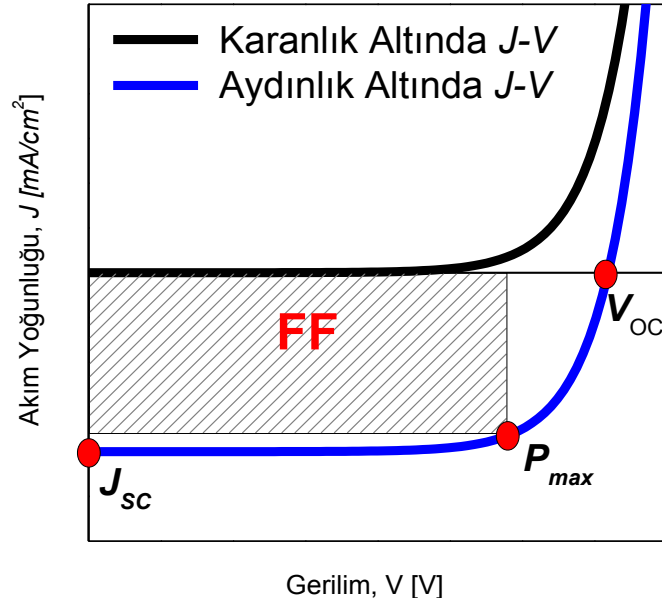
şeklinde yazılabilir. Burada J_0 : ters doyma akım yoğunluğu, n : diyot idealite faktörüdür. Diyot idealite faktörünün değeri, aygıt içinde etkin olan akım iletim mekanizması ile ilintili olarak 1 ile 2 arasında değişmektedir. İdeal bir güneş pili için seri direnç $R_S = 0$, paralel direnç $R_{SH} = \infty$ ve diyot idealite faktörü $n = 1$ 'dir.

Aygıt performansına etki eden parametreler Şekil 2.3.'de verilen aydınlık ve karanlıkta altında alınan akım-gerilim eğrileri ile gösterilmiştir. Bir güneş pilinin çevirim verimliliği değeri; güneş pilinden elde edilen gücün, aydınlatma gücüne oranı ile elde edilebilmekte ve denklem 2.2.'deki;

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_0} = \frac{FF V_{oc} I_{sc}}{P_0} \quad (2.2)$$

gibi yazılabilmektedir. Burada P_0 : aygıt üzerine düşürülen ışığın gücüdür. Dolum faktörü (FF): bir güneş pilinde elde edilen maksimum gücün (P_{max}), açık devre gerilimi (V_{oc}) ve kısa devre akımı (I_{sc}) çarpımının oranına eşittir. Dolum faktörü değeri, bir güneş pilinin kalitesinin bir ölçüsü olarak tanımlanabilmektedir.

$$FF = \frac{V_{max} I_{max}}{V_{oc} I_{sc}} \quad (2.3)$$



Şekil 2.3. Karanlık ve aydınlık altında bir güneş pilinin JV karakteristiği

Şekil 2.3.'de JV karakteristiğinde gösterilen her bir parametre, materyalin özelliklerini belirlemekte ve bunların etkileri aşağıdaki gibi özetlenebilmektedir.

- *Kısa Devre Akımı (I_{sc}):* İdeal bir güneş pili için, aygıt üzerine düşen fotonların enerjisi soğurucu tabakanın yasak enerji aralığına eşit ya da büyük ise ($E_f \geq E_g$) soğurucu katmanda soğurulmaktadır. Bu durum elektronların iletkenlik bandına uyarılmasına ve kısa devre akımının oluşmasına neden olmaktadır. Gerçek bir güneş pilinde (ideal olmayan) yüzeyde oluşan yansımalarından dolayı soğurum kayıpları meydana gelmektedir. Foton soğurumu sonucu yaratılan serbest yüklerin bir kısmı ise kontaklara ulaşamamaktadır. Bunun sebebi yaratılan yük taşıyıcıların soğurucu tabaka içinde veya arayüzde bulunan tuzak durumlarına yakalanarak yeniden birleşmeye uğramasıdır.
- *Açık Devre Gerilimi (V_{oc}):* Aydınlatma altındaki bir güneş pilinin n ve p-tip tabakalar arasındaki potansiyel fark olarak tanımlanır. Bu değer aygıtta etkin olan akım iletim mekanizmasına bağlı olup mutlak sıcaklıkta ideal bir güneş pili için bu değer soğurucu tabaka yasak enerji aralığına eşittir ve sıcaklık arttıkça azalır ($V_{oc} < E_g$) (Singh ve Ravindra, 2012). Yasak enerji aralığı değeri arttıkça, açık devre gerilimi de artmaktadır. Ancak yasak enerji aralığının artışı daha az fotonun soğurulmasına neden olmaktadır. Bir güneş pili için yasak enerji aralığının optimum değeri yaklaşık 1.4 eV'dir (Luque ve Hegedu, 2005). Açık devre geriliminin düşmesine neden olan diğer bir mekanizma ise yeniden birleşme merkezlerinin varlığıdır. Yük taşıyıcıları bu merkezlerde yeniden birleşmeye uğrayarak küçük bir potansiyel farkına neden olmakta ve sonuç olarak açık devre geriliminin azalmasına sebep olmaktadır.
- *Dolum Faktörü ($F.F.$):* Bu değer bir güneş pilinin eş değer devre modelinde var sayılan seri ve paralel direnç ile ilintilidir. Gerçek bir güneş pilinde, yüksek dolum faktörü değeri için seri direnç olabildiği kadar küçük, paralel direnç ise olabildiği kadar büyük olmalıdır. Seri direnç, kullanılan tabakaların özdirençleri, kontaklar, tabaka sınırlarındaki bant süreksizliği gibi birçok parametreden etkilenmektedir. Paralel direnç ise tanecik sınırlarından ve tabakaların yüzey kalitesinden etkilenmektedir.

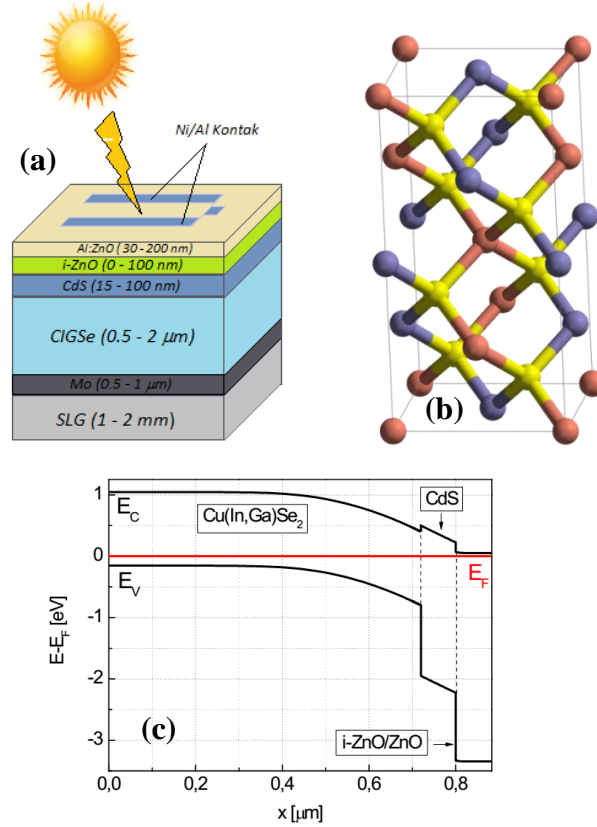
2.2. CIGSe Güneş Pilleri

CuInSe_2 ve bu yapıya ait alaşımlar (CuInSe_2 : CIGSe, $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$: CIGSe veya CuGaSe_2 : CGSe) kalkoprit ailesindedir. Bu materyallerin iletkenlik bandı minimum seviyesi ile valans bandı maksimum seviyesi aynı $|\vec{k}|$ değerinde olduğundan doğrudan yasak enerji aralığına sahiptirler (Honeyman, 1969; Tell vd., 1971; Shay ve Wernick, 2013). Böylece sırasıyla fotonların banttan banda uyarılması ve yük taşıyıcıların foton yayımlayarak yeniden birleşmesi olasıdır. Doğrudan geçişli yasak enerji aralığına sahip materyallerde soğurulan fotonların enerjisi yasak enerji bant aralığından daha yüksek olabilmekte ve böylelikle bu tabakanın kalınlığı $2 \mu\text{m}$ 'den daha ince yapılabilir. Bu sebeple bu tür soğurucu tabakalardan yapılan güneş pillerinin kalınlıkları $3 \mu\text{m}$ veya daha ince olup “İnce film güneş pilleri” olarak adlandırılmaktadır. Bu tez çalışmasında test edilen ince film CIGSe tabanlı güneş pilleri Nantes Üniversitesi - Matériaux Jean Rouxel Enstitüsü (IMN) – CNRS Araştırma Merkezi tarafından sağlanmıştır. İncelenen örnekler hakkında detaylı bilgiler verilen referansta bulunmaktadır (Barreau vd., 2009). İzleyen kısımlarda CIGSe tabanlı güneş pillerinin genel yapısı, arka ve ön kontaklar, tampon ve pencere tabakalarından bahsedilmiştir.

2.2.1. CIGSe yapısı

Gün geçtikçe popülerliği artan CIGSe tabanlı ince film güneş pilleri dünyada önde gelen birçok laboratuvarlarda farklı yöntemler kullanarak üretilmektedir. CIGSe tabanlı aygıtın temel yapısı, kalkoprit örgü yapısı ve enerji bant diyagramı şekil 2.4.'te gösterilmiştir. CIGSe tabanlı aygıtın en basit yapısı, Sodyum içeren cam (SLG – soda lime glass) altta üzerine püskürtme yöntemi ile büyütülen molibden (Mo) arka kontak olarak yer almaktadır. Mo üzerinde ise p-tip CIGSe (CIGSe, CGSe alternatif olarak) soğurucu tabaka farklı büyütme teknikleri (kimyasal buharlaştırma, püskürtme vd.) kullanılarak büyütülmektedir. Soğurucu tabakanın üzerinde ise tampon tabaka olarak adlandırılan CdS katmanı büyütülmektedir. CdS tampon tabakasının iletkenliği n-tiptedir. Dolayısıyla CdS ve CIGSe tabakaları arasında tipik

bir pn eklem yapı meydana gelmektedir. CdS tampon tabakası üzerinde de yer alan yüksek dirençli saf çinko oksit (i-ZnO), pencere tabaka olarak kullanılmaktadır. Bu tabakanın üzerine ise alüminyum katkılanmış n⁺-ZnO (Al:ZnO) tabakası vardır. Laboratuvarında incelenen küçük alanlı örnekler için, bütün bu depolama işlemlerinden sonra üst yüzeye ön kontak olarak Al veya Ni/Al metal gridler foto-litografi maske yöntemiyle depolanmaktadır.



Şekil 2.4. (a) Cu(In,Ga)Se₂ aygıtın şematik yapısı, (b) Kalkoprit örgü yapısı, (c) CIGSe aygıt yapısının şematik enerji bant diyagramı (Urbaniak, 2010)

2.2.1.1. Alttaş tutucu malzeme

CIGSe tabanlı güneş pillerinde alttaş olarak genellikle Soda-Lime Camı olarak bilinen sodyum içeren cam kullanılmaktadır. Bu camın diğer malzemelere nazaran daha ucuz ve kolay ulaşılabilirliğinin yanı sıra soğurucu tabaka depolanması süresince sodyumun arka kontak Mo'dan geçerek soğurucu tabakaya doğru sızmasının da aygıt performansı üzerinde olumlu etkiler bıraktığı literatürde sıkça rapor edilmektedir (Kronik vd., 1998; Wei vd., 1999; Rau ve Schock, 1999).

Soğurucu tabaka büyütme sırasında Na ile katkılanması faz oluşumunu yüksek sıcaklıklara taşıdığı için (Bodegard vd., 1994) materyalin morfolojisini iyileştirdiği gözlemlenmiştir (Wolf vd., 1998). Materyal içinde Na genellikle tanecik sınırlarına yerleşmektedir (Bodegard vd., 1994) ve soğurucu tabaka içindeki selenyum ile etkileşimde bulunmaktadır. Böylelikle soğurucu tabaka içinde selenyum miktarı azalmakta ve pasivize olmaktadır. Bu fiziksel süreç p-tip iletkenliğin artmasına yol açmaktadır (Ruckh vd., 1994). Eğer cam alttaş üzerine NaF bariyer tabakası depolanır ise sodyum atomlarının soğurucu tabaka içerisine kontrollü bir şekilde difüz etmesi de sağlanabilmektedir (Lyahovitskaya vd., 2002; Rudmann vd., 2003).

Alttaş tutucu olarak camın yanısıra, metalik folyo veya polimer yapılar da kullanılmaktadır (Hartmann vd., 2000). Bunun sonucunda büyütülen aygıtlar daha hafif ve esnek olabilmekte ve üretilen güneş pillerinin taşınabilir/katlanabilir hale gelmesi mümkün olmaktadır. Esnek alttaşlar üzerine büyütülen CIGSe tabanlı aygıtlarda çevirim verimliliği değeri günümüzde yaklaşık % 21 değerine ulaşmıştır (Chirilă vd., 2013; Green vd., 2015).

2.2.1.2. Molibden arka kontak

CIGSe güneş pillerinde arka kontak olan Molibden (Mo), genellikle D.C. Magnetron Püskürtme yöntemiyle cam alttaş üzerine büyütülmektedir (Scofield vd., 1995). Büyütülen molibden tabakasının kalınlığı, pil veya modül konfigürasyonu için kullanılan materyalin direncine bağlıdır. Tipik olarak 1 μm kalınlığının altındaki bir tabaka için direnç değeri 0.1 - 0.2 Ω/cm 'dir. Bu tip aygıtlarda Mo arka kontak kullanılmasının en önemli avantajı, CIGSe soğurucu tabakası ile iyi bir ohmik kontak yapabilmesidir. Burada oluşan Mo/Cu(In,Ga)Se₂ arayüzü ele alındığında Mo içindeki metal atomlarının/iyonlarının soğurucu tabakaya difüz etmediği söylenebilmektedir. Fakat CIGSe soğurucu tabakasını büyütme sırasında fazla selenyumdan dolayı bir çeşit MoSe₂ filmin varlığı yapılan araştırmalar sonucu rapor edilmiştir (Nishiwaki vd., 1998; Assmann vd., 2005). Fazla selenyumdan kaynaklanan MoSe₂ filmin varlığı ise molibden ile CIGSe arasında sadece küçük bir potansiyel engele sebep olduğu ve ohmik davranışa etki yapmadığı gözlemlenmiştir.

2.2.1.3. $Cu(In,Ga)Se_2$ soğurucu tabaka

CIGSe tabanlı güneş pili soğurucu tabakası $CuInSe_2$ ve $CuGaSe_2$ gibi iki farklı temel alaşımdan oluşmaktadır. Periyodik cetvelin I-III-VI₂ grubundan elde edilen çoklu yarıiletkenler, genellikle kalkopritler olarak sınıflandırılmaktadır. Çünkü bu tür yapılar, içeriğinde bakır-demir metalleri bulunan mineral kalkoprit olan $CuFeS_2$ ile aynı kristal yapısına sahiptir. Ayrıca kristal yapısı elmas yapısında olan çinko sülfür (ZnS) yapısına da benzemektedir. Kalkoprit örgü yapısı ikili ilkel hücre gerektiren katyon alt örgüsünde fazladan sıralanmış çinko sülfür yapısından oluşmaktadır (Şekil 2.4b). Şekil 2.4b'de kahverengi renkteki daire ile gösterilen atomlar Cu^+ iyonları, mor renkte olan atomlar In^{3+} ve/veya Ga^{3+} iyonları, sarı renkte olan atomlar ise Se^{2-} veya S^{2-} iyonları temsil etmektedir. Kalkopritlerin yarıiletkenlik özellikleri periyodik cetvelin 4A grubunda bulunan Silisyum (Si) ve Germanyumun (Ge) elektriksel ve yapısal özelliklerinin benzerliğinden dolayı aynıdır. Periyodik cetveldeki 4A grubunun sağ ve sol gruplarında bulunan elementlerden simetrik olarak seçilen yarıiletken gruplarından oluşan bileşik yapılar, Si ile eş elektronik yapıya sahiptir. Bu düzenle öne çıkan yarıiletkenlere örnek olarak III-V grubuna ait GaAs veya II-VI grubunda bulunan ZnSe verilebilir. Bu düşüncenin daha da derinine inildiğinde, örnek olarak II-VI grubundan meydana gelen ZnSe yarıiletkeninde II grubunda bulunan Zn yerine periyodik cetvelde I ve III grubun elementlerinden Cu ve Ga (In) alındığında elde edilen yarıiletken çoklu yarıiletkenlerden olan I-III-VI₂ grubuna ait $CuGaSe_2$ ($CuInSe_2$) alaşımı elde edilir. Bu tür yapıların yasak enerji aralığı iki farklı mekanizmadan etkilenir: Eş elektronik özelliğe sahip Ge, GaAs ve ZnSe yarıiletkenlerin bağlardaki kovalent özelliği azalırken (iyoniklilik artmaktadır), yasak enerji aralığı sırasıyla 0.7, 1.4 ve 2.7 eV (oda sıcaklığında) olarak artmaktadır. ZnSe'den $CuGaSe_2$ 'ye gidildiğinde yasak enerji aralığı yaklaşık olarak 2.7 eV'den 1.6 eV'ye azalmaktadır. Bu durumun sebebi birkaç etkinin birleşiminden kaynaklanmaktadır. Bunlar spin orbit çiftlenimi, tetragonal yapıdan kaynaklanan kristal alan ve valans bantta bulunan Cu-3d elektronların etkileri gibi fiziksel olaylardır (Haug, 2001).

$CuInSe_2$ aygıt yapısı elektriksel optiksel ve yapısal özellikleri açısından stokiyometriye çok toleranslıdır. Bu etki büyük kusur konsantrasyonunu pasivize

edebilen $\text{In}_{\text{Cu}}^{+2} + 2\text{V}_{\text{Cu}}^-$ gibi kompleks kusurların oluşumundan kaynaklanmaktadır (Zhang vd, 1997). Burada V_{Cu} : Bakır boşluk kusuru (copper vacancy) ve In_{Cu} : Bakır – İndiyum yer değiştirme kusuru veya bakır yerine yerleşmiş indiyum kusurudur (indium on copper site). Eğer yapıya sodyum ve indiyumun yerine galyum eklenir ise bu tolerans daha da artmaktadır (Herberholz vd., 1999). Bu tür kalkoprit yapıya sahip materyallerin stokiometrik olarak birleşimi sonucunda oluşan yerel kusurlar, materyalin özelliklerini belirlemede önemli rol oynamaktadırlar. Bunlara örnek olarak soğurucu tabaka içeriğinde miktarca fazla olan bakır (Cu_Rich veya Cu_R) veya az olan bakır (Cu_Poor veya Cu_P) aygıt yapıları verilebilmektedir. Burada miktarca az veya fazla olarak tanımlanması, Cu/(Ga+In) - (CGI) oranının molar konsantrasyonunun diğerinden küçük veya büyük olduğu anlamına gelmektedir. Ek olarak, soğurucu tabaka içeriğinde miktarca fazla olan selenyum (Se_R) ve az olan selenyum (Se_P) aygıt yapıları da örnek verilebilmektedir. Burada yine miktarca az veya fazla olmasının anlamı selenyum ve metal iyonlarının oranının konsantrasyonu diğerinden az veya fazla olduğu anlamına gelmektedir.

CuInSe₂ materyalinde p-tip iletkenlik genellikle bakır boşluk kusurlarından (V_{Cu}), n-tip iletkenlik ise bakır arayer kusurlarından (Cu_i : copper interstitials) veya selenyum boşluk kusurlardan (V_{Se} : selenium vacancies) kaynaklandığı düşünülmektedir (Noufi vd., 1984; Zhang vd., 1998). Eğer ele alınan malzeme aşırı kompanse (pasivize) edilmiş ise alıcı ve verici katkılama merkezlerinde de aynı durum meydana gelmektedir (Dirnstorfer vd., 1998; Schuler vd., 2004). Soğurucu tabaka içeriğinde fazla miktarda Se bulunan (Se_R) bir aygıt ile az miktarda Cu bulunan (Cu_P) bir aygıtı birbirinden ayırt etmek çok zordur. Aygıt içindeki fazla olan selenyum içeriği, p-tip özelliği arttırmaktadır. Bununla beraber içeriğinde Cu miktarı aşırı fazla olan Cu_R tabanlı aygıtlarda, p-tip bir yarıiletken olan Cu_{2-x}Se tabaka oluşumunun gerçekleştiği ve böylelikle aygıt performansının aşırı biçimde düştüğü rapor edilmektedir. Bu durumun üstesinden gelinebilmesi için bakır miktarının azaltılması gerekmektedir (Noufi vd., 1984).

Literatürde CIGSe soğurucu tabakanın birçok çeşitte hazırlanma yöntemi bulunmaktadır (Kemell vd., 2005). Burada sıkça kullanılan iki farklı işlem tanıtılmıştır.

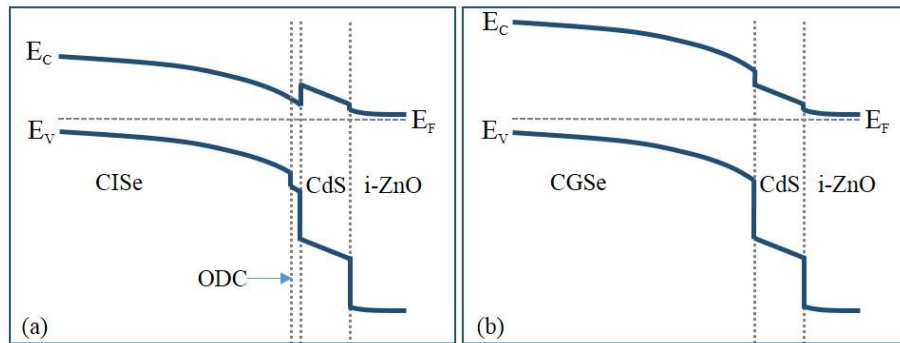
Bu işlemlerden ilki, cam alttaş üzerinde bulunan arka kontak Mo üzerine Cu, In, Ga ve Se elementlerinin istiflenerek depolanması ve sonrasında ise soygaz altında hızlı bir şekilde ısıl işleme maruz bırakılmasıdır. Bu büyütme süreci, hızlı ısıl işlem (rapid thermal processing) olarak adlandırılmaktadır (Mooney vd., 1991). Soğurucu tabaka elde edilmiş sıklıkça kullanılan ikinci metod ise ısıtılan alttaşın üzerine (Cam + Mo) elementsel kaynaktan (Cu, In, Ga ve Se kaynakları) buharlaştırma yardımıyla tabakanın büyütülmesi işlemidir. Böylelikle CIGSe tabakası, depolama süresince oluşmaktadır (Dhere vd., 1984). Bu depolama işlemi, bir vakum haznesi (chamber) içinde Cu, In, Ga ve Se gibi elementleri içeren 4 farklı potayı barındıran büyütme sisteminde cam alttaş üzerine depolanmış Mo tabakası üzerine ısıl buharlaştırma yardımıyla olmaktadır. Böylelikle oluşan alaşımın bileşiğindeki materyal oranları, potalarda bulunan elementlerin akış (sızma) hızına bağlıdır.

Buharlaştırma yöntemiyle üretilen CIGSe soğurucu tabakası, birçok laboratuvarında alttaş tutucu sıcaklığına ve buharlaştırılan elementlerin dalga formlarına bağlı olarak büyütülmektedir (Stolt vd., 1993; Shafarman ve Zhu, 2000). Literatürde rapor edilen en yüksek verimliliğe sahip CIGSe tabanlı ince film güneş pili için büyütme işlemine ve alttaş tutucu sıcaklığına bakılmaksızın stokiyometrik olarak Cu/(In+Ga) oranı, 0.8 - 0.95 arasındadır (Repins vd., 2008; Jackson vd., 2011; Powalla vd., 2013; Jackson vd., 2014) Yukarıda bahsedilen miktarda bakır içeriği fazla (Cu_R) ifadesi için, ele alınan örneğin Cu/(In+Ga) oranı 0.95 alınırken, bakır içeriği az olan örnek için bu oran 0.8 civarlarında tutulmaktadır. CIGSe soğurucu tabakasındaki Cu/(In+Ga) oranı 0.95'den daha yüksek (1 veya > 1) olduğunda aygıt performansının gerilediği rapor edilmiştir (Noufi vd., 1984). Diğer bir yandan da bakır içeriği fazla olan Cu_R örneklerde tanecik boyutlarının arttığı rapor edilmiştir (Tuttle vd., 1991). Günümüzde ilerleyen teknoloji ve yapılan geniş çaplı araştırmalar sonucunda Cu_R ve Cu_P soğurucu tabaka depolanmasında, iki aşamalı veya üç aşamalı büyütme yöntemleri gibi depolama işlemleri geliştirilmiştir (Dullweber vd., 2000; Kessler vd., 2003; Barreau vd., 2009; Leonard vd., 2014)

CIGSe tabanlı ince film güneş pili üretiminde önemli rol oynayan ikinci parametre ise soğurucu tabaka içindeki Ga/(In+Ga) içeriğidir. Bu elementin soğurucu tabaka içeriğindeki molar konsantrasyonu arttırıldığında (stokiyometrik açıdan 0'dan 1'e)

soğurucu tabakanın yasak enerji aralığı da (CuInSe_2 : 1.04 eV, CuGaSe_2 : 1.67 eV) artmaktadır (Alonso vd., 2001). Yasak enerji aralığının büyümesi sonucunda, iletkenlik bandı minimumunda ve valans bandı maksimumunda bir kayma oluşmaktadır. Bu fiziksel süreç, tampon tabaka ile soğurucu tabaka arasındaki bant dengelemesini/uyuşmazlığını (band offset-BO) direkt olarak etkilemektedir. Yapılan araştırmalar sonucunda CISE/CdS yapısına sahip hetero-eklem güneş pili için valans bant uyuşmazlığı (VBO) yaklaşık 0.79 eV ile 0.86 eV arasında olduğu hesaplanmıştır (Schmid vd., 1993; Löher vd., 1995; Schulmeyer vd., 2004). Tabakalar arasındaki dengesizlik, enerji yüksekliği yaklaşık olarak 0.3 eV olan sivri uç (spike) olarak adlandırılan pozitif iletkenlik bant uyuşmazlığına (CBO) sebep olmaktadır ($\Delta E_C = E_C(\text{CdS}) - E_C(\text{CISE})$). Bahsedilen enerji yüksekliği hesabı, verilen referansta daha ayrıntılı bir biçimde tartışılmıştır (Schmid vd., 1993).

CISE yapısına galyum eklendiğinde pozitif CBO değeri, artan galyum oranı ile azalmaktadır. Bu da iletkenlik bant minimumunun kaymasından dolayı CIGSe/CdS arasında falez (cliff) olarak adlandırılan bir çukur oluşumuna neden olmaktadır (Turcu vd., 2001). Şekil 2.5.'te içeriğinde Cu miktarı az olan CISE ve CGSe soğurucu tabakaya sahip güneş pillerinin enerji bant diyagramları ve bant uyuşmazlığı sebebiyle oluşan sivri uç ve falez gösterilmiştir. Ayrıca burada CISE yüzeyinde sıralı kusur bileşeni olarak adlandırılan ODC tabakası da gösterilmiştir (Burgelman vd., 2000; Turcu vd., 2001; Schulmeyer vd., 2004; Mertens, 2005).



Şekil 2.5. (a) CISE (b) CGSe tabanlı güneş pili için enerji bant diyagramı (Mertens, 2005)

Yapılan araştırmalar sonucunda bant hizalanmasındaki (band alignments) değişim ile arayüzde yeniden birleşme durumlarının arttığı düşünülmektedir. Bakır içeriği az olan CGSe tabanlı güneş pillerinde de tünelleme yardımıyla yeniden birleşme

mekanizmasının etkin olduğu rapor edilmiştir (Nadenau vd., 2000). Galyum oranı artması sonucu, görünür taşıyıcı konsantrasyonunun (yoğunluğunun) yaklaşık olarak $10^{14} - 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ seviyesinden $10^{16} - 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 'e arttığı gözlemlenmiştir (Nadenau vd., 2000; Philip vd., 2004).

Literatürde $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ tabanlı ince film güneş pillerinin gövde bölge ve ara yüzey tuzak seviyeleri ve mekanizmaları hakkında birçok çalışma mevcuttur. Derin seviye geçiş spektroskopisi (DLTS: Deep Level Transient Spectroscopy), Admittans spektroskopisi (AS: Admittance Spectroscopy), Foto kapasitans (PC: Photo Capacitance), Foto lüminesans (PL: Photo Luminescence), Elektro lüminesans (EL: Electro Luminescence) gibi deneysel ve Durum yoğunluğu fonksiyon teorisi (DFT: Density Function Theory) altında uygulanan Yerel kusur yaklaşımı (LDA: Local Defect Approximation) yöntemi gibi teoriksel metotlar kullanılarak CIGSe tabanlı ince film güneş pillerinde bulunan derin tuzak seviyeleri araştırılmış ve bu tuzak seviyelerine (kusur durumlarına) ait teoriksel modellemeler literatüre kazandırılmıştır (Zhang vd., 1997; Herberholz vd., 1998; Wei vd., 1998; Igalson vd., 2000; Jasenek vd., 2000; Hanna vd., 2001; Turcu vd., 2002; Igalson vd., 2003; Young ve Crandall, 2003; Heath, 2004; Lany ve Zunger, 2005; Zabierowski ve Edoff, 2005; Lany ve Zunger, 2006; Lany ve Zunger, 2008).

Herhangi bir Ga oranı için, foto kapasitans (PC) ölçümleri sonucunda aktivasyon enerjisi 0.8 eV olan derin tuzak seviyesinin varlığı ortaya atılmıştır (Igalson ve Edoff, 2005). AS ölçümlerinde ise aktivasyon enerjileri 0.05 eV ve 0.30 eV olan iki tuzak enerji seviyesi gözlemlenmiştir. 0.05 eV enerji seviyesine sahip sığ tuzak enerji seviyesi literatürde N1 tuzak seviyesi olarak adlandırılmaktadır. Aktivasyon enerjisi daha büyük olan diğer seviyede N2 tuzak enerji seviyesi olarak literatürde yer almaktadır. N2 seviyesinin tuzak konsantrasyonu, aygıtın çevirim verimliliği değeri ile ilişkisi bulunmuştur. DLTS analizleri sonucunda da her iki tuzak enerji seviyesine de rastlanmıştır ve N1 seviyesinin azınlık taşıyıcılardan oluştuğunu, N2 seviyesinin de çoğunluk yük taşıyıcılardan kaynaklandığı rapor edilmiştir (Igalson vd., 2002; Urbaniak vd., 2015).

Güneş spektrumundan en verimli bir şekilde faydalanmak için kullanılan soğurucu tabakanın 1.4 eV ile 1.6 eV arasında seçilmesi gerekmektedir. Bu durum bakır katkı

kalkoprit yapılar göz önünü alındığında, kullanılan selenyumun yerine sülfür (CuInS_2) eklenerek veya galyum ($\text{Ga}/(\text{Ga} + \text{In}) - \text{GGI}$) oranını 0.50 - 0.75 arasında tutarak elde edilebilir. Fakat yapılan araştırmalar, her iki yöntem ile üretilen kalkoprit yapıdaki güneş pillerinin performansının çok memnun verici olmadığı gösterilmiştir (Herberholz vd., 1997). GGI oranı 0.35'den büyük olan CIGSe güneş pillerinin çevirim verimliliği değerlerinin azaldığı rapor edilmiştir (Shafarman vd., 1996; Powalla vd., 2013).

2.2.1.4. CdS tampon tabaka

N-tip CdS tampon tabaka CIGSe soğurucu tabaka üzerine kimyasal banyo depolama yöntemi (Chemical Bath Deposition – CBD) ile büyütülmektedir (Dhere vd., 1995). Soğurucu tabaka üzerine tampon tabaka olarak CdS materyalinin büyütülmesinin birçok avantajı bulunmaktadır. Bunlardan bazıları;

- Soğurucu tabakanın yüzeyinde bulunan oksijeni kaldırmaktadır. Bu durum bantlardaki bükülmeyi arttırmakta ve dolayısıyla ön kontakta oluşan bariyeri azaltmaktadır (Kessler vd., 1992).
- CdS tampon tabakası kullanıldığında ışık altına bırakılan güneş pilinden yüksek gerilim elde etme olasılığı artmaktadır.
- Bu tabaka ön kontak üretimi sırasında soğurucu tabakada oluşabilecek hasarları önlemektedir.

Günümüzde üretilen CIGSe güneş pillerinde CdS, tampon tabaka olarak en yaygın kullanılan materyaldir. Fakat son yıllarda CdS materyalinin yerine uygun diğer materyallerde araştırılmaktadır. Bu durumun başlıca iki sebebi bulunmaktadır. Bunlardan ilki, büyük ölçekli pil üretiminde kimyasal banyo depolama işleminin zorluğudur. İkinci ise kadmiyum elementinin zehirli olmasından dolayıdır.

Yapılan araştırmalarda tampon tabaka olarak kullanılan yeni adaylara örnek olarak ZnS (Nakada vd., 1999), $\text{In}(\text{OH})_x\text{S}_y$ (Ennaoui, 2000), MnS (Ennaoui, 2000), ZnSe veya SnO_2 verilebilir. Soğurucu tabaka ile pencere tabakası arasında kullanılan bu tampon tabakanın aygıt performansı üzerine olan etkileri, günümüzde popülerliği devam eden araştırma konuları içindedir.

2.2.1.5. *i-ZnO/Al:ZnO pencere tabaka*

CdS tampon tabakası üzerine büyütülen pencere tabakası, aygıt üzerine gelen ışığı geçirmeye ve sonuçta yüksek iletkenliğe sebep olmaktadır. Genellikle yüksek iletkenliği elde etmek için geçirgen iletken oksit (TCO) tabakası kullanılmaktadır. Bu TCO tabakası, alüminyum katkılanmış çinko oksit (ZnO:Al) ile saf çinko oksit (*i*-ZnO) veya indiyum kalay oksit (In₂O₃:Sn) materyallerinden oluşmaktadır. Bu tabaka laboratuvar ölçekli güneş pilleri için magnetron püskürtme tekniği, büyük ölçekli güneş pilleri için ise DC püskürtme tekniği kullanılarak büyütülmektedir. Yapılan araştırmalar sonucunda 50 nm civarında büyütülen yüksek dirençli ZnO tabakasının, aygıt performansını geliştirdiği rapor edilmiştir. TCO tabakası, soğurucu tabakasında yerel homojensizlik etkisini azalttığı ve dolayısıyla yeniden birleşme olasılığını azalttığı öngörülmüştür. TCO tabakasının kullanılmasının diğer bir avantajı ise ön kontakta bulunan metal akışının (Al, Ni) soğurucu tabakaya geçmesini önlediği düşünülmektedir (Eich vd., 2000; Rau ve Schmidt, 2001; Mass vd., 2003). Laboratuvar ölçekli aygıtlar için üretilen pilin en üstüne ek olarak foto litografi yöntemiyle metal alaşımlı ön kontaklar büyütülmektedir. Ön kontak olarak genellikle Ni ve Ni-Al alaşımı depolanmaktadır. Metal alaşımı, bütün güneş pilinin yüzeyindeki elektronların toplanmasını arttırmak amacıyla kullanılmaktadır.

3. YARIİLETKEN AYGITLARDA DERİN TUZAK SEVİYELERİNİN FİZİKSEL ETKİLERİ

Bu bölümde yarıiletken aygıtlarda bulunan tuzak durumlarının teorisi tartışılmıştır. İlk olarak yarıiletken hetero/homo-eklem yapıya sahip malzemelerde meydana gelen uzay yük bölgesinin fiziksel teorisi açıklanmıştır. Bu bölümün ardından yarıiletken aygıtlarda elektriksel olarak aktive olan kusur merkezleri hakkında bilgiler verilmiştir. Shockley-Read-Hall teorisinin fiziksel kavramı tek bir tuzak durumu bulunan materyal için ifade edilmiştir. İzleyen kısımda yarıiletkenler için örgü kusurları anlatılmıştır. Nokta kusur ve yer değiştirme kusuru gibi sıfır boyutlu kusurlar, tek atomlu ve iki atomlu örgü yapısı için kapsamlı bir biçimde verilmiştir. Yarıiletkenlerde var olan sığ ve derin tuzak seviyeleri ve bu seviyelerin aygıt elektronuğine olan fiziksel etkilerinden bahsedilmiştir. En son kısımda ise bu tez çalışmasının ana konularından olan yarı kararlı kusurlar ve bunlar için literatürde kabul gören yapısal düzenleme-koordinat diyagramı modeli hakkında temel bilgiler verilmiştir.

3.1. Yarıiletkenlerde Uzay Yük Bölgesi

Tükenmiş bölge, bütün yarıiletken malzemelerin çekirdeği olarak tanımlanabilir. Schottky veya pn eklem yapıya sahip diyotların doğrultucu özellikleri tükenmiş bölgenin varlığından kaynaklanmaktadır. Uzay yük bölgesi veya tükenmiş bölge, yanyana metalürjik olarak birleştirilmiş iki materyalin içindeki elektronlar veya boşlukların elektrokimyasal potansiyellerinin eşitliğinde, yüklerden arındırılmış bölge olarak tanımlanmaktadır (Würfel, 2009). PN eklem yapıda elektronlar için elektrokimyasal potansiyel, kimyasal potansiyel ile elektriksel potansiyelin toplamı olarak verilmektedir. Burada elektrokimyasal potansiyel η_e , kimyasal potansiyel μ_e

ve elektriksel potansiyel φ ile sembolize edilmektedir. Yarıiletkenlerde elektrokimyasal potansiyel, Fermi enerji (E_F) seviyesi olarak tanımlanır. n-tip yarıiletkendeki elektronlar için elektrokimyasal potansiyel ifadesi:

$$\eta_e^n = \underbrace{\mu_{e,0}^n}_{\mu_e^n} + kT \ln \frac{n_e^n}{N_C} - q\varphi^n \quad (3.1)$$

şeklinde tanımlanır. n-tip ve p-tip gibi iki farklı yarıiletken malzeme için elektriksel potansiyel φ^n ve φ^p değerleri sıfırdır. Bu durumda her iki yarıiletken için kimyasal potansiyel değerleri, Fermi enerjisi olarak da bilinen elektrokimyasal potansiyel değerlerine eşit olur. Bu yarıiletkenler metalürjik olarak bir araya getirildiği andan itibaren elektronların yüksek kimyasal potansiyele sahip n-tip yarıiletkenden düşük kimyasal potansiyele sahip p-tip yarıiletkene doğru difüzyonu başlar. Aynı şekilde boşluklar için ise p-tip tabakadan n-tip tabakaya doğru olmaktadır. Bu difüzyon sonucunda n-tip yarıiletkende pozitif yüklerin ve p-tip yarıiletkende negatif yüklerin artması gerçekleşir. Bu difüzyon akımları kimyasal potansiyeller eşit oluncaya kadar devam eder. Böylece:

$$\eta_e^n = \eta_e^p \quad (3.2)$$

olur. Detaylı bir biçimde yazılırsa,

$$\mu_e^n - q\varphi^n = \mu_e^p - q\varphi^p \quad (3.3)$$

biçiminde olmaktadır. Kimyasal potansiyel $\mu_{e/h}$, materyal içindeki gerçek taşıyıcı konsantrasyonuna bağlı olan sabit bir katkıdan oluşmaktadır. Isısal dengede difüzyon potansiyeli denklem 3.4.' te gösterildiği gibi verilmektedir.

$$\varphi^n - \varphi^p = \frac{\mu_{e,0}^n - \mu_{e,0}^p}{q} + \frac{kT}{q} \ln \frac{n_e^n}{n_e^p} \quad (3.4)$$

Tipik bir pn hetero-eklem yapısı için elektron alınganlığı ($\Delta\chi$) değerlerindeki farklılık, standart kimyasal potansiyel değerlerindeki farklılığa eşit olmaktadır.

$$\begin{aligned}\Delta\mu_{e,0} &= \Delta\chi \\ \mu_{e,0}^2 - \mu_{e,0}^1 &= \chi^2 - \chi^1\end{aligned}\quad (3.5)$$

Potansiyel farklılıkları ($\varphi^n - \varphi^p$) olan n ve p-tip bölgelere sahip uzay yük bölgesi (tükenmiş bölge) genişliği, Poisson denklemi yardımıyla hesaplanabilir.

$$\Delta^2\varphi = - \frac{\rho}{\epsilon\epsilon_0}\quad (3.6)$$

Burada ρ yük yoğunluğu, ϵ_0 boş uzayın permitivitesi, ϵ ise yarıiletkenine bağlı görelî permitivitedir (dielektrik katsayısı). Tek boyutta (y ve z sınırları sonsuz) ve yük konsantrasyonunun değişmeden sabit kaldığı ve tamamen boşaltılmış tükenmiş bölge yaklaşımında pn eklem yapısı için tükenmiş bölge genişliği,

$$x_d = \sqrt{\frac{2\epsilon\epsilon_0}{q} \frac{N_a + N_d}{N_a N_d} (\varphi^n - \varphi^p - V)}; \quad V_d = \varphi^n - \varphi^p\quad (3.7)$$

olarak türetilir. Burada N_a ve N_d , sırasıyla n ve p-tip yarıiletkenlerdeki verici ve alıcı katkılama yoğunluklarıdır. Elektriksel potansiyeller arasındaki farklılık ($\varphi^n - \varphi^p$) difüzyon veya engel potansiyeli V_d olarak tanımlanır. V ise ekleme dışarıdan uygulanan gerilimi ifade etmektedir. n ve p-tip materyallerinin katkılama yoğunlukları arasında büyük bir fark var ise tükenmiş bölge genişliği eklem az katkılanmış olan kısmına doğru uzanmaktadır. Tükenmiş bölge genişliğini az katkılama yoğunluğuna sahip materyal belirlemektedir. Yukarıdaki 3.7 denklemi için “tamamen boşaltılma (full depletion)” yaklaşımı yapılmıştır (Sze, 1981). Bu yaklaşım tükenmiş bölge içinde serbest yüklerin bulunmadığını ve yük yoğunluklarındaki değişimin keskin olduğunu ifade eder. Yani yük yoğunluklarındaki değişim adım fonksiyonu (step function) biçiminde tanımlanabilir.

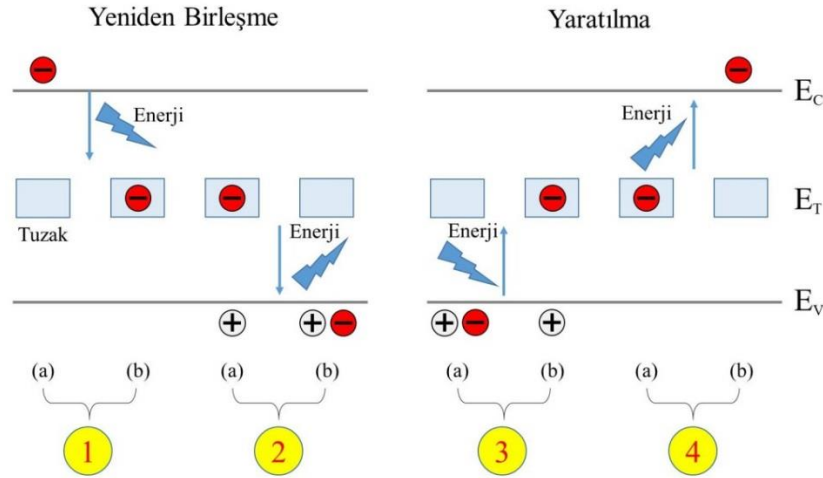
3.1.1. Yarıiletken aygıtlarda elektriksel olarak aktif olan kusur merkezleri

Yarıiletkenlerde katkılama düzeyleri dışında yasak enerji aralığının ortalarına yakın olan yerlerde derin seviyeler olarak adlandırılan elektriksel olarak aktif merkezler bulunabilmektedir. Bu tuzak durumları, katkılama sonucunda oluşan alıcı veya verici seviyelere benzer davranış gösterebilmektedir. Eğer bu tip bir tuzak durumu elektronlarca boş ise pozitif yüklü verici seviyesine benzer (donor-like deep levels), elektronlar ile dolu ise negatif yüklü alıcı seviyesine benzer derin tuzak seviyesi (acceptor-like trap states) olarak tanımlanır. Genellikle sıg seviyeler düşük sıcaklıklarda iyonize olmakta ve yarıiletken içindeki serbest taşıyıcı konsantrasyonunu arttırmaktadır. Bu nedenle materyale/aygıtta pozitif katkı sağladığı düşünülmektedir. Derin seviyeler aygıt içindeki yük iletimi veya enerji bandındaki yük değişimlerine yol açmaktadır. Materyal veya aygıt üzerindeki bu seviyelerin etkileri genellikle negatif yöndedir. Yasak enerji aralığının ortalarında bulunan kusur seviyeleri, yeniden birleşme merkezleri olarak da adlandırılmaktadır. Derin seviyeler tükenmiş bölge içinde iyonlaşmış katkılama seviyelerine sebep olduğundan dolayı tükenmiş bölgeyi büyütebilmekte veya kompanse edebilmektedir. Örneğin sıg alıcı seviyeler ile katkılı p-tip bir yarıiletken ele alınırsa verici seviyesine benzer derin seviyeler elektronlar tarafından işgal edilmediğinde taşıyıcı konsantrasyonu kompanse olmakta ve dolayısıyla pozitif yüklenmektedir. Eğer elektronlar tarafından işgal edilirlerse elektriksel olarak nötr davranırlar. Bu seviyelerin uzay yük bölgesine yaptığı katkılardan bir diğeri de boşaltılmış bölgenin genişliği ile ilintilidir. Denklem 3.7.'de verilen katkılama yoğunlukları efektif yoğunluklardır. Bu efektif katkılama yoğunlukları ise bütün yüklü olan seviyelerle beraber sıg ve derin seviyelerin toplamı olmaktadır. Tuzak seviyelerinin yayımlanma ve yakalanma işlemi Shockley-Read-Hall teorisi tarafından açıklanmaktadır.

3.1.2. Shockley-Read-Hall teorisi

Shockley-Read-Hall teorisi tuzak seviyeleri yardımıyla yük taşıyıcıların yeniden birleşmesini açıklar (Hall, 1952; Shockley ve Read, 1952). Yasak enerji aralığının

içinde bulunan tek veya nokta bir tuzak merkezi/seviyesi için dört farklı fiziksel süreç meydana gelebilmektedir (Şekil 3.1.).



Şekil 3.1. n_t elektrondan işgal edilen N_t yoğunluklu E_t derin enerji seviyesi için Shockley-Read-Hall yeniden birleşme işleminin gösterimi. (1) elektron yakalanması (Yeniden birleşme $R_n: c_n n p_t$), (2) boşluk yayımlanması (Yeniden birleşme $R_p: c_p p n_t$), (3) boşluk yakalanması (Yaratılma $G_p: e_p p_t$), (4) elektron yayımlanması (Yaratılma $G_n: e_n n_t$)

$$N_t = p_t + n_t \quad (3.8)$$

$$c_n = \sigma_n \mathcal{G}^{\text{th}} \quad (3.9)$$

$$c_p = \sigma_p \mathcal{G}^{\text{th}} \quad (3.10)$$

Burada c_n , c_p , e_n ve e_p terimleri sırasıyla boş ve dolu bir durum için elektron ve boşluk yakalanma (capture rates) ve yayımlanma (emission rates) oranlarını ifade etmektedir. n_t veya p_t ise elektronlar veya boşluklar tarafından işgal edilen tuzakların sayısını göstermektedir. N_t toplam tuzak durumlarını ifade ederken, n ve p ise sırasıyla iletkenlik bandı içerisindeki elektronlar ve valans bandı içerisindeki boşluklar için serbest yük taşıyıcılarını göstermektedir. Denklem 3.9 ve 3.10 yardımıyla elektronlar ve boşluklar için yakalanma oranları, yakalanma tesir kesitleri ($\sigma_{n,p}$), ortalama termal hız (300 K'de yaklaşık olarak 10^{-7} cm/s) ve serbest taşıyıcı konsantrasyonuna bağlı olarak hesaplanabilmektedir. Yakalanma tesir kesiti özel bir

tuzak içerisinde yakalanan yük taşıyıcılarının ne kadar etkin olduğunu ölçen bir terimdir. Yakalanma tesir kesiti 10^{-14} cm^{-2} 'den büyük olan merkezler Coulomb çekici (Coulomb attractive) olarak adlandırılmaktadır. 10^{-14} cm^{-2} ile 10^{-16} cm^{-2} arasında ise nötral olarak kategorize edilirken, tesir kesit oranları 10^{-17} cm^{-2} 'den küçük olan merkezler ise itici olarak adlandırılmaktadır. Elektron yoğunluğunun zamana göre değişimi;

$$\frac{dn}{dt} = [4] - [1] = G_n - R_n = e_n n_t - c_n p n_t \quad (3.11)$$

olarak verilmektedir. Boşluk yoğunluğundaki değişim ise denklem 3.12.'de gösterildiği gibi olur.

$$\frac{dp}{dt} = [3] - [2] = G_p - R_p = e_p p_t - c_p p n_t \quad (3.12)$$

Elektron ve boşluk yoğunluklarının zamana göre değişimi ile ilgili denklemler kullanılarak (denklem 3.11 ve 3.12) dolu olan tuzak seviyelerinin sayısının zamana olan bağımlılığı hesaplanabilir. Aşağıda verilen 3.13 denkleminde n_t yerine $N_t - p_t$ yazıldığında, boşluklar tarafından işgal edilen derin tuzak seviyeleri bulunabilir.

$$\begin{aligned} \frac{dn_t}{dt} = G - P &= \frac{dp}{dt} - \frac{dn}{dt} = G_p - R_p - (G_n - R_n) \\ &= (c_n n + e_p)(N_t - n_t) - (c_p p - e_n)n_t \end{aligned} \quad (3.13)$$

Bu diferansiyel denklemin $t = 0$ için $n_t = n_t(0)$ genel denklemin çözümü:

$$n_t(t) = n_t(\infty) - \{n_t(\infty) - n_t(0)\} \exp(-t/\tau) \quad (3.14)$$

biçiminde olmaktadır. Burada durağan durumda işgal edilen tuzak durum yoğunluğu (steady state occupancy):

$$n_t(\infty) = \frac{(nc_n + e_p)}{c_n n + e_p + c_p p + e_n} N_t \quad (3.15)$$

olarak alınmaktadır ve τ^{-1} oran sabiti (zaman sabiti tersi):

$$\tau^{-1} = c_n n + e_p + c_p p + e_n \quad (3.16)$$

şeklinde tanımlanmaktadır. Denklem 3.14, dolu olan tuzakların sayılarının gevşemesini açıklamaktadır. Burada ters zaman sabiti, yakalanma ve yayılma oranlarının toplamına eşit olduğunda gevşeme (denge haline gelme – relaxation) işlemi üstel olarak azalmaktadır. Fermi enerji seviyesi serbest taşıyıcı konsantrasyonunu belirlemektedir. Böylece oradaki durumun dolu veya boş olmasını etkilemektedir. Dışarıdan herhangi bir gerilimin uygulanmadığı durumda (denge koşulu) tuzak işgal edilme işlemini Fermi enerji seviyesi belirlemektedir.

Isısal denge durumunda elektron ve boşlukların yakalanma ve yayılma oranları eşit olmak zorundadır.

$$e_n n_t = c_n (N_t - n_t) \quad (3.17)$$

$$e_p p_t = c_p (N_t - p_t)$$

Denklem 3.17, denge durumunda işgal edilen tuzak durumlarını tanımlarken, Denklem 3.18, elektronlar için yayılma oranının sıcaklığa bağımlı değişimini göstermektedir. Boşluklar için ise n_t yerine $N_t - p_t$ yazılarak türetilmektedir.

$$\frac{n_t}{N_t} = \frac{e_n}{c_n + e_n} = \frac{c_p}{e_p + c_p} \quad (3.18)$$

Isısal denge koşulunda dolu tuzak seviyelerinin sayısı, toplam tuzak seviyelerinin sayısı ile Fermi-Dirac istatistiği tarafından verilen tuzak seviyesinin doluluk oranının çarpımı ile belirlenebilir (Denklem 3.19). Burada sırasıyla g_o ve g_l terimleri işgal edilmeyen ve işgal edilen durumlar için dejenere (yozlaşma) faktörlerini temsil eder.

$$\frac{n_t}{N_t} = \frac{1}{1 + \frac{g_0}{g_1} \exp\left(\frac{E_T - E_F}{kT}\right)} \quad (3.19)$$

Denklem 3.18 ve 3.19 bir araya getirildiğinde, yayımlanma ve yakalanma oranları aşağıda verildiği gibi yazılabilir:

$$e_n = c_n \frac{g_0}{g_1} \exp\left(\frac{E_T - E_F}{kT}\right) \quad (3.20)$$

$$e_p = c_p \frac{g_0}{g_1} \exp\left(\frac{E_F - E_T}{kT}\right) \quad (3.21)$$

Genellikle dejenere faktörü $\frac{g_0}{g_1}$ çarpanı yaklaşık olarak 1'dir. Denklem 3.20 ve 3.21, dolu olan tuzak seviyesinin, Fermi enerji seviyesi (E_F) ile tuzak enerji seviyesine (E_T) nasıl bağlı olduğunu tanımlamaktadır. Eğer Fermi enerji seviyesi, tuzak enerji seviyesinin üstünde ise c_n , e_n 'den daha büyük ve c_p , e_p 'den daha küçüktür. Bundan dolayı bu durumda tuzak seviyeleri elektronlar tarafından doldurulmaktadır. Diğer bir durum ise tuzak enerji seviyesi Fermi enerji seviyesinin üzerinde olduğu durumdur. Bu süreçte c_n , e_n 'den daha küçük ve c_p , e_p 'den daha büyük olmaktadır. Böyle bir durumda derin tuzak seviyeleri elektronlar tarafından işgal edilmemektedir. Denklem 3.9 ve 3.10.'daki n ve p serbest yük taşıyıcılarının sayısını belirleyebilmek için denklem 3.20 ve 3.21 kullanılmaktadır. Buradan;

$$n = N_C \exp\left(-\frac{E_C - E_T}{kT}\right) \quad (3.22)$$

$$p = N_V \exp\left(-\frac{E_T - E_V}{kT}\right)$$

olarak türetilebilmektedir. Burada N_C ve N_V sırasıyla iletkenlik ve valans bandındaki etkin durum yoğunluklarıdır.

$$N_{C/V} = 2 \left(\frac{2\pi m_{n/p} kT}{h^2} \right)^{3/2} \quad (3.23)$$

Denklem 3.24 ve 3.25.'de ise yayımlanma oranının sıcaklığa bağımlı değişimi görülmektedir.

$$e_n(T) = \sigma_n g^{th} N_C \frac{g_0}{g_1} \exp \left(- \frac{E_C - E_T}{kT} \right) \quad (3.24)$$

$$e_p(T) = \underbrace{\sigma_p g^{th} N_V}_{v_0 = \xi_0 T^2} \frac{g_0}{g_1} \exp \left(- \frac{E_T - E_V}{kT} \right) \quad (3.25)$$

Yasak enerji aralığının ortasından yüksek olan bir tuzak enerji seviyesi için $E_C - E_T$ değeri, $E_T - E_V$ değerinden daha küçük olmaktadır. Böylece pre-eksponansiyel faktör olarak alınan e_n , e_p değerinden büyük olmaktadır. Eğer bu tuzak seviyesi yarıiletken malzemenin yasak enerji aralığının ortasından daha düşük bir enerji seviyesinde ise bu durum yukarıdaki durumun tam tersi olmakta ve dolayısıyla e_n , e_p değerinden küçük olmaktadır. Bu süreç yarıiletken içindeki tuzak seviyesinin pozisyonuna bağlı olan baskın yayımlanma oranını belirlemektedir. Bu durum çoğunluk yük taşıyıcı tuzakları ile azınlık yük taşıyıcı tuzakları arasındaki farklılığı vermektedir. n-tip yarıiletken malzeme için çoğunluk yük taşıyıcıları, elektronlar iken azınlık yük taşıyıcıları ise boşluklardır. p-tip bir malzeme için ise çoğunluk yük taşıyıcıları, boşluklar iken azınlık yük taşıyıcıları elektronlardır. Eğer yarıiletken aygıt/malzeme içinde çoğunluk yük taşıyıcılarının yayımlanması baskın ise buradaki tuzaklar (tuzak seviyeleri) çoğunluk yük taşıyıcı tuzakları olarak adlandırılmaktadır. Eğer azınlık taşıyıcıların yayımlanması daha hızlı ise böyle bir durumda tuzaklar azınlık yük taşıyıcı tuzakları olarak tanımlanmaktadır. Denklem 3.24 ve 3.25, derin seviyelerden ısısal olarak aktive olan yük taşıyıcıların yayımlanması hakkındaki bilgiyi de vermektedir. Isısal olarak aktive olan bir tuzak olmadığı durumda, tuzakların aktivasyon enerjisi yasak enerji aralığında bulunan tuzak enerji seviyesi ile

bant uçları (iletkenlik bandı minimumu veya valans bandı maksimumu) arasındaki farktan bulunabilmektedir ($E_A = E_C - E_F$ veya $E_A = E_F - E_C$). Eğer tesir kesit oranı ($\sigma_{n/p}$) ısısal olarak da aktive oluyorsa, tuzakların aktivasyon enerjisi her iki katkının toplamından hesaplanmaktadır. Burada pre-eksponansiyel faktör denklem 3.23.'de verilen etkin durum yoğunluğunda olduğu gibi sıcaklığın karesine bağlı olduğunu göstermektedir. Burada termal hız,

$$g^{\text{th}} = \sqrt{\frac{3kT}{m_{e,h}}} \quad (3.26)$$

olarak verilmektedir. Denklem 3.26.'daki $m_{e,h}$; elektronlar ve boşluklar için etkin kütleleri ifade etmektedir. h ise Planck sabitidir.

3.2. Yarıiletkenler İçin Örgü Kusurları

Tuzak/kusur durumları olmayan yarıiletken kristaller, modern elektronikte çok az kullanılmaktadır. Saf veya bileşik yarıiletkenlerin, aygıt yapımında kullanılması o aygıtın elektronik özelliklerini de belirleyen küçük kimyasal safsızlık konsantrasyonuna bağlıdır. Burada kimyasal safsızlıklara örnek olarak silisyum içindeki fosfor veya arsenik gibi elementler verilebilir. Yarıiletken materyallerde bulunan kusurların araştırılmasının sebebi, onların elektriksel olarak etkileşimleri ve aygıt üzerine bıraktığı olumlu/olumsuz etkilerinden kaynaklanmaktadır. Aygıt içinde kendiliğinden büyütme sırasında veya dışarıdan gelen katkılardan dolayı var olan kusurların önemliliği kullanılan materyale, kusur türüne ve özelliğine bağlı olarak değişmektedir. Materyal içerisine istenerek katkılanan kusurlar, materyalin iletkenliğini önemli ölçüde değiştirmektedir. Aygıt içinde kendiliğinden var olan yeniden birleşme mekanizmaları olarak adlandırılan kusurlar ise yarıiletken materyal içindeki yük taşıyıcıların yaşam sürelerini ve dolayısıyla iletkenliği önemli derecede azaltmaktadır. Tek bir atoma sahip kristal örgü (tek kristal Si veya Ge gibi) içindeki farklı formlarda bulunabilen kusurlar Şekil 3.2.'de gösterilmektedir. Materyalin yoğunluk ve elastik sabiti gibi bazı fiziksel özellikleri, kusur/tuzak konsantrasyonu

ile doğru orantılı olarak değişmektedir. Böylelikle kusur konsantrasyonu düşük olan materyallerde bu özelliklerin etkisi de düşüktür. Gerçekte, materyalin elektriksel ve optiksel v.b. özellikleri küçük kusur konsantrasyonunun varlığında bile çok hassastır. Herhangi bir yarıiletken aygıtın fiziksel özelliklerinin anlaşılabilmesi için, içerdiği kusur durum mekanizmalarının belirlenmesi ve doğru bir şekilde yorumlanması oldukça önemlidir. Böylelikle bu tür aygıtların çalışma performanslarını artırma, dizayn ve fabrikasyon olarak üretim işlemi daha kolay hale gelmektedir (Henderson, 1972; Neumann, 1986)

I-III-VI₂ bileşikleri arasında yer alan Cu(In,Ga)Se₂ materyali birçok özelliğinden dolayı opto-elektronik ve ince film teknolojisinde öne çıkan önemli adaylardan biridir. Bu materyalin çekici özelliklerinden bir tanesi, kimyasal safsızlıklar ile katkılama sonucu, özelliklerinin ve fiziksel parametrelerinin değişmesidir. Safsızlık atomları, yarıiletken kristal örgüsü içinde nokta-kusurlar olarak davranmaktadır. Yarıiletken kristal içindeki nokta kusurlar tipik olarak materyale eklenen katkılama atomlarının yanısıra kristal içinde var olan doğal saf nokta (native point) kusurlardan oluşmaktadır (Neumann, 1986).

Yarıiletken materyal içindeki kusurlar yarıiletkenin elektriksel ve optiksel özelliklerinin anlaşılmasında önemli bir rol oynamaktadırlar. Elektriksel iletkenlik, azınlık taşıyıcı yarılanma süresi gibi bazı fiziksel parametrelerinin kontrol edilebilirliğinden dolayı, teknolojik uygulamalarda istenilen koşullarda üretilebilen yarıiletken materyallerin çalışma performanslarının da artması sağlanmaktadır. Literatürde nokta kusurlar ve yüksek boyutlu kusurlar üzerine atomik boyutta birçok çalışmalar mevcuttur. Ancak materyel içerisinde var olan bu kusurların elektronik özellikleri ve doğaları tam olarak anlaşılammıştır. Bilinen kusur spektroskopisi metotları ile materyal içerisinde var olan kusurların araştırılması devam etmektedir. Hızla gelişen teknoloji ile yeni kusur spektroskopisi metotları da ortaya çıkmaktadır.

Kristal örgü kusurları, boyutlarına bağlı olarak aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Sıfır-Boyutlu (0-D) Kusurlar
- Tek-Boyutlu (1-D) Kusurlar
- İki-Boyutlu (2-D) Kusurlar

- Üç-Boyutlu (3-D) Kusurlar

Burada sadece sıfır boyutlu kusurlar hakkında bilgiler verilmiştir. Yüksek boyutlu kusurlar hakkında bilgilere (Christian ve Vitek, 1970; Siegel, 1981; Hausmann vd., 1996; Holt ve Yacobi, 2007; Wales, 2014) referanslarından ulaşılabilir.

3.2.1. Sıfır-boyutlu (0-D) kusurlar

Sıfır-boyutlu kusurlar, “nokta kusurlar” veya “atomik boyutta kusurlar” olarak da adlandırılmaktadır. Bu nokta kusurların arasında öne çıkanlar: Boşluklar (**örgü atom boşluğu: vacancies**), arayer kusurları (**interstitial defects**), boşluk-arayer kusurları (**vacancies-interstitials/Frenkel-defect**) ve yarık-arayer kusurlarıdır (**split-interstitial defect**). Nokta kusurların diğer bir çeşidi ise örgü sınırlarında bulunan safsızlıklardan kaynaklanan (safsızlıkların yer değiştirmesi (**substitutional impurities**)) yabancı nokta kusurlarıdır (**extrinsic point defects**) (Şekil 3.2).

Bileşik yarıiletkenlerdeki nokta kusurlar, kristal yapısında iki veya daha fazla atom bulunduğu için dolayısı ile daha karmaşıktır. Bu durum olası yeni çeşit kusurların oluşumuna yol açmaktadır. Şekil 3.3.’de görüldüğü gibi GaAs bileşik yarıiletkenin kristal yapısında As atomu yerine Ga atomu bulunuyorsa bu tür kusurlara karşı durum/mevki (**antisite** – As yerine yerleşmiş Ga atomu veya Arsenik – Galyum yer değiştirme kusuru olarak da adlandırılabilir) kusurları denir. Materyal içinde bu tür kusurların kompleksleri de var olabilmektedir (Mattila vd., 1995; Hausmann vd., 1996).

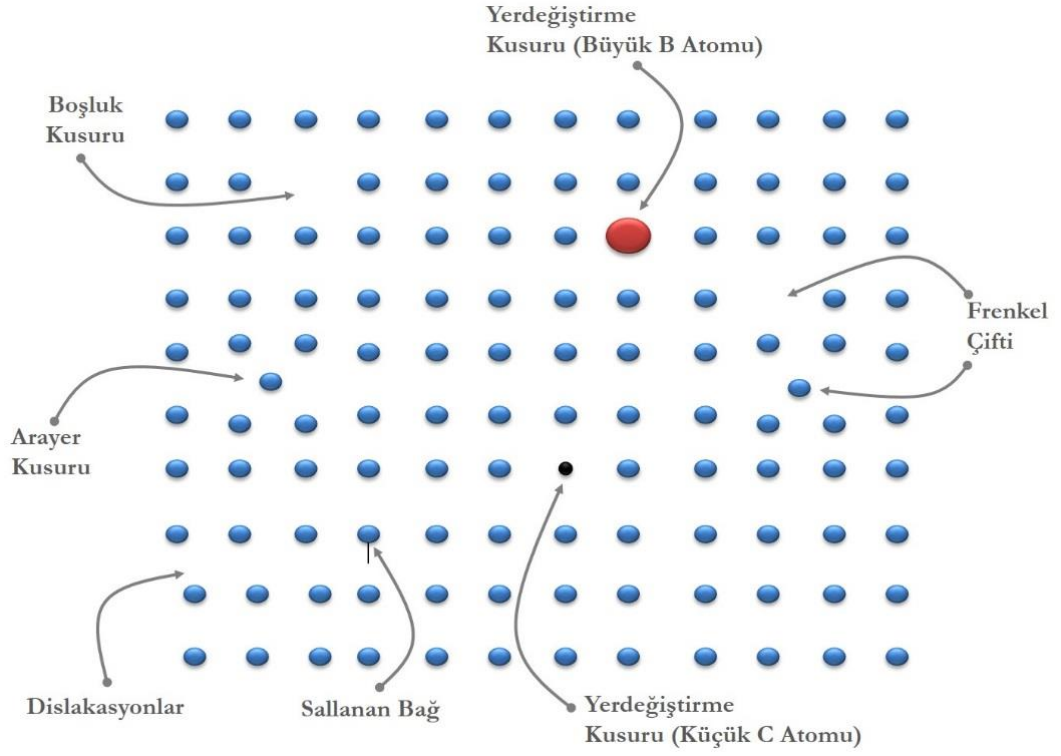
3.3. Kusurların Elektronik Özelliklere Olan Genel Etkisi

Materyal içindeki her bir kusur, yarıiletkenin elektriksel ve optiksel özelliklerini etkileyerek aktif bir rol oynamaktadır. Bu kusurların literatürde kabul gören bazı türleri aşağıdaki maddelerce sıralanabilir:

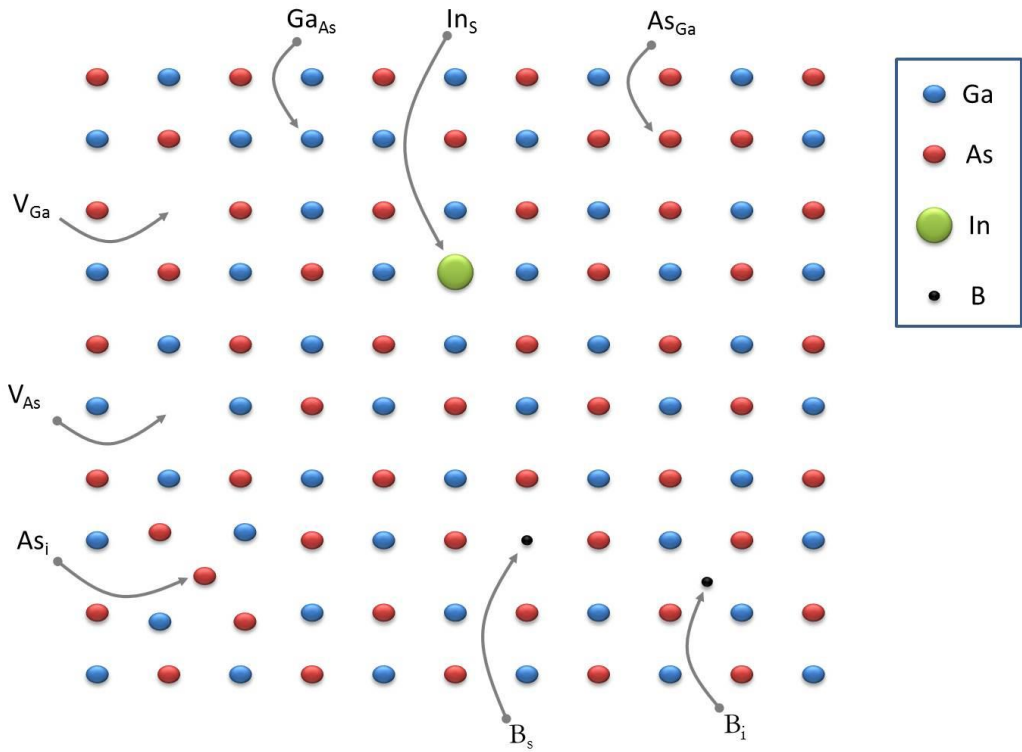
- **Alıcı veya Verici (Donor or Acceptor):** Verici (Donor) seviyeleri elektron ile işgal edildiğinde nötr, işgal edilmediğinde pozitif yüklü olan bir kusur

çeşididir. Alıcı (Acceptor) seviyeleri ise elektron tarafından doldurulduğunda yükü negatif olan, boş kaldığında ise yükü nötr olan kusur çeşididir. Verici kusuru, iletkenlik bandının uzamasına katkı sağlayabilen fazla elektrona sahiptir. Alıcı kusuru, valans bandından doldurulabilen boşluk olarak adlandırılan elektron eksikliğine sahiptir. Bu tür kusur durumlarının bulunması serbest taşıyıcı konsantrasyonunu etkilemekte ve materyalin iletkenliğinin değişmesine sebep olmaktadır. Elektron ve boşluk iyonlaşma enerji yoğunlukları bu kusurların önemli parametreleridir.

- ***Tuzak (Traps):*** Yasak enerji aralığındaki bir kusur küçük termal iyonlaşma enerjisi ile elektron (elektron tuzağı) veya boşluk (boşluk tuzağı) yakalayabilmektedir. Burada yakalanan taşıyıcılar genelde yakınındaki banda zıt yükte bulunan taşıyıcıların yakalanmasından önce termal olarak yayımlanmaktadır. Bu hızlı değiş tokuş işlemi sonucu, tuzakların işgal edilme olasılığı Fermi-Dirac dağılımı fonksiyonu ile açıklanabilmektedir. Bu tür kusurların var olması, bant sınırlarının yakınındaki yerleşmiş enerji seviyelerinde yük taşıyıcıların var olmasına neden olmaktadır. Materyal içinde var olan bu tür tuzak durumları yeniden birleşmeye katılmamaktadır. Dolayısıyla yük taşıyıcılarını ihtiva ederek onların yaşam sürelerini artırırlar. Kusur durum yoğunlukları ve iyonlaşma enerjileri gibi fiziksel parametreler, tuzaklanan taşıyıcıların fiziğini anlayabilmek için çok önemlidir.
- ***Yeniden Birleşme Merkezleri (Recombination Center):*** Bir kusur büyük termal iyonlaşma enerjisi ile bir elektron veya boşluk yakalayabilmektedir. Bu durumda yakalanan taşıyıcılar, termal olarak tekrardan banda yayımlanan zıt yükteki taşıyıcılar ile yeniden birleşme işlemine daha yatkındır. Yeniden birleşme merkezlerinin varlığı genellikle serbest taşıyıcıların yaşam sürelerini azaltmaktadır. Elektron ve boşluk taşıyıcı yoğunlukları ve yakalanma tesir kesit oranları, yeniden birleşme merkezlerinin önemli parametrelerindedir. Yeniden birleşme meydana geldiğinde, yeniden birleşen taşıyıcıların fazla enerjisinin, yayımlanması gerekmektedir. Bu oluşan enerji ya foton olarak (ışınımsal süreç (radiative process)) ya birkaç fonon olarak (ışınımsal olmayan süreç (nonradiative process)) ya da serbest taşıyıcıların uyarımı (Auger process) ile yayımlanabilmektedir.



Şekil 3.2. Tek kristal örgü yapısında farklı çeşitte bulunan kusurların şematik gösterimi.



Şekil 3.3. GaAs kristal yapısındaki bazı basit nokta kusurların şematik gösterimi

- **Optiksel Soğurma Merkezleri (Optical Absorption Centers):** Bu tür merkezler optiksel uyarım ile elektron yakalayabilmekte veya yayımlayabilmektedir. Burada elektronlar optiksel uyarım ile kusur merkezlerinden iletkenlik bandına, valans bandından optiksel uyarım merkezlerine veya kusurların taban durumundan uyarılmış seviyelere geçebilmektedir. Burada optiksel tesir kesiti S_{opt} ve foton uyarımı için mevcut olan kusurların yoğunluğu önemli parametreler arasındadır.
- **Saçılma Merkezleri (Scattering Center):** Bu tür merkezler kristalin mükemmel örgü yapısını bozduğu için, buradaki kusurlar serbest taşıyıcıların mobilitesini belirleyen saçılma merkezleri gibi davranmaktadır. Saçılma tesir kesiti S_{sc} ve kusur yoğunluğu bu tip merkezler için önemli parametrelerdir.

Yukarıda bahsedilen bütün tanımlar işlevseldir (görelidir). Yani aynı kusur, verici, elektron tuzağı, boşluklar için yeniden birleşme merkezi, optiksel soğurma merkezi veya saçılma merkezleri rollerini oynayabilmektedir. Hatta örnek olarak aynı kusur belirlenen bir sıcaklık altında tuzak olarak davranırken farklı bir koşul altında yeniden birleşme merkezi olarak davranabilmektedir.

3.4. Kusurlar İçin Yeni Bir Model: Yarı Kararlı Durumlar (Metastable Defects)

Son yirmi yıl içinde yapılan araştırmaların sonucunda, yarıiletken teknolojisinde sürekli gelişen ve geniş kullanıma sahip materyaller için ele alınan tek elektronlu ve yasak enerji aralığı içinde bir tane tuzak durumunun bulunduğunu varsayan modelin, yarıiletkenin bazı elektronik özelliklerini açıklamada yetersiz kaldığı bilinmektedir. Bu modelin yetersiz kalan en önemli hususlarından bir tanesi, birçok yarıiletken materyalde ortak olarak gözlenen dış faktörlerden kaynaklanan denge durumundan uzun süreli sapmalar olarak verilebilmektedir. Bazı materyallerde denge durumuna geri dönüş, saatler veya günler alabilmektedir. Bu tür durumlar yarı kararlı durumlar (metastable) olarak adlandırılmaktadır.

Yarı kararlı durumların etkisi ilk kez kalıcı foto-iletkenlik (persistent photoconductivity - PPC) olarak adlandırılan fiziksel süreçte durumda açığa

çıkartılmıştır (Redfield ve Bube, 2006). Genellikle foto-iletken bir materyalin aydınlatılması sonlandırıldığında foto-iletkenlik değeri, ilk değere geri dönmektedir. PPC durumunda ise materyalin aydınlatılması kesildikten sonra bile iletkenliğin artışı devam etmekte ve bu süreç ortamın sıcaklığına bağlı olarak değişmektedir. Düşük sıcaklıklarda değişim hemen hemen kararlı ve sabit kalmakta fakat sıcaklık yükseldiğinde materyalin gösterdiği yarı kararlı durumun etkisi azalmakta ve örneğin sıcaklığı oda sıcaklığına ulaşması ile yarı kararlı durumun etkisi aydınlatma öncesindeki duruma geri dönmektedir. Yarı kararlı foto-iletkenlik kavramını açıklamak için yakalanma ve yayımlanma durumları için yapılan standart yaklaşıma ek olarak aydınlatma etkisinde kusur yakınındaki kristal örgüsünün gevşemesini ve bu gevşemenin tuzak durumuna olan etkilerini tanımlayan ortam elementi olarak bilinen parametrenin de göz önüne alınması gerekir.

3.4.1. Uzay yük bölgesi içinde bulunan yerleşmiş kusurların özellikleri

Derin seviye kusurları, yerleşmiş kusurların örgü gevşemeleri olarak tanımlanabilir. Kusur civarındaki yerel yapı, kusurların fotonla uyarılması sonucu elektronik durumda meydana gelen değişikliğe karşılık gelmektedir. Kusurdaki bu değişimler, hem yapısal hem de elektronik biçimde olabilir. Aygıt üzerine gönderilen görünür ışık, öncelikle ağır atomlara nazaran elektronlar ile etkileşmektedir. Geçmişte ele alınan modellerde, aygıt üzerinde oluşan optiksel etkilerin, sadece sabit enerji seviyelerininin işgal edilme durumlarının değişimini etkilediği öne sürülmekteydi. Fakat günümüzde optiksel etkilerin sonucunda, kusur çevresindeki komşu atomların konumlarının değiştiği ve bu nedenle izin verilen enerji seviyelerinin de değişebileceği düşünülmektedir.

3.4.2. Derin ve sığ tuzak enerji seviyeleri

Yarıiletken materyallerde elektronik olarak aktif olan iki çeşit tuzak/durumu bulunmaktadır. Bunlar sığ seviye ve derin seviye kusurları olarak adlandırılmaktadır. Sığ seviyeler katkılama atomları olarak davranırken, derin seviyeler yeniden birleşme merkezleri olarak davranmaktadır. Bu kusurların enerji seviyeleri,

yarıiletkenin yasak enerji aralığındaki iletkenlik veya valans bandına göre konumları temel alınarak hesaplanmaktadır. Bu iki tuzak seviyesi sahip oldukları Coulomb etkileşimlerine göre ayırt edilebilmektedir. Derin seviyeler yerleşmiş dalga fonksiyonlarına sahipken, sıg seviyelerin dalga fonksiyonları uzun-erişimli (mesafeli) Coulomb potansiyeli biçiminde açıklanır.

Sıg kusur durumlarının enerji değerleri, materyalin dielektrik sabiti ve elektronun (ya da deşğin) etkin kütle değeri ile düzeltilmiş bir elektron ve protonu olan hidrojen atomuna benzer biçimde ele alınarak hesaplanabilir. Sıg seviyeleri oluşturan atomların yarıçapları hidrojen atomunun yarıçapından büyüktür. Sıg kusur durumları optiksel etkileşim sonucunda elektronlar ile doldurulduğunda, kusuru çevreleyen atomlarla etkileşim halinde bulunmazlar. Aydınlatma sonucunda geniş-yörünge elektronik durumu değştirildiğinde bile yer değştiren sıg verici atomun konumu ve yeniden yapılanması (Q - coordination) aynı kalmaktadır. Yeterince yüksek sıcaklıklarda, ısısız uyarım sonucu sıg durumların serbest yüklerce işgal edilme olasılığı artar ve bu nedenle sıg vericilerin optiksel özelliklerini gözlemlemek için düşük sıcaklıklarda işlem yapılması gerekmektedir.

Yarıiletkenlerde bulunan diğer bir tuzak durumu, elektronik yapılarının kısa-erişimli Coulomb potansiyel tarafından etkilendiği merkezlerdir. Bu merkezler sıkı yerleşmiş dalga fonksiyonları ile bağlı durumlar üretmektedirler. Bu tür kusur seviyeleri derin veya yerleşmiş seviyeler olarak adlandırılmaktadır. Bu seviyeler yeniden birleşme merkezleri (recombination centers) veya yok edici merkezleri (killer centers) olarak davranmaktadırlar. Bu merkezler yük taşıyıcılarının yarı ömür sürelerini sınırlayabilmekte, sıg verici/alıcı atomlarını dengeleyebilmekte (pasivize edebilmekte) veya Fermi enerji seviyesini sabitleyebilmektedir. Derin tuzak enerji seviyeleri yasak enerji aralığının derin bölgelerine kadar uzanmaktadır (James, 1976).

Safsızlık atomlarının düzensiz yerleşmesi ana örgüyü bozmaktadır. Derin seviye kusurları, azınlık yük taşıyıcı yaşam sürelerini azaltmakta ve yük taşıyıcıları için tuzak olarak davranmaktadır. Bazı derin kusur seviyeleri yasak enerji aralığının ortalarına yakın enerji seviyelerinde, Fermi enerji seviyesini sabitleyebilmektedir (Polyakov vd., 1998). Derin seviye durumlarına, hem valans hem de iletkenlik

bandından katkılar gelmektedir. Tipik olarak derin seviye durumlarının yarıçapları atomik boyutlara yakın ölçekte ve bu seviyeler yerleşmiş olmaktadır. Bu yerleşme, kusur durumlarının enerji seviyelerinden daha önemlidir. Bu tür yerleşen seviyelerde kristal bandı ile salınım yapan enerji seviye durumları bulunmaktadır.

3.4.3. Yarı kararlı kusurlar ve yapısal düzenleme-koordinat diyagramları

Optiksel etkileşimler, sığ seviye kusurlarının aksine derin seviye kusurlarının yapısal özelliklerini etkileyen ana etkenlerden biridir. Aydınlatma, yerleşen kusurun elektronik uyarımına neden olduğundan, elektron dalga fonksiyonundaki değişim ile kusur etrafındaki elektronik yük dağılımındaki değişimi etkilemektedir. Bu durum kusur civarındaki komşu atomların hareketine sebep olmaktadır. Literatürde bu duruma yapısal düzenleme (konfigürasyon) değişimi (configuration change) adı verilmekte ve kusurdaki “elektron-örgü etkileşmesi” olarak açıklanabilmektedir. Örneğin kusurlar komşu atomlarla simetrik olarak yerleşmişse, optiksel uyarım simetrik olarak en yakın konumda bulunan komşu atomların konumlarını değiştirebilmekte ve yapısal düzenleme değişimine de neden olmaktadır. Boşluk kusuru civarındaki bu tür simetri bozunumu Jahn-Teller etkisi olarak bilinmektedir. Bir kusurun yapısal düzenleme (konfigürasyon) terimi, kusurun pozisyonunun ve civarındaki bütün komşu atomlarının anlık pozisyonunu temsil etmektedir.

İncelenen bir materyalin kararlı, yarı kararlı veya kararsız olma durumuna, elektronik uyarım sonucunda yapısal düzenlemelerine bakılarak karar verilebilmektedir. Yeni yapısal düzenlemeye sahip uyarılmış bir elektronik durum, taban durumuna aniden geri dönebiliyorsa bu durum kararlı değildir. Taban durumuna geri dönüş için oldukça uzun bir süre geçiyorsa bu durum yarı kararlı olarak adlandırılmaktadır. Yarı kararlı durumları içeren örneklerde bir kusurun anlaşılabilmesi için;

- Bu kusurun ne olduğu?
- Nerede yerleştiği?
- Nasıl çalıştığı? veya

- Taban durumu ile yarı kararlı durum arasındaki elektronik geçişlerindeki kuralların ne olduğu?

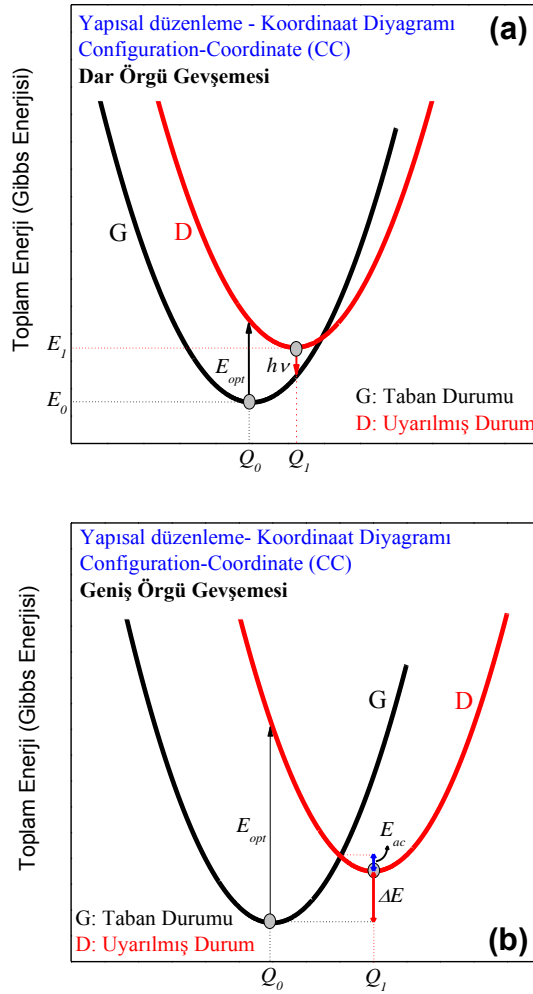
gibi soruların cevabına ihtiyaç duyulmaktadır. Elektronik geçişler ve konfigürasyonel değişimler, materyal özelliklerinde gözlenebilen değişimlere neden olduğu için yarı kararlı kusurlar hakkında önemli bilgiyi içinde barındırmaktadır. Bu tez çalışmasında da yarı kararlı bir aygıt olan CIGSe tabanlı hetero-eklem ince film güneş pillerinin arayüz ve gövde bölgesindeki tuzak/kusur mekanizmaları ayrıntılı bir biçimde incelenmiştir.

Materyal içindeki yarı kararlılık durumlarının varlığı, uyarılmış durumdan taban duruma geçişini engelleyen bazı fiziksel olayların olduğunu vurgulamaktadır. Yarı kararlı kusurlar, taban durumu ile uyarılmış elektronik durumların arasında taban duruma geçmesine engel olan enerji bariyerinin varlığına neden olmaktadır. Bu bariyer elektronik durumlarının değişimi sırasında oluşan kusur merkezlerinin geniş örgü gevşemesi (large lattice relaxation – LLR) ile ilintilidir (Henry ve Lang, 1977). Burada anlatılan bütün bu durumlar Şekil 3.4.'de tek bir kusur merkezi için yapısal düzenleme-koordinat (konfigürasyon-koordinat) diyagramı ile gösterilmektedir. Burada E_{opt} , bir fotonun taban durumundan minimum uyarılma enerjisi ve ΔE ise minimum termal iyonlaşma enerjisidir.

Yapısal düzenleme-koordinat (Configuration-Coordinate (CC)) diyagramının düşey eksenini, katının Gibbs serbest enerjisini göstermektedir. Burada hacimsel ve entropi değişimlerinin katkısı çok küçük olduklarından dolayı ihmal edilebilmektedir. Böylelikle toplam enerji, Gibbs serbest enerji değerine karşılık gelmektedir. Bu toplam enerji kusur merkezindeki hem elektronik hem de gerilme/deformasyon (strain) enerjilerini içermektedir. Yapısal düzenleme-koordinatı Q , merkezdeki kusurun ve onunla etkileşim halinde olan komşu atomların konumları için tüm yapısal düzenlemeyi sembolize etmekte ve Q değerindeki herhangi bir değişim atomların pozisyonlarının da değişimini vurgulamaktadır.

Şekil 3.4.'deki G ile sembolize edilen en alttaki eğri, katıda bulunan elektronların enerji seviyelerinin taban durumunda olduğu sistemin toplam enerjisini temsil etmektedir. Bu yaklaşım valans bandının tamamen dolu, iletkenlik bandının tamamen

boş ve kusur merkezlerinin de boş olduğu durum göz önüne alınarak açıklanmaktadır. Burada Q_0 , ısıl denge konumundaki elektronların sahip oldukları taban durum enerjisini temsil etmektedir. Gerilme/zorlama enerjisi eklenerek yapısal düzenleme durumundaki herhangi bir değişiklik göz önüne alındığında, küçük değişimler için uygulanan sabit geri çağırıcı kuvvet ile oluşan eğrinin parabolik olduğu varsayılmaktadır. Bu parabolün genişliği geri çağırıcı kuvvetin bir ölçümüdür. Geri çağırıcı kuvvet büyüdükçe, enerjideki yükseliş daha keskin olmakta ve parabolün uçları da birbirine yaklaşmaktadır.



Şekil 3.4. a) Dar örgü gevşemesi b) Geniş örgü gevşemesi olan bir kusur için yapısal düzenleme-koordinat (CC) diyagramı

Şekil 3.4.'de gösterilen D eğrisi ise uyarılmış elektronik seviyelerin sahip olduğu toplam enerjisi temsil etmektedir. Burada kusur merkezinde tek bir elektron

yerleşmiş ve valans bandında hareketli olan ve kusur ile etkileşime girmeyen bir boşluk için örnek ele alınmıştır. Uyarılma sonucunda D eğrisinin minimumu, G eğrisi ile gösterilen taban durumundan farklı Q_I yapısal düzenleme-koordinatında meydana gelmektedir. Franck-Condon ilkesi gereğince eğriler arasındaki elektronik geçişler dikey olmak zorundadır. Çünkü atomlar elektronik geçişlerin kısa zamanı süresince değişmez, sabit kalmaktadır. Böylelikle optiksel uyarımlar, G ve D eğrilerinin minimumlarının farkı olan termal iyonlaşma enerjisinden (ΔE), daha fazla enerji (E_{opt}) gerektirir. Optiksel uyarım referans yapısal düzenleme-koordinatında (Q_0) meydana gelir gelmez tercih edilen yeniden yapısal düzenleme Q_I durumuna gelmektedir. Bu yüzden kusur oldukça uyarılmış titreşimsel duruma maruz kalmaktadır. Böylelikle fonon yayımlanmasından kaynaklanan titreşimsel enerjide hızlı bir bozunma meydana gelmektedir (Q_I, E_I). Bu fononlar yüksek genliklere sahiptir ve yerel modları ağırlıklı olarak yerleşmiş merkezler ile ilintilidir. Bu fononların etkileri atomlar civarında aşırı şiddetli titreşimler olarak düşünülebilmektedir. Bu bozunum işlemi, çoklu (multi)-fonon yayımlanma olarak adlandırılmaktadır.

Foton ile uyarılmış durumun (Q_I, E_I) bozunumu ışınımsal (radiative) veya ışınımsal olmayan (nonradiative) geçişler ile gerçekleşir. Dar örgü gevşemesi durumunda (Şekil 3.4a), D eğrisinin minimum noktası G parabolünün içinde kalmaktadır. Böylece Q_I yakınlarında iki farklı titreşim durumu örtüşmektedir. Burada D uyarılmış durumundan bozunma yukarıda adı geçen iki farklı işlemlerden birisi ile oluşabilmektedir.

Dar örgü gevşemesi durumunda uyarılmış durumundan taban durumuna geçiş; herhangi bir sıcaklık değerinde izinli ve G eğrisinin minimumuna fonon yayımlanması ile (ışınımsal olmayan) veya foton enerjisi $h\nu$ olan bir dalganın sabit Q_I yapısal düzenleme-koordinatından yayımlanması (ışınımsal olan) ile gerçekleşebilmektedir (Şekil 3.4a). Burada foton enerjisi, daima optiksel uyarım enerji değerinden daha küçüktür. Şekil 3.4b'de gösterilen geniş örgü gevşemesi durumu için ise D eğrisinin minimumu G parabolünün dışında kalmaktadır. Bu yüzden bu durumda Q_I yapısal düzenleme konumunda D durumundan G durumuna bozunumu sürecinde herhangi bir ışınımsal geçiş olması söz konusu değildir. Q_I

yakınlarında D ve G titreşimsel durumların örtüşmeleri mevcut olmadığı için bozunma için tek yol ışınımsal olmayan geçişlerdir. Bunun için gerekli olan enerji Şekil 3.4b’de gösterildiği gibi E_{ac} termal aktivasyon enerjisidir. Bu durumda ise E_{ac} enerji değeri, uyarılmış elektronik durumlardan oluşan termal aktivasyon gevşemesi için enerji bariyeri olmaktadır.

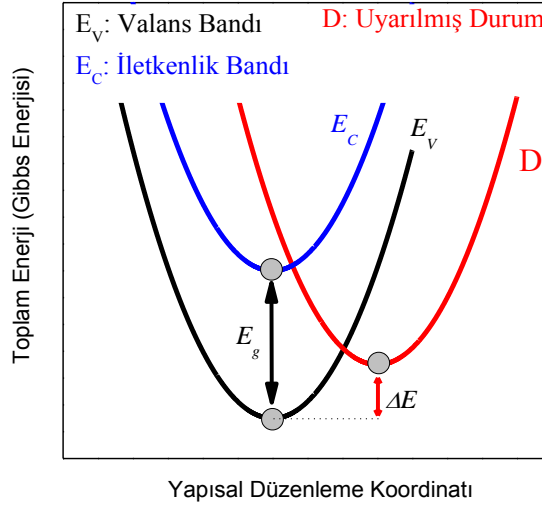
3.4.4. Enerji bantları ve yapısal düzenleme-koordinat diyagramları

CC diyagramları, yalıtkan malzemelerde kusurların işlevselliği ile ilgili sonuçlar verirken yarıiletkenlerde ise hem kusurların işlevselliği hakkında hem de materyalin enerji bandı ile ilgili bilgiler vermektedir. Şekil 3.4.’de gösterilen CC diyagramında valans bandının tamamının dolu ve kusurların işgal edilmediği durum irdelenmektedir. Şekil 3.4.’de gösterilen iki farklı yapısal düzenleme eğrilerinin minimumlarının farkı olan ΔE enerji değeri iyonlaşma enerji değeridir. Böylelikle G eğrisi uyarılan bir elektronun başlangıçta valans bant maksimumunda olduğunu söylemektedir. Isısal denge koşulunda G yerine E_V yazılabilmektedir. Düşük sıcaklıklarda yapısal düzenleme durağan ve incelenen materyal kararlı haldedir. Yeterince yüksek sıcaklıklarda kusur civarında bulunan atomlar yapısal olarak düzenlenebilmekte ve taban durumuna relaksasyonu gerçekleştirebilmektedir. Bu fiziksel mekanizma fotonla uyarım sonucu yarı kararlı durumların tanımı olarak ortaya çıkmaktadır.

Yarıiletkenin iletkenlik bandının minimum enerji seviyesi, iletkenlik bandında (E_C) tek elektrona, valans bandında tek boşluğa sahip ve yük taşıyıcıları arasında herhangi bir etkileşim olmadığı yük taşıyıcıların yerleşmediği durumu temsil eder. Böylece E_C diğer bir parabol ile temsil edilebilir ve şekil 3.5.’den de görülebildiği gibi E_V ile aynı yapısal düzenleme-koordinatına sahip fakat E_V enerji seviyesinden daha yüksek enerji değerlerinde oluşmaktadır.

3.4.5. Enerji seviyeleri ve yapısal düzenleme-koordinat diyagramları

Materyal içinde var olan elektronik enerji seviyelerin davranışları Baraff, Kane ve Schluter (BKS) tarafından ortaya atılan CC diyagramları ile daha kolay açıklanabilir (Baraff vd., 1980). Şekil 3.5.'de gösterilen durum için, taban durumu E_V enerji değerinin en yakınında bulunan uyarılmış yük durumu (D), kusurun yapısal düzenleme için gerekli olan enerji değerini diğer bir adıyla "seviyeyi" tanımlamaktadır. Böylelikle ΔE , valans bandının en üst noktasından ölçülen termal iyonlaşma enerjisi olarak tanımlanabilmektedir. Şekil 3.4. ve 3.5.'de dar/geniş örgü gevşemesi etkin olduğunda üç farklı enerji değeri görülmektedir. Bunlar optiksel uyarım enerjisi (E_{opt}), termal aktivasyon enerjisi (E_{ac} - bariyer yüksekliği) ve termal iyonlaşma enerjisidir (ΔE).



Şekil 3.5. E_V ve E_C en yakın bant sınırları ile bağlantılı geniş örgü gevşemesi ile yerleşmiş kusurların yapısal düzenleme-koordinat diyagramları

Böyle bir durumda cevaplanması gereken bazı sorular bulunmaktadır. Bunlar;

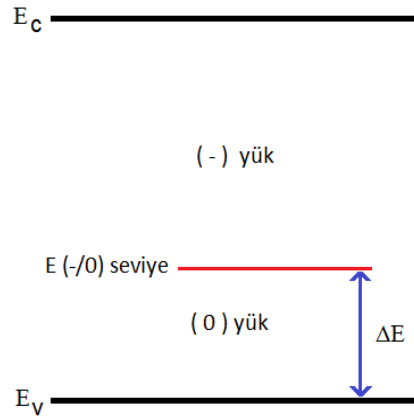
- Denge koşulunda D durumu nasıl doldurulabilmektedir?
- ΔE iyonlaşma enerjisi nasıl sağlanabilmektedir?

Bu sorular için iki olası cevap bulunmaktadır. Bunlar yeterince yüksek veya düşük sıcaklıklarda termal enerji ve katkılamalardan kaynaklanmaktadır. Örneğin n-tip katkılanmış bir materyal için, katkılama sonucunda Fermi enerjisi seviyesi E_F (bu durumda D durumu dolu olmak zorundadır) arttığı için, Fermi enerjisi ekstra bir

termal iyonlaşma enerjisi (ΔE) sağlamaktadır (Şekil 3.5.). Bunun sebebi sistem içinde bulunan elektronların kimyasal potansiyel enerjisinin artmasından dolayıdır.

Tanımlanan enerji seviyesi değeri $E(-/0) : E_F$, yasak enerji değerinden küçük olduğu durumda yasak durumların işgal edilme olasılığı da düşük olmaktadır. Materyal içinde alıcı-benzer bir tuzak durumu var ise işgal edilmeyen merkezlerin elektronik durumu nötral yüke sahiptir. Bu enerji seviyesinin değeri, Fermi enerji seviyesinden büyük ise işgal edilme olasılığı sıfırdan bire dönüşmektedir. Burada bahsedilen “seviye” terimi, elektronik durumların değişmek zorunda olduğu Fermi enerji seviyesi olarak tanımlanmaktadır. Bu değişim, merkezde bulunan yük değerini nötrden negatife dönüştürmekte ve enerji seviyesi $E(-/0)$ ile tanımlanmaktadır. Alıcı-benzer bir tuzak durumu için enerji seviyesi şekil 3.6.’da gösterildiği gibi valans bandının maksimumundan ΔE kadar yüksek durumda bulunan enerji seviyesinde bulunmaktadır.

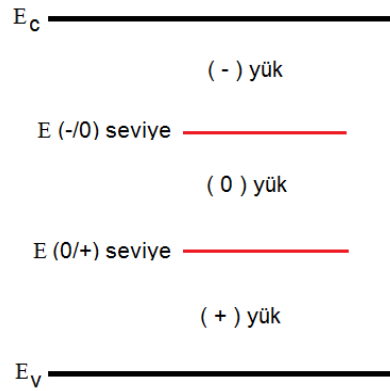
Burada bahsedilen esas husus enerji seviyelerinin birbiriyle ilintili olan iki yük durumunun tanımlanması ile ilgilidir. Yani bir enerji seviyesi merkezdeki tek bir durum ile tanımlanamamaktadır. Fermi enerjisi değeri de bu iki yük durumu arasındaki değişime sahip olmak zorundadır. $E(-/0)$ seviye değeri, kusurların yük durumları ve enerji seviyeleri ayırt edilebilmektedir.



Şekil 3.6. Pozitif korelasyon enerjili iki olası yük duruma sahip kusur merkezi için enerji-seviye diyagramı

BKS tarafından kristal Silisyum içinde var olan boşluk kusurları (vacancy), olası üç yük durumuna sahip bir merkez olarak tanımlanmaktadır. Bu yük durumları; iki, bir

veya sıfır elektron ihtiva edebilmektedir. Yük durumlarında bulunan elektronların sayısına göre kusur merkezlerinin yükleri; negatif, nötr veya pozitif olabilmektedir. Bu durum şekil 3.7.'de gösterilmektedir. Bu üç farklı yük durumu, düşük enerji seviyeleri için $E(0/+)$, yüksek enerji seviyeleri için $E(-/0)$ gibi iki farklı kusur enerji seviyesi ile ifade edilmektedir. Fermi enerji seviyesi orta seviyelerde olduğunda negatif veya pozitif yüklü durumlar, nötral durumlardan daha yüksek enerjiye sahip olmaktadır. Buna benzer olarak Fermi enerji seviyesi daha düşük seviyelerde ise ($E(0/+)$ 'dan daha aşağıda) pozitif olan yük durumu nötral durumdan (veya negatif yük durumu) daha düşük enerji değerine sahip olmaktadır.

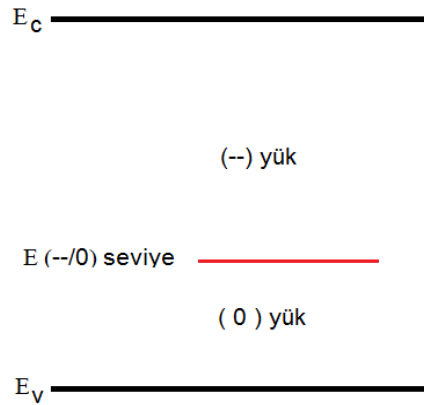


Şekil 3.7. Pozitif korelasyon enerjili üç olası yük duruma sahip kusur merkezi için enerji-seviye diyagramı

BKS, bu olası yük durumlarının sonuçlarını hem elektronik hem de örgü yapısal düzenleme enerjilerini dâhil ederek geniş bir biçimde açıklamışlardır (Baraff vd., 1980). BKS tarafından vurgulanan bir diğer durum ise bu seviyeler arasındaki enerji ayrımları ve kusurların aktivasyon enerji değerleridir. Aktivasyon enerjisi; bir elektronu (boşluğu) tuzak enerji seviyesinden iletkenlik (valans) bandına uyarabilmek için gerekli olan minimum enerji değeridir. Bu değer tuzakların yayımlanma veya yakalanma oranlarının sıcaklığın tersine göre çizilen eğrinin eğimi alınarak hesaplanabilmektedir. Genellikle yarıiletkenler üzerine yapılan standart analizlerde yukarıda bahsedilen enerji ayrımları ihmal edilmektedir. Fakat şekil 3.4.'de de gösterildiği gibi E_{ac} olarak tanımlanan termal aktivasyon enerjisi derin seviyelerde bulunan kusurlar için oldukça önemlidir. Bu tez çalışmasında da uygulanan kusur spektroskopisi yöntemlerinden biri olan DLTS yönteminden elde edilen

aktivasyon enerji değerleri, ısısıl denge anındaki enerji farkını vermeyip, genellikle Şekil 3.4.'de de gösterilen termal aktivasyon enerji değerine (E_{ac}) karşılık gelmektedir.

Materyal içinde var olan bazı kusurlar şekil 3.7.'de gösterildiği gibi +,0,- gibi yük durumlarının basit sıralamasını izlememektedir. Bu duruma *negatif etkili korelasyon enerjisi (negatif U)* adı verilmektedir. Bu tür durumlarda yük durumlarının değişmesi ile etkilenen örgü gevşemesi/relaksasyonu önemli hale gelmektedir. Negatif korelasyon enerjisi barındıran bir kusur merkezinde, bir elektronun yerine iki elektronun bulunması enerjitik açıdan daha uygun olmaktadır. Şekil 3.8.'de ya nötral ya da iki negatif yüklü durumlara sahip olan negatif-U merkezi için enerji-seviye diyagramı görölmektedir. Burada tek olan negatif durumların daha yüksek enerji seviyelerinde olması gerekmektedir. Negatif-U korelasyon enerjisi, Si ve kalkoprit örgü yapısına sahip CIGSe tabanlı materyallerde geniş çapta kabul görmüş bir yaklaşım olarak ortaya çıkmaktadır.



Şekil 3.8. Negatif korelasyon enerjili bir kusur merkezi için enerji-seviye diyagramı

4. Cu(In,Ga)Se₂ TABANLI AYGITLARDAKİ KUSURLAR

Literatürde CIGSe materyali içerisinde var olan kusurlar hakkında bir çok çalışma mevcuttur. Yapılan araştırmalar sonucunda Cu(In,Ga)Se₂ materyalinde 20 tane olası safsızlık kusurunun olduğu ortaya çıkmıştır. Zhang, Wei, Zunger ve Katayama-Yoshida CuInSe₂ ve CuGaSe₂ materyallerindeki sıfır boyutlu nokta kusurların, kusur çiftleri ve dizilerinin elektriksel geçiş seviyelerini ve birleşme enerjilerini, kendinden tutarlı elektronik yapı teorisinin ilk kuralını (first principles self-consistent electronic structure theory) kullanarak hesaplamışlardır (Zhang vd., 1998). Bazı kusur durumlarının enerji değerlerinin çok küçük olduğu ve hatta bakır boşluk kusuru (V_{Cu}) için Fermi enerji seviyesinin, negatif değerler aldığı tespit edilmiştir. Ayrıca, ısısal denge durumunda materyalde çok yüksek safsızlık kusur yoğunluğunun bulunması halinde de Fermi enerji seviyesi negatif değerler de alabilmektedir. V_{Cu} 'ya ek olarak, Bakır-İndiyum yer değiştirme kusuru (In_{Cu} - 1.4 eV, fakat pozitif), Bakır arayer kusuru (Cu_i - 2.88 eV) , Selenyum boşluk (V_{Se} - 2.6 eV) ve İndiyum boşluk kusurları (V_{In} - 2.8 eV) verilen enerji değerlerinde oluşabilmektedir (Zhang vd., 1998). CIGSe materyalinde yapılan araştırmalar sonucunda yukarıda bahsedilen kusurların yanı sıra bunların kompleks yapıları olan $2V_{Cu} + In_{Cu}$, $V_{Se} + V_{Cu}$ veya $Cu_{In} + In_{Cu}$ gibi kusurlarda meydana gelebilmektedir. Bu kusurların bireysel hallerindeki değerlerine kıyasla daha düşük enerji seviyelerinde oluştuğu rapor edilmektedir. Literatürde rapor edilen birçok teoriksel ve deneysel çalışmalar ışığında aşağıda verilen sonuçlar ortaya çıkmaktadır (Zhang vd., 1997; Wei vd., 1998; Zhang vd., 1998);

- *Bakır boşluk kusuru (V_{Cu})*, iyonlaşma enerjisi yaklaşık 30 meV olan sığ alıcı kusuru olarak davranmaktadır (Elfotouh vd., 1991). P-tip materyallerde çoğunluk yük taşıyıcı olma olasılığı bulunmaktadır.
- Cu(In,Ga)Se₂ tabakanın stokiyometrik açıdan bozunması (yaklaşık 1%) $2V_{Cu} + In_{Cu}$ kompleks kusurların varlığından mümkün olabilmektedir. Fermi enerji

seviyesinin pozisyonu ise negatif enerji değerlerinde (-1.46 eV) konumlanmaktadır.

- CIGSe güneş pillerinde baskın olmak üzere CuInSe_2 temelli birkaç farklı örnek üzerinde yapılan çeşitli deneyler sonucunda aktivasyon enerjisi yaklaşık 0.3 eV civarında hesaplanan elektron tuzağı (azınlık yük taşıyıcı tuzağı) rapor edilmektedir (Elfotouh vd., 1991; Li ve Shih, 1993; Herberholz vd., 1996; Igalson ve Edoff, 2005). CIGSe güneş pillerinde DLTS (Zabierowski ve Edoff, 2005) veya admittans spektroskopisi (Igalson ve Edoff, 2005) gibi yöntemlerden elde edilen deneysel sonuçlara göre yarı kararlı kusur olarak tanımlanan bu enerji seviyelerinin literatürde tam olarak tanımlanması ile ilgili tartışmalar halen devam etmektedir.

Son zamanlarda Zhang, Wei, Zunger ve Katayama-Yoshida'dan farklı olarak Lany ve Zunger ise CIGSe yapıdaki materyallerde var olan V_{Cu} ve In_{Cu} ve bunların kompleksleri (çifti) gibi kusurların doğası hakkında teoriksel hesaplamalar yapmışlardır (Lany ve Zunger, 2005; Lany ve Zunger, 2008). Lany ve Zunger ele alınan bu kusurların, atomik relaksasyon ile ilintili olan fiziksel süreçlerin düşünülmesi gerektiği daha karmaşık yapılara sahip olduğunu ileri sürmüşlerdir.

4.1. CIGSe Tabanlı Aygıtlarda Bulunan Kusurlar İçin Elektronik Seviyelerin Tanımları

Yarıiletken içindeki safsızlıklar ve kusurlar, yerelleşmiş elektronik kusur seviyeleri (defect localized state – DLS) oluşturabilmektedir. Bir DLS, iletkenlik bant minimumun (CBM) altında yerelleşmişse, elektronun/boşluğun sahip olduğu dalga fonksiyonunun dışarıdan gelen küçük bir katkı ile değişebildiği söylenebilmektedir. Diğer bir ifade ile kusur seviyelerinin doluluk/boşluk oranları dışardan gelen sıcaklık veya basınç gibi katkılarla aktive olabilmektedir. Bu durum, α -tip davranış olarak adlandırılmaktadır (Lany ve Zunger, 2005). Eğer bir DLS, iletkenlik bant minimumun çok az da olsa üzerinde ise bu durumdaki/seviyedeki elektronlar, tedirginmiş yeni durumda (perturbed host state – PHS) yerelleşmektedir. PHS, iletkenlik bandı aşağısında banda yakın yerde yerelleşmiştir. Bu duruma β -tip

davranış adı verilmektedir. β -tip durumu verici konfigürasyonu durumunda iken, α -tip durumu alıcı konfigürasyonu durumundadır. Aygıt içinde α -tip ve β -tip davranışı ortaya koyabilen safsızlıklar mevcuttur. Bunlara örnek olarak *DX-merkezleri* olarak adlandırılan yerleşmiş derin verici seviyeleri verilebilmektedir (Lany ve Zunger, 2005). Bunlar elektron veren/bağışlayan safsızlıklar olarak ele alınabilmektedir.

4.2. CIGSe Tabanlı Aygıtlarda Gözlemlenen Saf Yarı Kararlı Kusurlar

Lany ve Zunger, CIGSe içindeki bazı safsızlık kusurlarının yarı kararlı özelliklere sahip olabileceğini ve bu kusurların ve civarındaki atomların relaksasyonu sırasında yapısal düzenlemelerinin değiştiklerini vurgulamışlardır.

Selenyum boşluk (V_{Se}) kusuru, Bakır-İndiyum (In_{Cu}) veya Bakır-Galyum (Ga_{Cu}) yer değiştirme kusurlarından oluşan kusur durumları iki farklı konfigürasyonda olabilmektedir. Bu konfigürasyonlar arasındaki geçişler ısısal uyarımlı olup geniş örgü gevşemesi/relaksasyonu ile birlikte olabilmektedir (Lany ve Zunger, 2005). $V_{Se} - V_{Cu}$ kompleks kusuru, Lany ve Zunger tarafından yazılan makalede daha geniş bir biçimde tartışılmıştır (Lany ve Zunger, 2006). V_{Se} boşluk kusuruna benzer III_{Cu} yer değiştirme kusurları ve bu kusurların kompleksleri verilen referansta rapor edilmiştir (Lany ve Zunger, 2008).

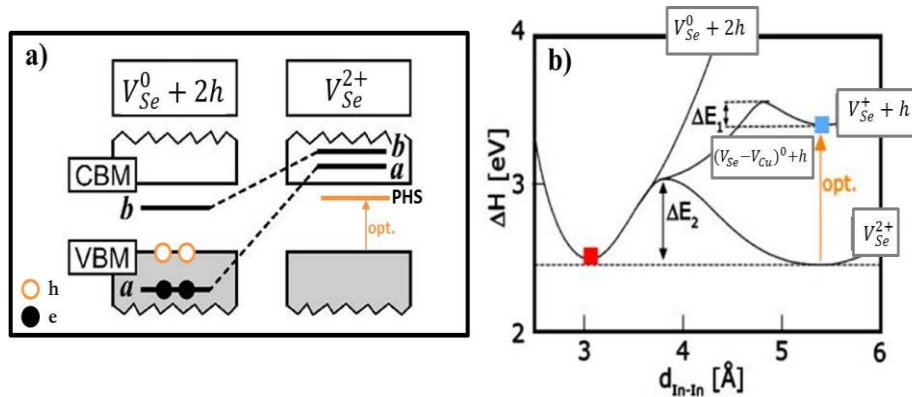
4.2.1. Selenyum boşluk kusuru (V_{Se})

CIGSe materyalinde izole olmuş selenyum boşluk kusuru, iki tane yerleşmiş elektronik kusur durumu (DLS) içermektedir (Şekil 4.1a). Bu iki farklı DLS durumu *a* ve *b* olarak adlandırılmaktadır. Bunlar:

- *a-durumu*: iki adet asılı III grubuna ait (In veya Ga) atomların simetrik kombinasyonu ile adlandırılan bağ yapmış (bonding) III-III atomların enerji seviyesi

- *b-durumu*: iki adet asılı III grubuna ait (In veya Ga) atomların simetrik kombinasyonu ile adlandırılan bağ yapmayan (anti-bonding) III-III atomların enerji seviyesi

dir. İzole olmuş selenyum boşluk kusuru, alıcı konfigürasyonunda nötral (V_{Se}^0) durumdadır. V_{Se} civarındaki grup III atomları arasında kısa bağlar oluşmaktadır. Alıcı konfigürasyonunda *a-durumu* iki elektron ile doldurulurken *b-durumu* boş kalmaktadır. Bu konfigürasyonda *a-durumunun* enerji seviyesi VBM'nin yaklaşık olarak 2 eV civarı kadar altında yerleşmiş, *b-durumunun* enerji seviyesi ise VBM'nin üzerinde yasak enerji bant aralığı içinde yerleşmiştir. Verici konfigürasyonunda ise selenyum boşluk kusuru iyonize (V_{Se}^{2+}) haldedir. Bu konfigürasyonda *a-durumu* herhangi bir elektron ihtiva etmemektedir. Burada grup III atomları arasında bağ kırılmaktadır. Böylelikle V_{Se} civarında komşu grup III atomları arasındaki mesafe artmaktadır. Atomlar arasındaki mesafeler artarken aynı zamanda *a* ve *b durumlarının* enerji seviyeleri daha yüksek enerji değerlerine kaymaktadır. CİSe tabanlı aygıt yapısı için verici konfigürasyonu durumunda *a* ve *b durumlarının* enerji seviyeleri CBM üzerindedir. Buradaki geniş örgü relaksasyonu, yerleşmiş *a-durumundaki* kusurun işgali ile kontrol edilebilmektedir. Bu da yarı kararlı durum ile ilintilidir. Şekil 4.1b'de gösterilen mavi ve kırmızı renkteki durumlar sırasıyla verici ve alıcı konfigürasyonu vurgulamaktadır. Gösterilen enerji bariyer değerleri ise sırasıyla $\Delta E_1 < 0.1$ eV ve $\Delta E_2 = 0.35$ eV'dir. Yapısal düzenleme sırasındaki atomik relaksasyon için gerekli olan termal iyonlaşma enerjisi yaklaşık 0.35 eV civarındadır (Lany ve Zunger, 2005; Lany ve Zunger, 2006)



Şekil 4.1. CuInSe₂ aygıt yapısı içindeki izole olan selenyum boşluk kusuru için (a) enerji bant ve (b) yapısal düzenleme diyagramları

Kısacası selenyum boşluk kusuru (V_{Se}) aşağıdaki yapısal düzenlemelerde var olabilmektedir (Şekil 4.1a):

- V_{Se}^0 – Sığ alıcı seviyeler/durumlar iletkenlik bandının altında,
- V_{Se}^{2+} – Verici seviyeler iletkenlik bandının üstünde, boşluk kusurlarının negatif korelasyon enerjisinden dolayı, V_{Se}^+ selenyum durumu kararsız haldedir. Böylelikle V_{Se}^{2+} enerji durumu daha tercih edilen durumdur.
- V_{Se}^- , V_{Se}^{2-} – Derin alıcı seviyeler yasak enerji bant aralığının içinde yerleşmektedir.

CuInSe₂ tabanlı aygıt için denge anındaki yapısal düzenlemeler sırasında oluşan geçiş enerji değerleri:

- $\varepsilon(2+/0) = E_v + 0.05 \text{ eV}$,
- $\varepsilon(0/-) = E_v + 0.85 \text{ eV}$,
- $\varepsilon(0/2-) = E_v + 1.14 \text{ eV}$.

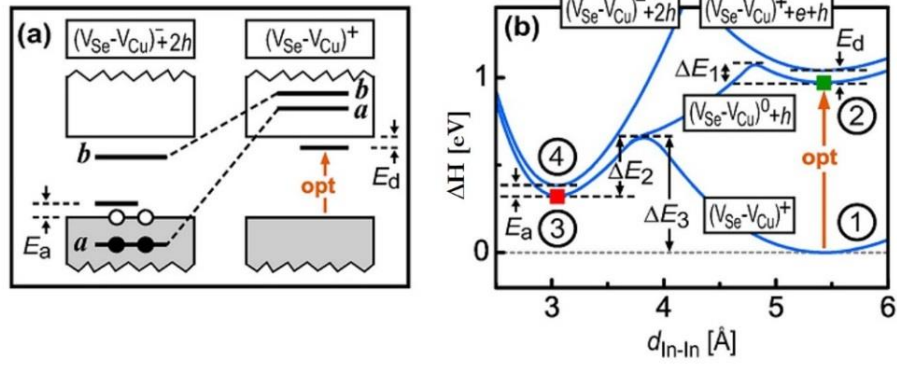
şeklinde. Verilen bu değerler hesaplanan yöntemle bağlı olarak birkaç meV değerinde farklılık gösterebilmektedir (Lany ve Zunger, 2006).

4.2.2. Selenyum – Bakır ($V_{Se} - V_{Cu}$) kompleks kusuru

Bakır boşluk kusurları CIGSe materyalinde kolay bir biçimde oluşabilmektedir. Bu tip kusurlar materyal içinde oldukça yoğun miktarda bulunabildiğinden CIGSe'nin p-tip katkılanmasına yardımcı olmaktadır. Selenyum boşluk kusurunun (V_{Se}) oluşum entalpisi, bakır boşluk (V_{Cu}) kusurununkinden daha yüksektir. Bu nedenle selenyum boşluk kusuru materyal içinde miktarca daha azdır. Bu iki boşluk kusuru arasındaki bağlanma enerjisi negatif olduğundan bütün selenyum boşluk kusurlarının, selenyum–bakır ($V_{Se} - V_{Cu}$) kompleks kusuru biçiminde olduğu varsayılabilir. Böylelikle bu kompleks kusurun özellikleri, izole olan V_{Se} kusuru ile benzer sayılabilir. Burada $V_{Se} - V_{Cu}$ kompleks kusurunun yük durumu, izole olan V_{Se} kusurunun yük durumuna göre farklılık göstermektedir. Bunun sebebi ise Bakır boşluk kusurunun, alıcı konfigürasyonda bir tane PHS oluşturması ile bir elektron ihtiva etmesinden kaynaklanmaktadır. Yani bakır boşluk

kusuru tek başına iken sıg alıcı seviye olarak davranmaktadır. Dolayısıyla $V_{Se} - V_{Cu}$ kompleks kusurunun yük durumu izole olan V_{Se} kusuruna göre (-1) kadar kaymak zorundadır. Örneğin $V_{Se}^{+2} \rightarrow (V_{Se} - V_{Cu})^+$ olmaktadır.

$V_{Se} - V_{Cu}$ kompleks kusuru, izole olmuş V_{Se} kusuruna benzer biçimde materyal içinde iki adet DLS oluşturmaktadır. Bunlar *a* ve *b durumlarıdır*. Bu durumların tanımı bir önceki kısımda verilmiştir. $V_{Se} - V_{Cu}$ kompleks kusuru iki farklı konfigürasyonda oluşabilmektedir. Bunlar alıcı (α -tip) ve verici (β -tip) konfigürasyonlarıdır. Şekil 4.2.'de $V_{Se} - V_{Cu}$ kompleks kusuru için enerji bant ve yapısal düzenleme diyagramları verilmiştir. Şekil 4.2b'de gösterilen yeşil ve kırmızı renkteki durumlar sırasıyla verici ve alıcı konfigürasyonu vurgulamaktadır. Enerji bariyer değerleri ise sırasıyla $\Delta E_1 < 0.1$ eV, $\Delta E_2 = 0.35$ eV ve $\Delta E_3 = 0.73$ eV'dir (Lany ve Zunger, 2006).

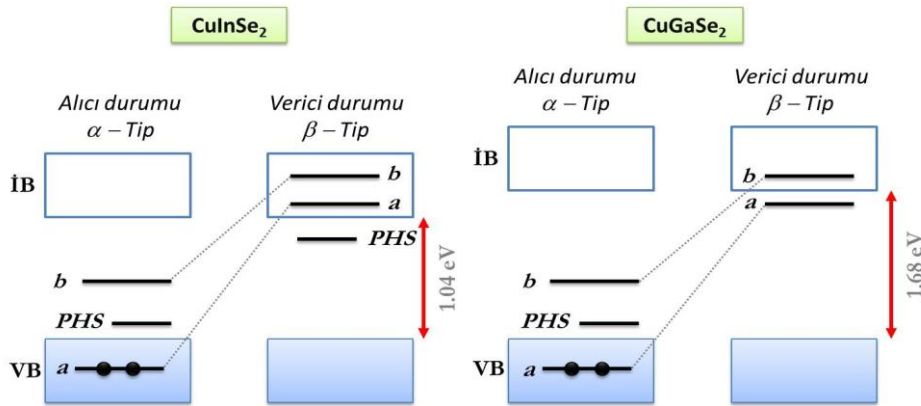


Şekil 4.2. $CuInSe_2$ aygıt yapısı içindeki selenyum-bakır kompleks kusuru için (a) enerji bant ve (b) yapısal düzenleme diyagramları

Isısal denge halinde, alıcı konfigürasyonu $(V_{Se} - V_{Cu})^-$ ile ilintili iken verici konfigürasyonu $(V_{Se} - V_{Cu})^+$ ile ilintilidir. $(V_{Se} - V_{Cu})^0$ ise kararsız konfigürasyonudur (unstable configuration). Alıcı konfigürasyonu içinde *a-durumu* iki tane elektron ile işgal edilmiştir/doludur ve V_{Se} etrafındaki grup-III atomları arasında kısa bağlar vardır. Bu konfigürasyonunda *a-durumu* valans bandı maksimumu altında yerleşmiştir. *b-durumu* ise yasak enerji bant aralığı içinde konumlanmıştır. Ayrıca bu konfigürasyonda negatif olarak yüklenmiş bakır boşluk kusuru varlığından dolayı PHS durumu da mevcuttur. Verici konfigürasyonunda ise *a-durumu* boştur. Bu konfigürasyonunda *a* ve *b- durumlarının* enerjistik pozisyonları alıcı konfigürasyonuna göre daha yüksektir. *b- durumu* her zaman CBM'nin oldukça

yüksek seviyelerinde olmaktadır. Bu iki konfigürasyon arasındaki geçişler geniş örgü relaksasyonu ile beraber grup III-III bağlarının kırılmasına/birleşmesine neden olmaktadır. Dolayısıyla kusur civarında bulunan bu atomlar arasında mesafe artmaktadır. Bu relaksasyonlar ısısal olarak aktive durumda olup $(V_{Se} - V_{Cu})^-$ yarı kararlı duruma öncülük etmektedir.

$CuInSe_2$ örnek için *a*-durumu CBM'nin üzerindedir. Ga katılması ile CIGSe aygıt yapısının iletkenlik bant minimumu yükselmektedir (Wei vd., 1998). Böylelikle *a*-durumu iletkenlik bandı minimumun hafifçe aşağısına doğru kaymaktadır (CIGSe örnek için). *a*-durumu iletkenlik bandının içinde yerleştiğinden dolayı, PHS'nin sığ alıcı olma durumu artmaktadır. Alıcı konfigürasyonunda daha uzaktaki elektronlar *b*-durumunda tuzaklanabilmektedir. Bu durum $(V_{Se} - V_{Cu})^{2-}$ ve $(V_{Se} - V_{Cu})^{3-}$ oluşumuna öncülük etmektedir. Bu durumun dolu olması daha geniş örgü relaksasyonuna öncülük etmesine rağmen, ısısal olarak aktive değildirler. Böylelikle bunlar düzenli yüksek değerli kusur (birden fazla, multivalent defects) olarak davranmaktadır. Şekil 4.3.'te hem CIGSe hem de CGSe aygıt yapısı için enerji bant diyagramları görülmektedir. α -tip (alıcı konfigürasyonu olarak adlandırılan) durumu, β -tip (verici konfigürasyonu olarak adlandırılan) durumuna nazaran iki tane ekstra negatif yüke sahiptir. Alıcı konfigürasyonundaki PHS durumu bakır boşluk kusurunun varlığının bir göstergesidir.



Şekil 4.3. *a* ve *b* durumlarının $CuInSe_2$ (soldaki) ve $CuGaSe_2$ (sağdaki) aygıt yapısı için yasak enerji bant sınırlarındaki göreceli enerjetik pozisyonları

Kompleks $V_{Se} - V_{Cu}$ kusuru negatif korelasyon enerjisine sahiptir. Aşağıda verilen durumlarda olabilmektedir:

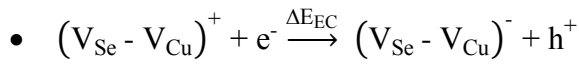
- $(V_{Se} - V_{Cu})^-$ – Sığ alıcı seviyeler/durumlar iletkenlik bandının altında,
- $(V_{Se} - V_{Cu})^+$ – verici seviyeler iletkenlik bandının üstünde,
- $(V_{Se} - V_{Cu})^{2-}$, $(V_{Se} - V_{Cu})^{3-}$ – derin alıcı seviyeler yasak enerji bant aralığının içinde.

$V_{Se} - V_{Cu}$ kompleks kusuru baz alındığında, CuInSe₂ tabanlı aygıt için denge anındaki yapısal düzenlemeler sırasında oluşan geçiş enerji değerleri:

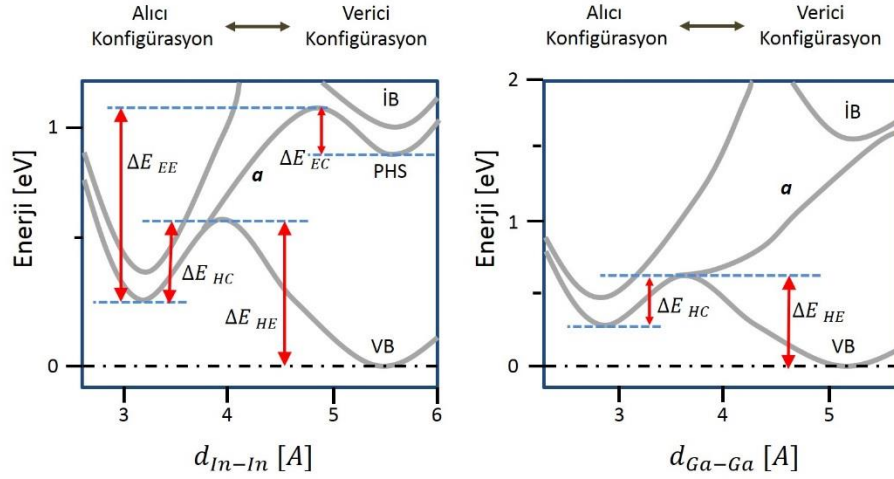
- $\varepsilon (+/-) = E_v + 0.19 \text{ eV}$,
- $\varepsilon (-/2-) = E_v + 0.98 \text{ eV}$,
- $\varepsilon (2-/3-) = E_v + 1.25 \text{ eV}$,

şeklinindedir. Verilen bu değerler hesaplanan yöntemle ilgili olarak birkaç meV değerinde farklılık gösterebilmektedir (Lany ve Zunger, 2006).

CuInSe₂ aygıt içinde $V_{Se} - V_{Cu}$ kompleks kusuru için verici konfigürasyonunda CBM'nin altında yerleşen PHS durumunda bir elektron tuzaklanabilir. Böylelikle verici konfigürasyonundaki $(V_{Se} - V_{Cu})^+$ kompleks kusuru, $(V_{Se} - V_{Cu})^0$ durumuna gelmektedir. Bu durum kararsızdır. Böylelikle tuzaklanan elektron ya tekrar yayımlanacaktır ya da verilen küçük bir termal enerji ile aktive hale gelip ΔE_{EC} enerji bariyeri üzerinden VBM'nin altına *a-durumunun* enerji seviyesine düşme işlemi gerçekleşecektir. Bu durum bir boşluk yayımlanması ile eşdeğerdir. Geçiş işlemlerinin tamamlanmasından sonra $V_{Se} - V_{Cu}$ kompleks kusuru, $(V_{Se} - V_{Cu})^-$ alıcı konfigürasyonunda yer almaktadır. Bu *elektron yakalama işlemi (electron capture process – EC)* aşağıda verilen reaksiyonu izlemektedir. Bu geçiş sürecinin şematik gösterimi, yapısal düzenleme diyagramı ile Şekil 4.4.'te gösterilmektedir (Lany ve Zunger, 2006).



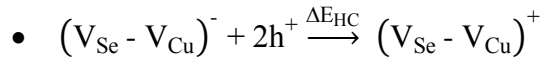
CuGaSe₂ aygıt içinde oluşan geçiş süreci aynıdır. Sadece elektronun başlangıçta PHS'de yakalanması yerine, *a-durumunda* yakalanması oluşmaktadır. ΔE_{EC} enerji bariyeri ortadan kaybolmaktadır.



Şekil 4.4. CuInSe₂ (soldaki) ve CuGaSe₂ (sağdaki) materyalleri için $V_{Se} - V_{Cu}$ kompleks çiftinin elektronik geçişleri için yapısal düzenleme (III-III bağ uzunluklarının fonksiyonu olarak) diyagramının şematik gösterimi

Yukarıda verilen reaksiyonun tersi olan *elektron yayımlanma işlemi (electron emission process – EE)*, bir boşluğun yakalanması ile süreç başlamakta ve kısa III-III bağ uzunluklu kararlı olmayan $(V_{Se} - V_{Cu})^0$ durumuna sebep olmaktadır. ΔE_{EE} enerji bariyeri üzerinden termal aktivasyon için bağlı olan bu kısa bağların kopması/kırılması gerekmektedir. III-III bağlarının kırılmasından sonra *a durumu* ile ilintili olan enerji seviyesine yükselmektedir. CuInSe₂ aygıt yapısında bu seviye iletkenlik bandı minimumunun üzerinde konumlanmaktadır. Bu durumda eş zamanlı olarak elektron yayımlanma işlemi gerçekleşmektedir. CuGaSe₂ aygıt yapısı için ise bu enerji seviyesi yasak enerji aralığının içinde iletkenlik bandına çok yakın bir yerde konumlanmıştır. Böylelikle buradan elektron yayımlanma olasılığı daha yüksektir. Çünkü kopmuş olan III-III bağları ile $(V_{Se} - V_{Cu})^0$ durumu oldukça kararsız olduğu için, bu fiziksel süreçteki enerji bariyeri oldukça yüksektir.

Alıcı konfigürasyonundan verici konfigürasyonuna geçiş için gerçekleşen elektron yayımlanma işleminin yanı sıra diğer bir alternatif işlemde mevcuttur. Bu işleme *boşluk yakalanma işlemi (hole capture process – HC)* adı verilmektedir. Bu fiziksel süreç sırasında alıcı konfigürasyonundan iki tane boşluğun yakalanması ile ΔE_{HC} enerji bariyerinin üzerinden verici konfigürasyonuna geçiş sağlanmaktadır. Bu boşluk yakalanma işlemi aşağıda verilen reaksiyonu izlemektedir.



Yukarıda verilen bu reaksiyon tersinirdir (iki yönlüdür). Yani yakalanma işlemi, yayımlanma işleminin tersidir. Bu sürece de *boşluk yayımlanma işlemi (hole emission process – HE)* adı verilmektedir. Bu işlemde ise ΔE_{HE} bariyeri üzerinden termal aktivasyon ile eş zamanlı olarak boşluk yayımlanması gerçekleşmektedir. Bu bariyer yeterince yüksek olduğundan HE işlemi genellikle EC işlemine göre ihmal edilebilmektedir. Yapılan hesaplamalar sonucunda ortaya çıkan bu enerji bariyerlerinin değerleri Çizelge 4.1.'de verilmektedir (Lany ve Zunger, 2006).

Çizelge 4.1. CuInSe₂ (E_g = 1.04 eV) ve CuGaSe₂ (E_g = 1.68 eV) materyalleri için V_{Se} – V_{Cu} kompleks kusuru için geçiş enerjisi ve enerji bariyerlerinin eV cinsinden değerleri

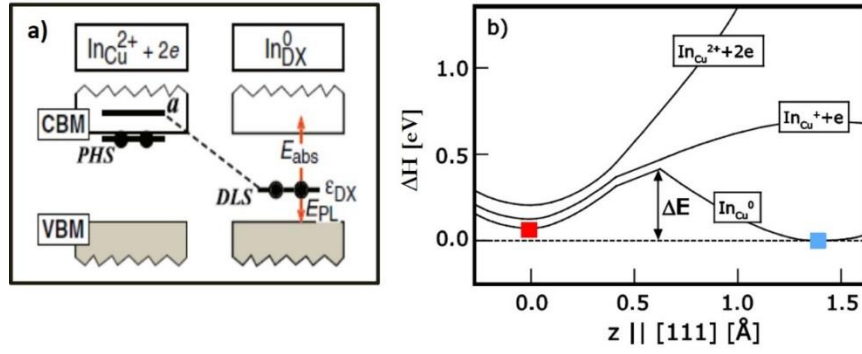
| | $E_{TR} - E_V$ (eV) | ΔE_{EC} (eV) | ΔE_{HC} (eV) | ΔE_{EE} (eV) | ΔE_{HE} (eV) |
|---------------------------|------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| CuInSe₂ | 0.19 | 0.10 | 0.35 | 0.76 | 0.73 |
| CuGaSe₂ | 0.32 | 0.0 | 0.28 | 1.04 | 0.92 |

4.2.3. III_{Cu} yer değiştirme kusuru ve kompleksleri

Cu(In,Ga)Se₂ aygıtlarda gözlemlenen III_{Cu} (III: In veya Ga , CISE için In_{Cu} – CGSe için Ga_{Cu}) yer değiştirme kusurunun ilk zamanlarda sığ dengeleyici alıcı (shallow compensated acceptor) olduğu düşünülmüştür (Zunger vd., 1997). Daha sonralarda ise Lany ve Zunger, III_{Cu} yer değiştirme kusurunun geniş atomik relaksasyon sonucunda yasak enerji aralığında bulunan enerji durumlarının değişmesi sonucunda derin tuzak veya yeniden birleşme mekanizmaları haline gelmesinden dolayı DX merkezleri olarak adlandırılan dengeleyici alıcı olarak davrandığını öne sürmüşlerdir.

CuInSe₂ örnek içindeki In_{Cu} yer değiştirme kusuru aşağıdaki yapısal düzenlemelerde var olabilmektedir (Şekil 4.5.):

- In_{Cu}²⁺ – enerji değeri E_C - 0.09 eV olan sığ alıcı tuzak seviyesi
- In_{Cu}⁰ – enerji değeri E_V + 0.6 eV olan derin alıcı tuzak seviyesi



Şekil 4.5. CuInSe_2 aygıt yapısı içindeki In_{Cu} yer değiştirme kusuru için (a) enerji bant ve (b) yapısal düzenleme diyagramları

Bu kusur negatif korelasyon enerjisine sahiptir. CuInSe_2 tabanlı aygıtta bulunan In_{Cu} kompleks kusuru için, denge anındaki yapısal düzenlemeler sırasında oluşan geçiş enerji değeri;

- $\varepsilon(2+/0) = E_V + 0.92 \text{ eV}$

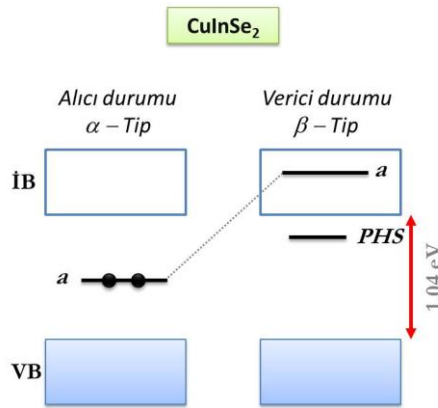
şeklindedir. Eğer Fermi enerji seviyesi $E_V + 0.92 \text{ eV}$ 'nin altında ise kusur boştur. Fermi enerjisi seviyesi $E_V + 0.92 \text{ eV}$ 'nin üstünde olduğu zaman ise kusur elektronlar tarafından işgal edilmektedir. Bu durumda kusurun, derin seviyede olduğu söylenebilmektedir. Böylelikle derin seviye ile sıg seviye arasındaki geçişler atomik relaksasyonlar ile 3 farklı yolla meydana gelebilmektedir. Şekil 4.5.'de gösterilen ısısal olarak aktive olan bu geçiş için kusur, serbest bir boşluk yakalamalı veya kusur durumundan iletkenlik bandına bir elektron optiksel olarak uyarılmalıdır. Şekil 4.5b'de gösterilen mavi ve kırmızı renkteki durumlar sırasıyla verici ve alıcı konfigürasyonu vurgulamaktadır. Enerji bariyer değeri $\Delta E_1 = 0.32 \text{ eV}$ 'dir (Lany ve Zunger, 2008).

CIGSe tabanlı aygıtlarda bakır boşluk kusurlarının bol miktarda bulunmasından dolayı III_{Cu} yer değiştirme kusuru, $V_{\text{Se}} - V_{\text{Cu}}$ kompleks kusuruna benzer bir biçimde kompleks formda oluşabilmektedir. III_{Cu} yer değiştirme kusuru ile kompleks formda bulunabilen üç farklı kusurun önemi bulunmaktadır:

- III_{Cu}
- $(\text{III}_{\text{Cu}} - V_{\text{Cu}})$
- $(\text{III}_{\text{Cu}} - 2V_{\text{Cu}})$

$\text{III}_{\text{Cu}} - 2\text{V}_{\text{Cu}}$ kompleks çiftinin güçlü negatif birleşme enerjisinden dolayı, birçok III_{Cu} kusuru, kompleks formda oluşabilmektedir. Kompleks kusur çiftinin içindeki bakır boşluk kusurunun varlığı genel davranışı değiştirmemektedir. Bu durum sadece fazlaca negatif yüke sebep olmakta ve geçiş enerjisini çok azda olsa yükseltmektedir (Çizelge 4.2.).

CIGSe aygıt yapısında bulunan Bakır boşluk kusuru ile kompleks formda bulunabilen $\text{III}_{\text{Cu}} - 2\text{V}_{\text{Cu}}$ kompleks kusuru, $\text{V}_{\text{Se}} - \text{V}_{\text{Cu}}$ kompleks kusuru ile benzer özellik göstermektedir. Bu kompleks kusur, alıcı konfigürasyonunda sadece bir DLS üretmektedir. Bu DLS, *a*-durumdur. Bu durum elektronlarla işgal edilmediğinde, grup III-atomu CIGSe örgüsünde Cu pozisyonunda yerleşmektedir. Bu durum β -tip durumundaki verici konfigürasyonuna karşılık gelmektedir. Bu konfigürasyonda $(\text{III}_{\text{Cu}} - 2\text{V}_{\text{Cu}})^0$, *a*-durumu iletkenlik bandının üzerinde konumlanmıştır ve bir PHS üretmektedir (Şekil 4.6.). *a*-durumu iki elektronla doldurulduğunda, bu durumun enerji seviyesi yasak enerji aralığının ortalarına doğru kaymaktadır. Alıcı konfigürasyonunda verici konfigürasyonuna nazaran iki tane fazla negatif yüke sahiptir. Atomik boyutlara inildiğinde örgü relaksasyonu ile III_{Cu} yer değiştirme kusuru, [111] doğrultusunda arayer pozisyonuna doğru kaymakta ve Frenkel-benzer $(\text{III}_i + \text{V}_{\text{Cu}})$ çifti oluşturmaktadır. Bu konfigürasyon $(\text{III}_{\text{Cu}} - 2\text{V}_{\text{Cu}})^{2-}$, DX-merkez olarak adlandırılmaktadır.



Şekil 4.6. CuInSe_2 aygıt yapısı içindeki bant sınırlarındaki *a*-DLS'nin göreceli pozisyonu

Farklı konfigürasyonlar arasındaki geçişler, uygun enerji bariyeri üzerinden termal aktivasyon ile birlikte çift taşıyıcı yakalanma ve yayılması ile olabilmektedir.

Elektron yakalanma (EC) ve boşluk yakalanma (HC) işlemleri için gerekli reaksiyon aşağıda sırasıyla verilmiştir.

- $(III_{Cu} - 2V_{Cu})^0 + 2e^- \xrightarrow{\Delta E_{EC}} (III_{Cu} - 2V_{Cu})^{2-}$
- $(III_{Cu} - 2V_{Cu})^{2-} + 2h^+ \xrightarrow{\Delta E_{HC}} (III_{Cu} - 2V_{Cu})^0$

CiSe ve CGSe aygıt yapısı için, III_{Cu} yer değiştirme kusuru ve kompleks formları için konfigürasyonlar arasındaki geçiş sırasında oluşan elektron/boşluk yakalanma/yayımlanma işlemi için gerekli olan enerji bariyer değerleri Lany ve Zunger tarafından hesaplanmış ve Çizelge 4.2.'de verilmiştir (Lany ve Zunger, 2008).

Çizelge 4.2. CuInSe₂ (E_g = 1.04 eV) ve CuGaSe₂ (E_g = 1.68 eV) materyalleri için III_{Cu} kusuru ve onun kompleks çifti için geçiş enerjisi ve enerji bariyerlerinin eV cinsinden değerleri

| | $E_{TR} - E_V$ (eV) | ΔE_{EC} (eV) | ΔE_{HC} (eV) | ΔE_{EE} (eV) | ΔE_{HE} (eV) |
|---|---------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| CuInSe₂ (E_g = 1.04 eV) | | | | | |
| $In_{Cu}^{2+/0}$ | 0.92 | 0.08 | 0.0 | 0.32 | 1.84 |
| $(In_{Cu} - V_{Cu})^{+/-}$ | 1.11 | - | 0.0 | - | 2.22 |
| $(In_{Cu} - 2V_{Cu})^{0/2-}$ | 1.30 | - | 0.0 | - | 2.60 |
| CuGaSe₂ (E_g = 1.68 eV) | | | | | |
| $Ga_{Cu}^{2+/0}$ | 0.84 | - | 0.0 | - | 1.68 |
| $(Ga_{Cu} - V_{Cu})^{+/-}$ | 1.02 | - | 0.0 | - | 2.04 |
| $(Ga_{Cu} - 2V_{Cu})^{0/2-}$ | 1.36 | - | 0.0 | - | 2.72 |

4.2.4. Yarı kararlı durumları açıklayan diğer teorik modeller

CIGSe güneş pillerinde tanımlanan ve 4.2.1.-4.2.3. bölümleri arasında bahsedilen yarı kararlı durumların etkisini açıklayan en uygun modeller, V_{Se} ve III_{Cu} (In_{Cu} veya Ga_{Cu}) kusurları ve onların kompleks yapılarıdır. Bu kusurlar örgü relaxasyonunu

etkileyen geçişler sunmakta ve bu geçişler ısısal olarak aktive olan yarı kararlı durumlar olarak tanımlanmaktadır. Bu modeller dışında CIGSe tabanlı güneş pillerinde var olan yarı kararlı kusurları açıklamak için diğeri olası modellerde literatürde rapor edilmiştir. Bunlar sırasıyla bakır göçü/yürümesi ve tampon tabakada uzun yaşayan alıcı durumlarıdır (long lived acceptor states in the buffer).

4.2.4.1. Bakır göçü / yürümesi

Bakır boşluğunun oluşum entalpisi Fermi enerji seviyesine bağlıdır ve negatif olabilmektedir (Klein ve Jaegermann, 1999; Zhao vd., 2004). Böylelikle V_{Cu} kusurunun ani oluşumuna neden olmaktadır. Cu atomlarının uzun menzilli elektro göçü ve difüzyonu (Gartsman vd., 1997) referansında bulunabilir. Bu iki durumun kombinasyonu sonucunda CIGSe aygıt yapısı içinde yarı kararlı durumların etkisi görülebilmektedir. Fakat elektrik alan uygulandığı ve sıcaklık bağımlı bakır göçü deneyleri genellikle yarı kararlı durumları üretmek için kullanılan koşullar altından daha yüksektedir.

4.2.4.2. Tampon tabakada uzun yaşayan alıcı durumlar

Eisgruber ve arkadaşları JV karakteristiklerindeki aydınlatma aracılığıyla oluşan yarı kararlı durumları, CdS tampon tabakası içinde uzun süreli yaşayan derin seviye alıcı durumların varlığı ile açıklamıştır (Eisgruber vd., 1998). Günümüzde uzun süre yaşayan kusurların doğalarının anlaşılması konusunda araştırmalar devam etmektedir (Lany ve Zunger, 2008).

5. MATERYAL VE YÖNTEM

5.1. Eklem Spektroskopisi Yöntemleri

Bu bölümde, tez çalışmasında uygulanan Admittans Spektroskopisi (AS), Derin Seviye Geçiş Spektroskopisi (DLTS), Kapasitans-Gerilim (CV) gibi deneysel yöntemlerin fiziksel kavramları ayrıntılı bir biçimde tartışılmaktadır. Bu yöntemleri açıklayabilmek için ilk başta en basit eklem yapısı olan pn eklem modeli ele alınmış ve matematiksel ifadeler türetilmiştir. Bazı durumlarda ise CIGSe aygıt yapısına benzer tek eklem yapısına sahip p^+n (n^+p) tipi modeller ele alınarak çözümlenmeler gerçekleştirilmiştir.

5.1.1. PN eklem kapasitansı

Günlük yaşamda sıklıkla kullanılan elektronik aygıtların (güneş pili, fotodiyot, transistör vb.) birçoğu pn eklem yapısını içermektedir. Yarıiletken aygıtların elektriksel özelliklerinin belirlenmesi, pn eklem arayüzünün çok iyi anlaşılabilmesine bağlıdır. Bir pn eklem oluşumu için n ve p-tip yarıiletkenler birbirine eklendiğinde, eklem arayüz yakınındaki hareketli yüklerin yoğunluklarının çok yoğun ortamdaki az yoğun ortama doğru yayılımı sonucu eklem bölgesi civarında serbest yüklerden arındırılmış bir bölge meydana gelir. Bu bölgeye tükenmiş bölge adı verilir ve W ile sembolize edilmektedir. Tükenmiş bölge genişliği (W);

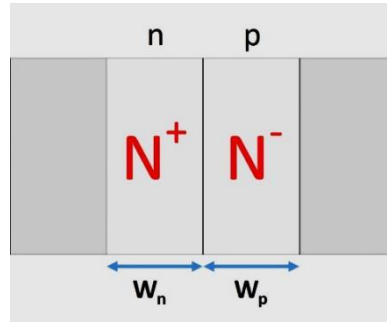
$$W = W_n + W_p \quad (5.1)$$

dir. Tükenmiş bölgede iyonize olmuş verici ve alıcı atomlar bulunmaktadır. PN eklem yan kesit şeması Şekil 5.1.'de gösterilmektedir. Tükenmiş bölge içinde, eklem arayüzü civarında ayrıışan negatif ve pozitif yüklerin varlığı, pn eklemi

paralel levhalı bir kondansatöre benzetilbilmemizi sağlamaktadır. PN ekleme dışarıdan herhangi bir gerilim uygulandığında, n ve p-tip bölgelerdeki yük dağılımlarının değişimine neden olmaktadır. Kapasitansın büyüklüğü, var olan bu levhalarda biriken Q yükü ile uygulanan gerilimin değişimi olarak tanımlanır;

$$C = \frac{|dQ_+|}{dV} = \frac{|dQ_-|}{dV} \quad (5.2)$$

Burada Q_+ ve Q_- , gerilim uygulandığında sırasıyla n ve p-tip eklemin değişim bölgesinde toplanan yükü ifade eder.



Şekil 5.1. PN eklemin basit şematik gösterimi

N^+ ; n-tip bölgedeki iyonize olmuş verici atomları, N^- ise p-tip bölgede iyonize olmuş alıcı atomları olmak koşuluyla etkin yüzey başına (cm^2 veya m^2) düşen kapasitans ifadesi, C ;

$$C = \sqrt{\frac{q\epsilon\epsilon_0 N^+ N^-}{2(N^+ + N^-)(V_D + V)}} \quad (5.3)$$

şeklinde türetilir. Burada V_D : engel potansiyeli, q : elektrik yükü, ϵ_0 : boşluğun permitivitesi, ϵ : yarıiletken materyalin dielektrik (görelî permitivite) sabitidir. Denklem 5.3 kullanılarak tükenmiş bölge genişliği W :

$$W = \sqrt{\frac{2\epsilon\epsilon_0(N^+ + N^-)(V_D + V)}{qN^+N^-}} \quad (5.4)$$

şeklinde yazılabilir. Denklem 5.3.'teki pn eklem diyodun kapasitans ifadesi:

$$C = \frac{\epsilon\epsilon_0}{W} = \frac{\epsilon\epsilon_0}{W_n + W_p} \quad (5.5)$$

aralarında W uzaklığı bulunan paralel plakalı kapasitör biçiminde tanımlanmaktadır. Eğer n-tip bölgenin katkı yoğunluğu p-tip bölgenin katkı yoğunluğundan çok çok büyükse ($N^+ \gg N^-$), tükenmiş bölgenin hemen hemen tamamı katkılama yoğunluğu az olan bölgede oluşmaktadır ($W_n \rightarrow 0 \cong W_n + W_p = W_p$). Dolayısıyla böyle bir durumda birim alan başına düşen kapasitans ifadesi;

$$C = \frac{\epsilon\epsilon_0}{W_p} = \sqrt{\frac{q\epsilon\epsilon_0 N^-}{2(V_D + V)}} \quad (5.6)$$

gibi basit bir forma dönüşmektedir. Dışarıdan uygulanan bir gerilim sonucunda kapasitans büyüklüğünde bir değişim olacağı denklem 5.6. yardımıyla net bir biçimde görülmektedir. Bunun yanısıra eklem arayüz civarındaki iyonize olmuş sığ katkılama seviyeleri, uygulanan gerileme bağlı olarak derin seviyeler olarak da davranabilmektedir. PN ekleme dışardan bir gerilim uygulanması sonucunda oluşan denge bozukluğu durumu derin seviye durumlarını da değiştirmektedir. Yani uygulanan gerilim ile yük taşıyıcılar bu seviyelerde birikebilmektedir. Dolayısıyla tükenmiş bölgedeki bu yük değişimi sonucunda kapasitansın değişimi gerçekleşmektedir. Bu durum, bu çalışmada kullanılan CIGSe/CdS hetero-eklem güneş pili aygıtlarda derin seviyeleri araştırmak için kullanılan temel kapasitans tekniklerinden bir tanesidir.

5.1.2. PN eklem için dış bir gerilimin uygulandığı denge bozukluğu durumundaki tükenmiş bölgenin davranışı

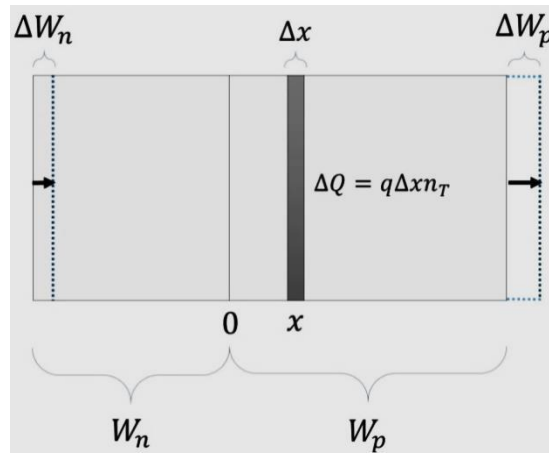
Bir pn eklem dışardan uygulanan ters besleme gerilimi sonucunda şematik olarak Şekil 5.1.'de gösterilen durumdan Şekil 5.2.'de gösterilen duruma dönüşmektedir (Kukimoto vd., 1973). Burada eklem bölgesinden ($x = 0$), x kadar uzaklıkta bulunan

ΔQ negatif yükünün nasıl değiştiğinin ve dolayısıyla bu değişimin eklem kapasitansı üzerine etkisinin bilinmesi, aygıt içinde bulunan derin seviye kusurları hakkında önemli bilgiye ulaşmamızı sağlamaktadır. Genişliği Δx olan bir bölgenin içindeki N_T (n_{tuzak}) konsantrasyonlu kusur durumlarında fazla olan yüklerin tuzaklandığı varsayılmaktadır. Böylelikle toplam yük;

$$|\Delta Q| = q \Delta x n_{tuzak} \quad (5.7)$$

şeklinde yazılabilmektedir. Küçük Δx bölgesinde biriken bu yük, tükenmiş bölge genişliğinin değişimine de neden olmaktadır. Böylelikle tükenmiş bölgedeki toplam değişim;

$$\Delta W = \Delta W_n + \Delta W_p \quad (5.8)$$



Şekil 5.2. Eklem arayüzünden ($x = 0$), x kadar uzaklıkta bulunan ΔQ negatif yükünün tükenmiş bölge genişliği üzerine olan etkisinin şematik gösterimi

olmaktadır. Burada ΔW_n ve ΔW_p sırasıyla ters besleme gerilimi altındaki pn eklem n ve p-tip bölgelerindeki konumsal değişimlerini temsil etmektedir (Şekil 5.2.). Burada $C = \epsilon \epsilon_0 A / W$ olduğundan, küçük kapasitanstaki değişimin eklem kapasitansına göre değişimi;

$$\frac{\Delta C}{C} \cong - \frac{\Delta W}{W} \quad (5.9)$$

şeklinde yazılabilmektedir. ΔW büyüklüğünü bulabilmek için Poisson denkleminin çözümü gerekmektedir. Poisson denkleminin çözümü sonucunda aşağıda verilen iki farklı çözüm denklemi elde edilmektedir (Lang, 1974).

$$N^+ \Delta W_n - N^- \Delta W_p = n_{\text{tuzak}} \Delta x \quad (5.10)$$

$$N^- W \Delta W_p = - n_{\text{tuzak}} \Delta x (x + W_n)$$

Denklem 5.10.'dan ΔW terimi tek başına bırakıldığında ortaya çıkan terim, denklem 5.9.'da yerine yazıldığında;

$$\frac{\Delta C}{C} \approx \mp \frac{n_{\text{tuzak}} \Delta x}{W^2} \left(\frac{x + W_n}{N^-} - \frac{W_p - x}{N^+} \right) \quad (5.11)$$

biçimine dönüşebilmektedir. Tükenmiş bölge içindeki tuzak seviyelerin konumsal dağılımı homojen değilse denklem 5.11;

$$\frac{\Delta C}{C} = \mp \int_{-W_n}^{W_p} \frac{n_{\text{tuzak}}(x)}{W^2} \left(\frac{x + W_n}{N^-} - \frac{W_p - x}{N^+} \right) dx \quad (5.12)$$

şeklinde yazılabilmektedir. Denklem 5.12.'de gösterilen negatif ve pozitif işaretler sırasıyla negatif yük sayısının azalması veya artmasına karşılık gelmektedir. Diğer bir taraftan da pozitif yük sayısının artması veya azalması anlamına gelmektedir. Yukarıdaki 5.11 ve 5.12 denklemleri, kapasitans değişiminin eklem içindeki tuzaklanan yük taşıyıcılarının konumlarına bağlı olduğunu vurgulamaktadır: Kapasitans değişimi, uzay yük bölgesi sınırlarında maksimum değer almaktadır. Arayüze yaklaştıkça kapasitans değişiminin azaldığı söylenebilir. Yük taşıyıcılarının tamamının arayüzde biriktiği düşünülürse yük nötralitesinin ($N^+ W_n = N^- W_p$) varlığından dolayı kapasitans değişimide ($\Delta C = 0$) sıfır olmaktadır. Tek-eklem yapısına sahip $n^+ p$ eklem için denklem 5.12;

$$\frac{\Delta C}{C} = \mp \int_0^{W_p} \frac{n_{tuzak}(x)}{W^2} \left(\frac{x}{N^-}\right) dx \quad (5.13)$$

şeklinde yazılabilir. Tuzak dağılımının konumsal olarak homojen olduğu ideal durum ele alındığında ($n_{tuzak}(x) = N_T$), n^+p eklem için;

$$\frac{\Delta C}{C} = \mp \frac{N_T}{2N^-} \quad (5.14)$$

olur. Denklem 5.14.'den de görüldüğü gibi ΔC , tükenmiş bölge içindeki yük değişimi ile doğru orantılıdır. Böylece kapasitans değişiminin ($\Delta C(t)$) ölçülmesi ile, incelenen örneğe dışarıdan bir gerilim veya aydınlatma uygulanarak denge koşulundan bozulmuş olan sistemin, denge koşuluna relaksasyonu sırasındaki derin seviyelerin doluluk/boşluk süreci kolaylıkla görüntülenebilmektedir. SRH istatistiği kullanılarak elektronlar veya boşluklar tarafından işgal edilen tuzak durumlarının sayısı sırasıyla;

$$n_T(t) = n_T(0) e^{-t/\tau} + \frac{(e_p + c_n n)}{e_p + e_n + c_n n + c_p p} N_T [1 - e^{-t/\tau}] \quad (5.15)$$

ve

$$p_T(t) = p_T(0) e^{-t/\tau} + \frac{(e_n + c_p p)}{e_p + e_n + c_n n + c_p p} N_T [1 - e^{-t/\tau}] \quad (5.16)$$

şeklinde türetilmektedir. Burada $\tau = (e_p + e_n + c_n n + c_p p)^{-1}$ 'dir. Kapasitans değişiminin ($\Delta C(t)$) davranışı azınlık/çoğunluk yük taşıyıcılarının yayımlanması veya yakalanması işlemine bağlıdır. Genelde aygıt içinde bulunan yük taşıyıcılarının yakalanma ve yayımlanma işlemleri hakkında bilinen bilginin yetersiz olması ve taşıyıcı konsantrasyonunun zamana ve eklem bölgesinden uzaklığa bağlılığından dolayı elde edilen kapasitans değişiminin yorumu oldukça zordur.

Bunun üstesinden gelebilmek için bazı varsayımlar yapılmaktadır. İzleyen bölümlerde tuzak durumları, verici veya alıcı olarak alınmıştır. Verici durumlar için $n = N_D^0$ ve $p_t = N_D^+$ 'dir. Alıcı durumlar için $n_t = N_A^-$ ve $p = N_A^0$. Dolu ve boş durumların toplamı;

$$N_D = N_D^0 + N_D^+ \quad (5.17)$$

$$N_A = N_A^- + N_A^0$$

biçiminde toplam konsantrasyonu vermektedir. Bir sonraki kısımda tek-eklem yapısına sahip n^+p eklem için yayımlanma ve yakalanma işlemleri sırasındaki kapasitans değişiminin fiziksel kavramı tartışılmıştır.

5.1.3. Kapasitans geçiş mekanizması

Kapasitans kinetiğinin analizi, derin tuzak seviyelerin fiziksel etkilerini belirlemekte önemli rol oynamaktadır (Schroder, 2006). PN ekleme dışarıdan uygulanan bir dış gerilim ile tükenmiş bölge genişliğininin değişiminin nasıl olacağı denklem 5.6.'da görülmektedir. SRH istatistiğine göre, taşıyıcı konsantrasyonunun değişiminin olduğu bölgelerde tuzak seviyelerinin değiştiği gözlenmektedir. Tuzak durumlarının doluluk oranlarının değişimi direkt olarak kapasitansın büyüklüğünün değişimine neden olmaktadır. Yük konsantrasyonu değişimi zamana bağımlı ise Denklem 5.14.;

$$C(t) = C_0 \left(1 \pm \frac{n_{\text{tuzak}}(t)}{2N^-} \right) \quad (5.18)$$

biçiminde türetilbilir. Kapasitans geçişinin (değişiminin) ölçümü, direkt olarak tuzak seviyelerinde bulunan yük taşıyıcılarının relaksasyon sürecini ölçmek olarak tanımlanabilmektedir. Bir pn eklem göz önüne alındığında, yük taşıyıcılarının yakalanma ve yayımlanma işlemi dört olası süreçte gerçekleşmektedir. Bunlar;

- Çoğunluk yük taşıyıcıların yayımlanması,
- Azınlık yük taşıyıcıların yayımlanması,

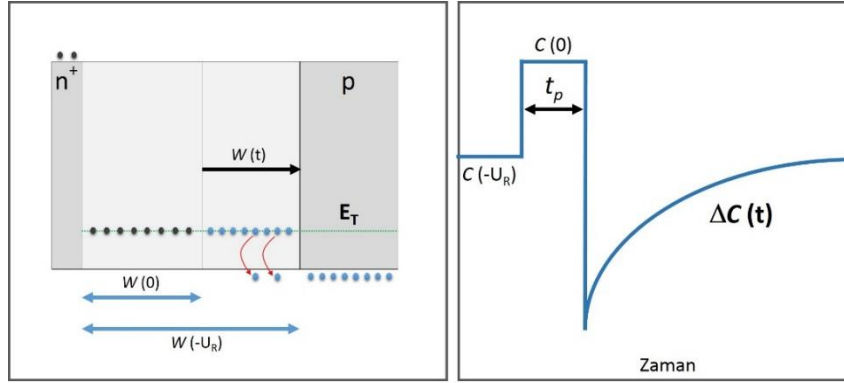
- Çoğunluk yük taşıyıcıların yakalanması,
- Azınlık yük taşıyıcıların yakalanması,

olarak sınıflandırılabilir. Kısım 5.1.3.1 ve 5.1.3.2’de çoğunluk/azınlık yük taşıyıcıların yayımlanmasının fiziksel kavramı CIGSe tabanlı güneş pillerinde var olan n^+p eklem için açıklanmıştır.

5.1.3.1. Çoğunluk yük taşıyıcıların yayımlanması

Eklem bölgesinde çoğunluk yük taşıyıcıların yayımlanmasını gözlemlemek için ilk olarak incelenen materyal, başlangıçta $-U_R$ ters besleme gerilimi altında tutulmaktadır. Ters besleme uygulanması ile $W(-U_R) = W_R$ genişliği kadar artan tükenmiş bölgede, N_A konsantrasyonuna sahip alıcı seviyeler iyonize hale gelmekte ve eklem kapasitesinin ($C(-U_R)$) değişimine katkı sağlamaktadır. U_R ters besleme gerilimi uygulandıktan sonra incelenen materyale ek bir gerilim atması uygulanırsa (yani t_p süresince uygulanan ters besleme gerilim azaltılırsa veya sıfır tutulursa), tükenmiş bölge genişliği (W_0), ilk duruma nazaran azalmakta ve dolayısıyla eklem kapasitesinin artmasına neden olmaktadır. Böylelikle W_R ile W_0 arasındaki bölgede bulunan serbest boşluklar ilk süreçte ters besleme gerilimi uygulanması ile boşalan tuzaklar tarafından yakalanmaktadır. Gerilim atmasından sonra ters besleme gerilimi ($-U_R$) tekrardan uygulandığında, taşıyıcı yakalanma işlemi durmakta ve fazla olan serbest boşluklar uzay yük bölgesinden süpürülmektedir. Fakat tuzak seviyelerinde tuzaklanan çoğunluk yük taşıyıcıları uzay yük bölgesi içindeki toplam yük yoğunluğunu azaltmakta ve tükenmiş bölge genişliğini arttırmaktadır. Bu durum kapasite değerinin, $C(-U_R)$ ’den ΔC kadar küçük olmasına neden olmaktadır. Bu durumda tuzaklanan çoğunluk yük taşıyıcıları (boşluklar) termal yolla yayımlanmakta ve kapasite değeri $C(-U_R)$ ’ye gelene kadar yavaş yavaş artmaktadır. Gözlemlenen bu durum çoğunluk yük taşıyıcıların yayımlanması sonucunda oluşan kapasite değişimi olarak tanımlanmakta ve Şekil 5.3.’de şematik olarak gösterilmektedir. n^+p eklem yapısında tükenmiş bölgenin hemen hemen hepsi p-tip yarıiletken içine doğru uzanmaktadır. Dolayısıyla n^+p eklem yapısı için, taşıyıcı yayımlanması sürecinin matematiksel ifadelerini türetebilmek için üzerinde düşünülmesi gereken tabaka p-tip’tir. P-tip yarıiletkende çoğunluk yük taşıyıcıları

boşluklar, azınlık yük taşıyıcıları da elektronlardır. Dolayısıyla tuzaklanan yüklerin zamana bağımlı değişimleri $p_T(t)$ olarak verilmektedir. Pratikte tükenmiş bölge içinde herhangi bir serbest taşıyıcı bulunmamakta ve taşıyıcı yakalanma işlemi ihmal edilebilmektedir. Böylelikle;



Şekil 5.3. Çoğunluk yük taşıyıcıların yayımlanmasından kaynaklanan kapasitans değişiminin şematik gösterimi

$$p_T = N_A^0 \quad (5.19)$$

biçiminde ifade edilebilmektedir. Burada; $N_A = N_A^- + N_A^0$ 'dır. Yani kapasitans geçişinin başlangıcında bütün alıcı tuzak durumları nötraldır. Boşluklar tarafından doldurulan alıcı tuzak durumlarının sayısı;

$$N_A^0(t) = N_A \frac{e_n}{e_p + e_n} \left(1 + \frac{e_p}{e_n} \right) e^{-(e_p + e_n)t} \quad (5.20)$$

biçimindedir. Eğer $e_p \gg e_n$ (yasak enerji aralığının alt kısımlarında yerleşen alıcı kusur seviyesi durumu) ise, yukarıdaki 5.20 denklemi;

$$N_A^0(t) = N_A e^{-e_p t} \quad (5.21)$$

gibi basit forma dönüşmektedir. Böylelikle boşlukların yayımlanması ile etkilenen kapasitans değişimi (geçiş) ise tek zaman sabiti ($\tau=1/e_p$) ile karakterize edilebilmektedir. Böylelikle;

$$C(t) = C_0 \left(1 - \frac{N_A}{2N^-} e^{-e_p t} \right) \quad (5.22)$$

olur. Çoğunluk yük taşıyıcıların yayımlanmasını gözlemlemek için yapılan bu tür deneylerde, yasak enerji aralığının üst kısımlarında yerleşen verici yük durumları (azınlık taşıyıcı tuzak durumları), uygulanan gerilim atması ile değişim göstermemektedir (Kukimoto vd., 1973). Çünkü gerilim atması süresince bu tür tuzaklar, boşluklar tarafından işgal edilmektedir. Azınlık yük taşıyıcı tuzak durumlarını incelemek için, düz besleme gerilimiyle veya optiksel atma (optical pulse) ile tükenmiş bölge içine azınlık yük taşıyıcılarının enjekte edilmesi gerekmektedir.

5.1.3.2. Azınlık yük taşıyıcıların yayımlanması

n^+p eklem yapısı ele alındığında yukarıda bahsedilen durum için bir kaç değişim yapıldığında, azınlık yük taşıyıcıların yayımlanmasının fiziksel kavramı açıklanabilmektedir. Bu tür eklem yapısı için çoğunluk yük taşıyıcıların tuzak durumları alıcı seviyeler iken, azınlık yük taşıyıcıların tuzak durumları N_D konsantrasyonuna sahip verici seviyelerdir. İlk olarak incelenen materyal başlangıçta yine $-U_R$ ters besleme gerilimi altında tutulmaktadır. Daha sonra ekleme t_p süresince bir gerilim atması uygulanmaktadır. Fakat bu sefer uygulanan gerilim atması pozitif yönde olup (çoğunluk yük taşıyıcı metodunda 0 V veya negatif gerilimlerde uygulanmaktadır) aygıtta düz besleme gerilimi altında tutulmuş olmaktadır. Bu durum serbest boşlukların enjeksiyonuna ek olarak azınlık yük taşıyıcıları olan elektronların tükenmiş bölge içine enjeksiyonuna sebep olmaktadır. Bu durumda p-tip materyalde pozitif yüklü vericiler için, elektron yakalanma işlemi baskın hale gelmektedir ($c_n \gg c_p$). Uygulanan gerilim/ışık atmasının sonunda birçok tuzak durumu, elektronlar tarafından doldurulmaktadır ($N_D^0(0) = N_D$). Böylelikle uzay yük bölgesi içinde negatif uzay yük yoğunluğu artmaktadır. Bu durumda kapasitans değişimi pozitif olmaktadır ($\Delta C > 0$). Gerilim atması sonlandırıldıktan sonra elektronlar termal yolla yayımlanmaktadırlar. Elektronlar tarafından boşaltılan alıcı tuzak durumlarının sayısı;

$$N_D^0(t) = N_D \frac{e_p}{e_p + e_n} \left(1 + \frac{e_n}{e_p} \right) e^{-(e_p + e_n)t} \quad (5.23)$$

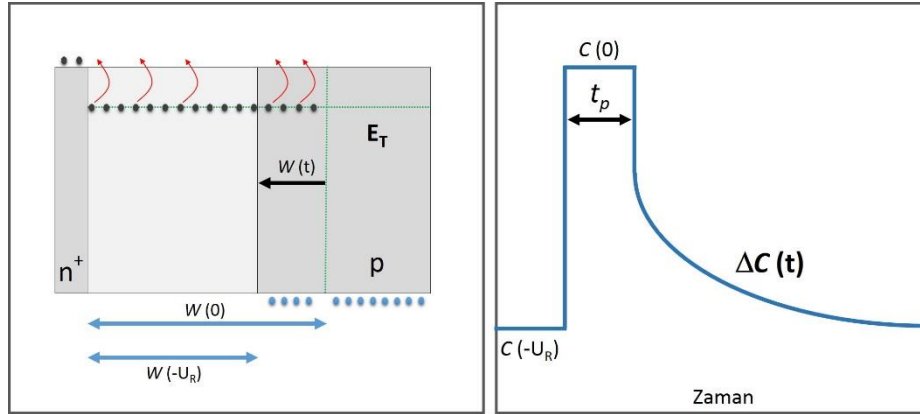
biçiminde olmaktadır. Eğer $e_n \gg e_p$ (yasak enerji aralığının üst kısımlarında yerleşen verici kusur seviyesi durumu) ise, yukarıdaki 5.23. denklemini;

$$N_D^0(t) = N_D e^{-e_n t} \quad (5.24)$$

gibi basit forma dönüşmektedir. Böylelikle elektronların yayımlanması ile etkilenen kapasitans değişimi (geçiş) ise tek zaman sabiti ($\tau = 1/e_n$) ile karakterize edilebilmektedir. Böylelikle;

$$C(t) = C_0 \left(1 + \frac{N_D}{2N_T} e^{-e_n t} \right) \quad (5.25)$$

biçiminde ifade edilebilmektedir. Kapasitans geçişinin $\Delta C(t)$ işareti yarıiletkenin iletkenliğine bakılmaksızın (p veya n-tip) azınlık yük taşıyıcıların yayımlanması sonucu her zaman pozitif, çoğunluk yük taşıyıcıların yayımlanması sonucunda her zaman negatif olmaktadır.



Şekil 5.4. Azınlık yük taşıyıcıların yayımlanmasından kaynaklanan kapasitans değişiminin şematik gösterimi

5.1.4. Derin seviye spektroskopisi metotları

Bu bölümde, tez çalışmasında uygulanan ve yarıilekten materyal içinde bulunan derin tuzak seviyelerini belirlemek için literatürde yaygın bir biçimde kullanılan; Admittans Spektroskopisi (*Admittance Spectroscopy - AS*), Derin Seviye Geçiş Spektroskopisi (*Deep Level Transient Spectroscopy - DLTS*) ve Ters Besleme Derin Seviye Geçiş Spektroskopisi (*Reverse Bias Deep Level Transient Spectroscopy - RDLTS*) yöntemleri tartışılmıştır.

5.1.4.1. Admittans Spektroskopisi (AS) metodu

Yarıiletken aygıtlar içindeki derin seviyeleri araştırmak için kullanılan Admittans Spektroskopisi (*Admittance Spectroscopy, AS*), küçük ac genlikli sinüsoidal frekansın fonksiyonu olarak Kapasitans ($C(f)$) ve İletkenlik ($G(f)$) ölçümlerini temel alan bir ölçüm metodudur. AS metodu yardımıyla incelenen yarıiletken tabanlı aygıtların;

- Arayüz ve gövde bölgesindeki derin tuzak parametreleri,
- Bu tuzakların aktivasyon enerjileri,
- Tuzakların yakalanma tesir kesitleri,
- Tükenmiş bölge genişlikleri,

gibi fiziksel parametreler hesaplanabilmektedir.

AS metodunda, küçük genlikli ac sinüzal gerilim örneğe uygulanmakta ve uygulanan gerilim sonucu oluşan akım hassas bir şekilde ölçülmektedir. Ölçüm sonucunda elde edilen kompleks admittans $Y(f)$, alternatif gerilim $v(f)$ ve indüklenen akım $i(f)$ ile tanımlanabilmektedir. Frekans bağımlı kompleks admittans $Y(f)$, açığa çıkan akımın uygulanan gerilime bölümü ile elde edilmektedir;

$$i(f) = Y(f)v(f) \rightarrow Y(f) = i(f) / v(f) \quad (5.26)$$

$$Y(f) = G(f) + ifC(f)$$

Admittans ölçümü metodunda, uygulanan periyodik potansiyel Fermi enerji seviyesinde veya çoğunluk yük taşıyıcılarının quasi-Fermi enerji (E_{Fn} veya E_{Fp}) seviyelerinde kaymaya neden olmaktadır. Bu hareketlilik $\delta_{qd}(t)$ yükü kadar sürekli değişime neden olmaktadır. Bu da tükenmiş bölge genişliğinin genişlemesine veya daralmasına sebep olmaktadır. Fermi enerji seviyesi ile çakışan derin seviyeler mevcut ise bu tuzak seviyelerinin kesişim noktası E_t , E_{Fn} veya E_{Fp} ile kaymaktadır. Böylelikle bu kesişim noktasının civarında tuzak seviyesinin işgali sürekli değişime uğramakta ve $\delta_{qd}(t)$ yükü içinde fazla indüklenen tuzakların değişimine neden olmaktadır. Sonuç olarak ortaya çıkan akım ifadesi,

$$i(t) = \frac{d}{dt} \delta_{qd}(t) + \frac{d}{dt} \delta_{qt}(t) \quad (5.27)$$

şeklinde tanımlanabilmektedir. Bu denklem sayesinde admittans ifadesinin frekansa bağımlılığı rahatlıkla görülebilmektedir.

Admittans Spektroskopi metodunda ölçüm sırasında oluşan fiziksel süreci kavrayabilmek için, yarıiletken aygıt içinde tuzak durumu olmayan ve tuzak durumu ihtiva eden iki farklı durumu tek tek incelemek gerekmektedir.

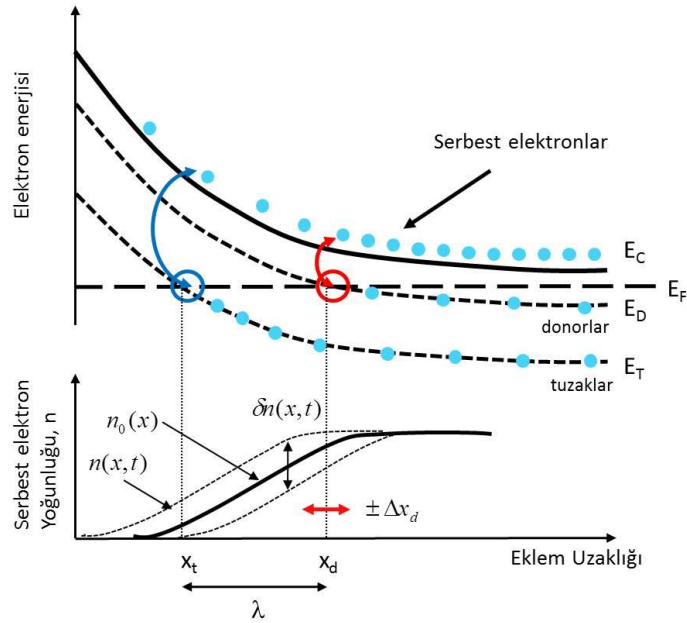
İlk olarak tuzak durumu olmayan bir aygıt için ölçüm sırasında oluşan fiziksel süreç ele alınırsa; uygulanan küçük alternatif gerilim, aygıt içinde bulunan tükenmiş bölge civarında $\delta_{qd}(t)$ yükünün değişimine sebep olmaktadır. Böylelikle ortaya çıkan akım ($\delta_{qd}(t)$ 'nin zamana göre alınan) değeri, gerilim değerinden ($v(t)$ 'den) faz olarak $\pi/2$ kadar önde olmaktadır. Bu durum ise kayıpsız kapasitör (lossless capacitor) davranışına benzemektedir. Burada serbest taşıyıcıların donduğu bölge olan tükenmiş bölge genişliği, bütün yarıiletkenin bir kontağından diğerine olan kısmı olmaktadır. Bir pn eklem yarıiletken aygıt, iki paralel plaka arasındaki dielektrik gibi davranmaktadır. Burada ölçülen kapasitans aygıtın kalınlığıyla ters orantılı olan geometrik kapasitans olarak tanımlanmaktadır.

Aygıt içinde derin tuzak seviyelerin olduğu durum için ise; yukarıda bahsedilen akıma ek olarak boşaltılmış bölgede tuzak seviyelerinin dolmasıyla meydana gelen diğer bir akımın katkısı oluşmaktadır. Derin seviyelerden yük taşıyıcıların

yakalanması veya yayımlanması hızlı bir işlem değildir. E_t 'nin E_F 'yi kestiğinde oluşan yük değişiminde yayımlanma ve yakalanma oranları yaklaşık olarak birbirine eşittir. Ölçüm frekans değerine bağlı olarak iki farklı senaryo meydana gelebilir. Düşük frekanslarda ($f \ll f_i$) dolan derin seviyeler $\nu(t)$ ile aynı fazda olan δ_{qt} yükünün değişimine neden olmaktadır. Böylelikle tükenmiş bölge kapasitansına ek olarak sanal bir kapasitans katkısı sağlanmaktadır (Şekil 5.5). Verilen şekildeki Fermi enerjisi (E_F) seviyesi ile kesişen x_t ve x_d konumları sırasıyla derin tuzak seviyesini (E_T) ve sığ verici seviyeleri (E_D) ifade etmektedir. Ölçüm frekansı arttırıldığında, diğer bir deyişle yüksek frekanslara ($f \gg f_i$) çıkıldığında, tuzaklar gönderilen sinyali izleyememekte ve herhangi bir cevap verememekte ve de faz olarak δ_{qt} , $\nu(t)$ 'nin arkasında kalmaktadır. Aşağıda verilen 5.28 denklemi birim alan başına düşen frekans bağımlı kapasitans ifadesini tanımlamaktadır.

$$C(f) = C_\infty + \left(1 + \frac{f^2}{f_i^2}\right)^{-1} \Delta C \quad (5.28)$$

$$C_\infty = \frac{\epsilon\epsilon_0}{x_d}$$



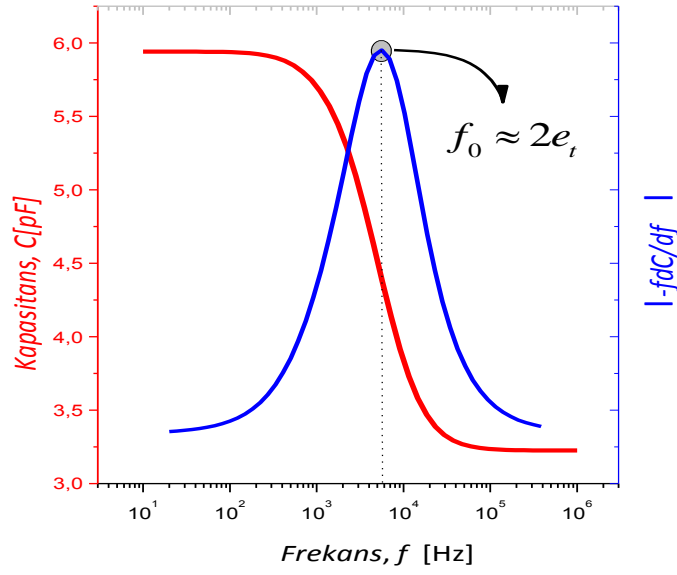
Şekil 5.5. Admittans spektroskopi ölçümünün şematik gösterimi

Denklem 5.28.'de görülen ilk terim, tükenmiş bölge kapasitansını (C_∞), ikinci terim ise derin seviyelerden gelen katkıyı göstermektedir. Denklem 5.29. ve 5.30'da ise tuzak durumlarında yakalanan yük taşıyıcıların yayımlanması için gerekli olan frekans değerinin ve buna bağlı olarak kapasitans değişiminin, tuzak konsantrasyonuna ve verici konsantrasyonuna olan bağıllığı açıkça görülmektedir.

$$f_t = 2e_n \left(1 + \frac{x_t N_t}{x_d N_d} \right) \quad (5.29)$$

$$\Delta C = C_\infty \frac{N_t}{N_d} \left(\frac{1 - x_t/x_d}{1 + (x_t N_t) / (x_d N_d)} \right) \quad (5.30)$$

Admittans spektroskopisi metodundan elde edilen frekans bağımlı kapasitans değişimi şekil 5.6.'da gösterilmektedir. Admittans spektroskopi metodu yardımıyla tuzak parametrelerini (Aktivasyon enerjisi veya Yakalanma tesir kesit oranı) belirleyebilmek için Admittans spektrumu olarak adlandırılan $\left| -f \frac{dC}{df} \right| - f$ grafiği çizilmektedir. Tek bir tuzak durumu ve belirli bir sıcaklık değeri için çizilen admittans spektrumu eğrisi göz önüne alındığında Fermi enerjisi seviyesi ile tuzak enerji seviyesinin çakıştığı kesişim noktasında, admittans spektrumu maksimum değerine ulaşmaktadır. Daha açık bir şekilde ifade edilirse, çizilen $\left| -f \frac{dC}{df} \right| - f$ grafiğinde, eğrideki oluşan maksimum noktadaki açısal frekans değeri f_t 'ye eşit olmaktadır. $C - f$ eğrisinin (kırmızı eğri) büküm noktası, $\left| -f \frac{dC}{df} \right| - f$ eğrisinin (mavi eğri) maksimumuna denk gelmektedir. Denklem 5.29.'dan da görülebileceği gibi, x_t/x_d ve N_t/N_d oranları 1'den çok çok küçük ise f_t , e_n 'nin iki katına eşit olmaktadır. Denklem 5.30.'da ise aynı koşulda ($x_t \ll x_d$ ve/veya $N_t \ll N_d$) ΔC 'nin daha açık bir ifadesi kolaylıkla görülebilmektedir. Bu durumda da derin seviyelerin katkısından dolayı oluşan kapasitans adımındaki yükseklik parantez önündeki terime yaklaşık olarak eşit olmaktadır.

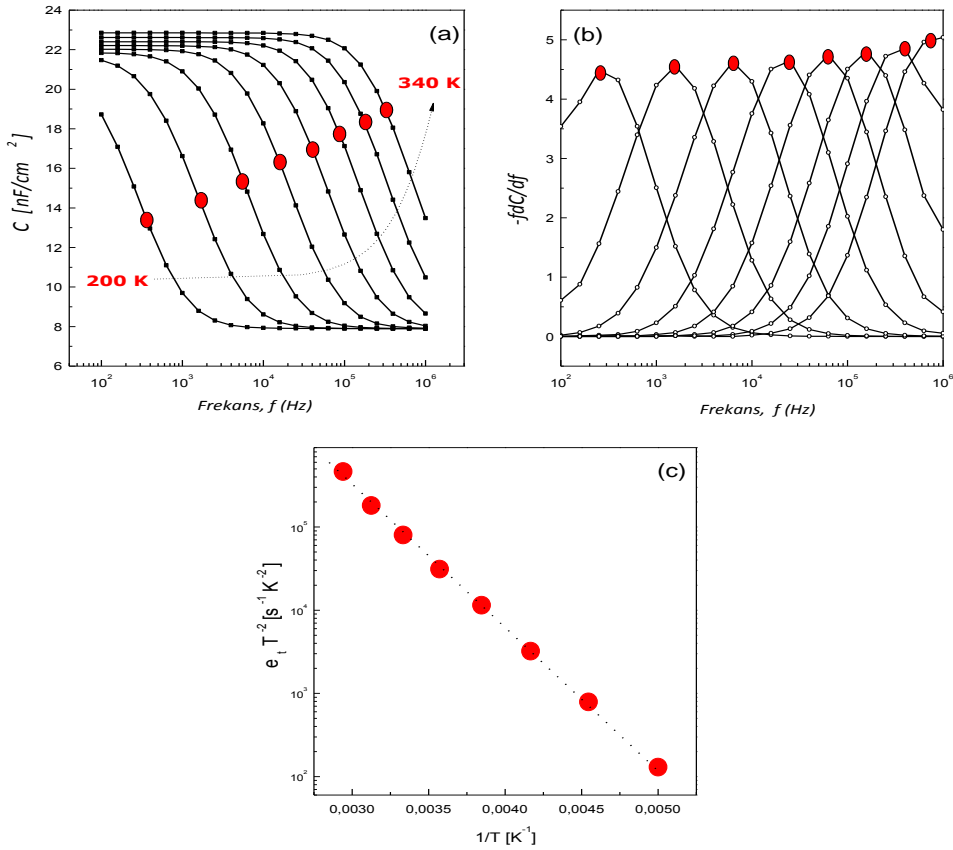


Şekil 5.6. $C - f$ ve $\left| -f \frac{dC}{df} \right| - f$ değişimi

Farklı sıcaklıklarda yapılan admittans ölçümlerinden derin tuzak seviyelerinin aktivasyon enerjisi ve yakalanma tesir kesitleri belirlenebilmektedir. Şekil 5.7a'da sıcaklık bağımlı kapasitans-frekans değişimi görülmektedir. Şekil 5.7b'de ise farklı sıcaklıklarda oluşan admittans spektrumu ($\left| -f \frac{dC}{df} \right| - f$ değişimi) görülmektedir. Her bir tepe noktasına karşılık gelen frekans değerinden bulunan yayımlanma oranları ile Arrhenius grafiği çizilmektedir (Şekil 5.7c). Arrhenius eğrisinin x eksenini sıcaklığın tersi $\{T_1^{-1}, T_2^{-1}, \dots, T_n^{-1}\}$, y eksenini ise yayımlanma oranı $\{e_{t_1}, e_{t_2}, \dots, e_{t_n}\}$ seçilerek çizilmektedir. Çizilen Arrhenius eğrisinin $(\ln(e_t \times T^{-2}) - 1000/T)$ eğiminden tuzak seviyelerin aktivasyon enerjileri hesaplanabilmektedir. Grafiğin y eksenini kestiği noktadan ise tuzakların yakalanma tesir kesit oranları türetilebilmektedir (Heath ve Zabierowski, 2011).

Admittans spektroskopisi metodunda sadece enerji seviyeleri Fermi enerji seviyesi ile çakışan tuzak seviyeleri belirlenebilmektedir. Genelde bu tuzaklar çoğunluk yük taşıyıcılarının sebep olduğu tuzak durumlarıdır. Bu tür çoğunluk yük taşıyıcı tuzakları geniş enerji aralığına (VBM veya CBM'nin yakınlarında konumlanmaktadır) uzanmaktadır. Bu yüzden Admittans spektroskopisi “sığ (shallow) tuzak seviyelerini” çalışmak ve onları belirlemek için uygun bir deneysel ölçüm metodudur. Derin tuzakları belirleyebilmek için DLTS ölçüm tekniği AS

ölçüm tekniğine nazaran daha uygun bir yöntemdir. Bir sonraki kısımda DLTS ölçüm tekniği geniş bir şekilde anlatılmıştır.



Şekil 5.7. Sıcaklık bağımlı (a) $C - f$ b) $\left| -f \frac{dC}{df} \right| - f$ değişimi ve c) $e_t T^{-2} - 1/T$ eğrisi

5.1.4.2. Derin Seviye Geçiş Spektroskopisi (DLTS) metodu

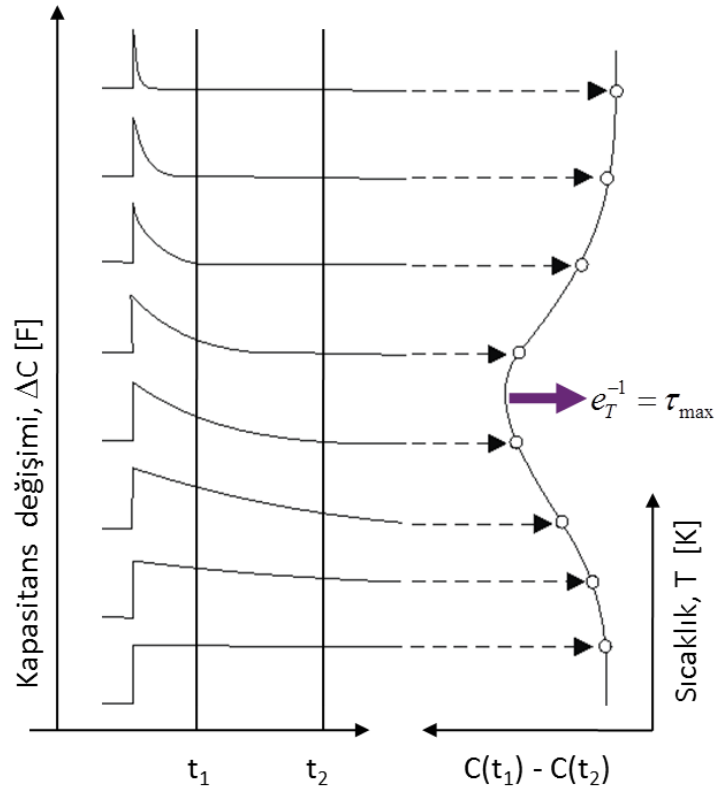
Bölüm 5.1.3.'te anlatılan çoğunluk ve azınlık yük taşıyıcıların yayımlanma sürecinin fiziksel tanımı Derin Seviye Geçiş Spektroskopisi (DLTS) metodunun temel yapı taşıdır. DLTS metodunda, yarıiletken materyalin kontak noktalarına uygulanan herhangi bir gerilim atması sonucu zamana bağımlı kapasitans değişimi incelenerek tuzak parametreleri elde edilebilir. DLTS metodu yardımıyla:

- Tuzakların işaretlerini (azınlık veya çoğunluk yük taşıyıcıları),
- Yakalanma veya yayımlanma oranları,
- Tuzakların aktivasyon enerjilerini,
- Yakalanma tesir kesiti,

- Kusur durum yoğunlukları,

gibi parametreler elde edilebilmektedir. DLTS analizi, eklem bölgesine uygulanan gerilim atması sonucu elde edilen kapasitans değişiminden derin tuzak seviyelerinin yayımlanma oranları çıkartılarak yapılmaktadır. Normalize edilen DLTS sinyali, uygulanan gerilim atmasının sonlandırılmasından ($t = 0$) sonra, t_1 ve t_2 zamanlarında ölçülen kapasitans büyüklüklerinin farkı olarak tanımlanmaktadır ($t_1 < t_2$). Böylelikle DLTS sinyali;

$$S(T) = \frac{C(t_1) - C(t_2)}{\Delta C(0)} \quad (5.31)$$



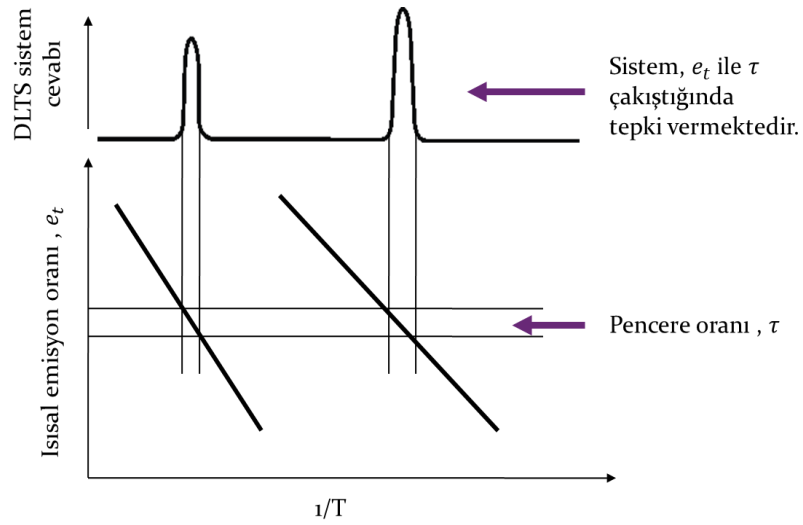
Şekil 5.8. Seçilen t_1 ve t_2 zaman aralıklarında (tek bir pencere oranı için) ölçülen kapasitans geçişinin (soldaki grafik) ve DLTS sinyalinin seçilen tek bir pencere oranı için sıcaklığa göre değişimi

olur (Şekil 5.8.). Burada $\Delta C(0)$ maksimum kapasitans değişimini ifade eder (Lang, 1974) ve $S(T)$ eğrisi ise DLTS spektrumu olarak tanımlanır. Yayımlanma oranı sıcaklığın bir fonksiyonu olduğu için, DLTS sinyali çok yavaş (düşük sıcaklıklarda)

ve çok hızlı (yüksek sıcaklıklarda) değişimlerde görülmemektedir. Dolayısıyla $S(T) = 0$ olmaktadır. Ara sıcaklık değerlerinde, DLTS sinyalinin zaman sabiti $\tau_{n,p}$, pencere oranı (τ) ile eşit olduğunda bir ekstramum oluşmaktadır (Şekil 5.9.). Bu ekstramum, azınlık taşıyıcı tuzakları için maksimum (pozitif), çoğunluk yük taşıyıcı tuzakları için minimum (negatif) pik biçimindedir. Burada pencere oranı τ ,

$$\tau = \frac{t_1 - t_2}{\ln(t_1/t_2)} \quad (5.32)$$

ile verilmektedir.



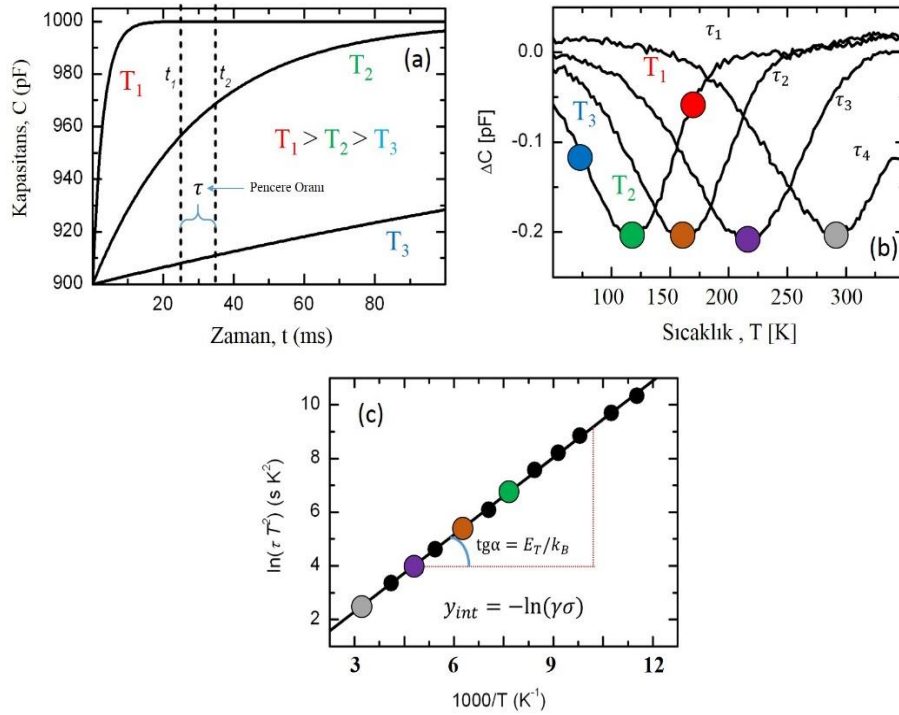
Şekil 5.9. DLTS sisteminde, tuzakların yayımlanma oranı ile seçilen pencere oranıyla çakışmasının şematik gösterimi

Materyal içinde bulunan derin seviye tuzakların aktivasyon enerjileri ve yakalanma tesir kesitleri Arrhenius eğrisinin eğiminden ve y eksenini kestiği noktadan hesaplanabilir. Şekil 5.10a'da farklı sıcaklıklarda alınan kapasitansın zamana göre değişimi görülmektedir. Tek bir pencere oranı için farklı sıcaklıklarda kapasitans değişimi için; yüksek sıcaklıklarda (T_1) ve düşük sıcaklıklarda (T_3), $\Delta C(t)$ değeri sifıra yakinken ara sıcaklık (T_2) değerinde sıfırdan farklı olduğu görülmektedir. DLTS sinyalinde, pencere oranı (window rate) ile yayımlanma oranı birbiri ile çakıştığında bir tepe noktası görülmektedir. Şekil 5.10b'de ise farklı pencere oranlarında kapasitans değişiminden elde edilen DLTS spektrumu görülmektedir. Her bir tepe noktasına karşılık gelen sıcaklık değerleri kaydedilmektedir. Kaydedilen sıcaklık

değerleri ve seçilen pencere oranları ile Arrhenius grafiği çizilir (Şekil 5.10c). Karakteristiğin x eksenini sıcaklığın tersi $\{T_1^{-1}, T_2^{-1}, \dots, T_n^{-1}\}$, y eksenini ise pencere oranı $\{\tau_1^{-1}, \tau_2^{-1}, \dots, \tau_n^{-1}\}$ veya yayımlanma oranı $\{e_{t_1}, e_{t_2}, \dots, e_{t_n}\}$ seçilerek çizilmektedir. T_i sıcaklığı, DLTS spektrumundan gözlemlenen tepe noktasına karşılık gelen sıcaklık değeridir. Tuzakların yayımlanma oranı;

$$\tau^{-1} = e_T = N_V v_{th} \sigma \exp\left(\frac{E_T}{k_B T}\right) = \xi_0 T^2 \exp\left(\frac{E_T}{k_B T}\right) \quad (5.33)$$

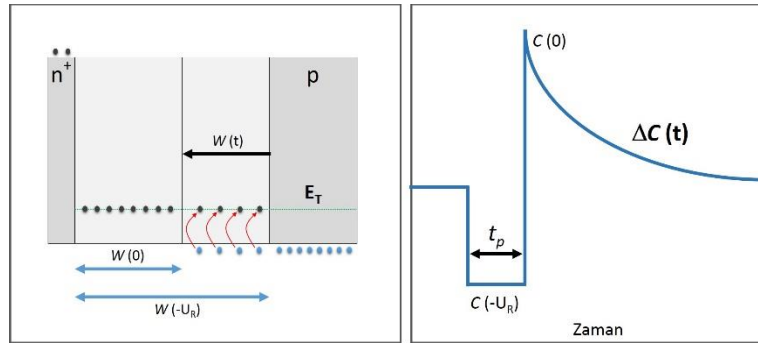
şeklinde verilmektedir. Denklem 5.33. kullanılarak çizilen Arrhenius eğrisinin $(\ln(\tau \times T^2) - 1000/T)$ veya $(\ln(e_t \times T^{-2}) - 1000/T)$ eğiminden tuzak seviyelerin aktivasyon enerjileri hesaplanabilmektedir. Grafiğin y eksenini kestiği nokta yardımı ile tuzakların yakalanma tesir kesit oranları türetilebilir. Tuzak konsantrasyonu (N_T) ise denklem 5.14. kullanarak türetilebilmektedir (Heath ve Zabierowski, 2011).



Şekil 5.10. a) Kapasitans geçişinin $C(t)$ üç farklı sıcaklık değeri için değişimi ($T_1 > T_2 > T_3$), b) Farklı pencere oranı değerlerindeki DLTS sinyalinin $S(T)$ değişimi c) Her bir tepe noktasına karşılık gelen sıcaklık değeri ve pencere oranı kullanılarak çizilen Arrhenius eğrisi

5.1.4.3. Ters besleme DLTS (RDLTS) metodu

Ters Besleme DLTS (RDLTS) metodu, DLTS metodunun bir modifikasyonu olup standart DLTS metodunda olduğu gibi eklem sabit bir U_R gerilimi altında tutulmaktadır. Standart DLTS metodunda uygulanan gerilim atması pozitif yöndedir. RDLTS metodunda ise ilk durumda uygulanan U_R sabit geriliminin üzerine ek bir negatif gerilim atması uygulanmaktadır. Standart DLTS metodunda uygulanan pozitif gerilim atması ile gövde bölgenin yük taşıyıcılar ile işgal edilme işlemi temel alınmaktadır. Bu yöntemde gövde bölgede bulunan tuzak seviyelerinin dolumu sırasında sıcaklık bağımlı tarama ile tuzaklanan taşıyıcıların yayımlanmasından kaynaklanan kapasitans değişimleri analiz edilmektedir. RDLTS metodunda ise eklem uçlarına uygulanan negatif gerilim atması ile eklem arayüzünde tuzaklanan taşıyıcıların yakalanmasından kaynaklanan kapasitans değişimleri analiz edilmektedir (Li ve Wang, 1985). Yakalanma işlemi Fermi enerjisi seviyesinde en etkin mekanizma olduğu için bu seviyede yayımlanma oranı hemen hemen yakalanma oranına eşittir. Li ve Wang uygun denge koşulları altında kapasitans değişiminin eksponansiyel (üstel) olduğunu göstermişlerdir. Bu yüzden yakalanma işleminden elde edilen sinyalin analizi, yayımlanma işleminin analizine benzer biçimde yapılabilir (Li ve Wang, 1983).



Şekil 5.11. RDLTS metodunda çoğunluk yük taşıyıcılarının yayımlanmasından kaynaklanan kapasitans değişiminin şematik gösterimi

RDLTS metodu çoğunluk yük taşıyıcıları tuzakları için ele alındığında, denge anında ekleme herhangi bir gerilim uygulanmadığı durumda tükenmiş bölge genişliği W_o 'dır. Ekleme ters besleme gerilimi uygulandığında ($t = -t_p$), tükenmiş bölge genişliği, $W_r = W(-U_R)$ değerine artmaktadır. W_o ve W_r genişliği arasında tuzak

seviyelerinde bulunan boşlukların yayımlanma işlemi gerçekleşmektedir (Şekil 5.11). Denklem 5.21.'de verilen tanıma göre, uygulanan gerilim atması süresince (t_p), işgal edilen tuzak seviyelerden boşalan yük taşıyıcıların sayısı;

$$N_A^0(0) = \frac{pc_p}{e_p + pc_p} N_A e^{-e_p t_p} \quad (5.34)$$

yardımıyla bulunabilir. Gerilim atması sonlandırıldığında, yük taşıyıcıların yakalanma işlemi gözlemlenmektedir. Yakalanma işlemi gerçekleştiği zaman ($t > 0$ için) boş durumların konsantrasyonu, azınlık taşıyıcıların bantlara göre değişimi ihmal edilerek denklem 5.16.'ya göre aşağıdaki formda tanımlanabilmektedir.

$$N_A^0(t, x) = \frac{pc_p}{e_p + pc_p} N_A - \frac{pc_p}{e_p + pc_p} N_A (1 - e^{-e_p t_p}) e^{-t/\tau(x)} \quad (5.35)$$

Burada $\tau^{-1}(x) = p(x)c_p + e_p$ 'dir. Zaman sabiti değerinin eklem arayüzüne göre konuma bağlı olduğu açıkça görülmektedir. Böylelikle kapasitans değişimi, denklem 5.13. kullanılarak ve konumsal homojensizlik (spatial inhomogeneity) dikkate alınarak:

$$\frac{\Delta C(t)}{C} = \int_0^1 dx \frac{pc_p}{e_p + pc_p} N_A (1 - e^{-e_p t_p}) e^{-t/\tau(x)} \frac{x}{N} \quad (5.36)$$

şeklinde yazılabilir. Bu metot hakkında daha detaylı bilgilere verilen referanslardan ulaşılabilmektedir (Li ve Wang, 1983; Igalson vd., 2000).

5.1.5. Uzak yük dağılım profili metotları

Bu bölümde, bu tez çalışmasında uygulanan ve yarıilekten materyal içindeki uzak yük dağılımı profilini belirlemek için literatürde yaygın bir biçimde kullanılan; Kapasitans-Gerilim Profili (*Capacitance-Voltage Profiling - CV*) yöntemi tartışılmıştır.

5.1.5.1. Kapasitans-Gerilim (CV) profili

Kusur mekanizmalarını ortaya çıkarabilmek ve anlayabilmek için en önemli ölçüm tekniklerinden birisi de Kapasitans–Gerilim (CV) ölçüm metodudur. CV metodu yardımıyla:

- Tuzak yoğunluklarının eklem kıyısındaki ve enerji uzayındaki dağılımı,
- Kusur durum yoğunlukları,

belirlenebilmektedir. Bir pn eklem kapasitansı, geleneksel olarak boşaltılmış bölge yaklaşımı kullanılarak analiz edilmektedir. Bu yaklaşım derin tuzak durumlarının yoğun olarak bulunduğu ince film yarıiletkenler için çok doğru olmasa da admittans spektroskopisi için uygun bir başlangıç noktası oluşturur. Boşaltılmış bölge yaklaşımı; bu bölgenin sınırlarının büyük bir keskinlikle belirli olduğunu, bu sınırlarda yük değişiminin keskin olduğunu ve bölgenin serbest yük taşıyıcılarından arındırıldığını varsaymaktadır. Bu yaklaşımda boşaltılmış bölgenin genişliği uygulanan gerilim ile değişmekte, fakat yük yoğunluğu $\rho(x)$ sabit kalmaktadır. Burada x film derinliğini (tükenmiş (uzay yük) bölge içinde nerede olduğunu) göstermekte ve $x = 0$ değeri CIGSe/CdS eklem arayüzeyin konumuna karşılık gelmektedir. Serbest taşıyıcıların gevşeme süresi, ekleme uygulanan alternatif gerilimin frekansına göre küçük olduğu süre zarfında eklem kapasitansı boşaltılmış bölge kıyılarından kaynaklanmakta ve W , boşaltılmış bölge kalınlığı olmak üzere $C = \epsilon \epsilon_0 A/W$ ifadesi ile tanımlanabilmektedir. Burada A , aygıtın etkin alanı ve ϵ , yarıiletkenin dielektrik sabitidir. Keskin yük değişimine sahip tek taraflı veya Schottky eklem için boşaltılmış bölgenin genişliği;

$$W = \sqrt{\frac{2\epsilon\epsilon_0 (V_{bi} - V_{dc})}{eN_b}} \quad (5.37)$$

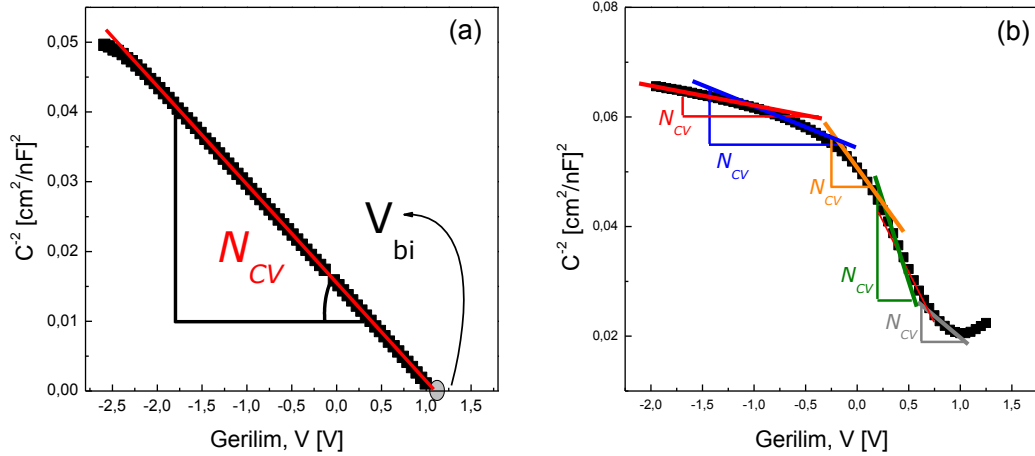
şeklindedir. Burada N_b eklemdeki az katkılı tarafın katkı yoğunluğunu, V_{dc} ekleme uygulanan dc gerilimi göstermektedir. Buradan kapasitans,

$$C^{-2} = \frac{2(V_{bi} - V_{dc})}{\epsilon\epsilon_0 A^2 e N_b} \quad (5.38)$$

olur. Eklem içinde homojen bir taşıyıcı konsantrasyonu var ise çizilen Mott – Schottky ($C^{-2} - V_{dc}$ grafiği) eğrisinin gerilim eksenini kestiği nokta eklem engel yüksekliğini (V_{bi}) vermektedir (Şekil 5.12a). Elde edilen grafiğin eğiminden ise yük yoğunluğu (N_{CV}) hesaplanabilir. N_{CV} , ideal durum altında N_b ile eşdeğerdir (Heath, 2004).

$$N_{CV}(x) = - \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 A^2} \left[\frac{d(C^{-2})}{dV_{dc}} \right]^{-1} = - \frac{C^3}{\epsilon\epsilon_0 A^2} \left(\frac{dC}{dV_{dc}} \right)^{-1} \quad (5.39)$$

Boşaltılmış bölge yaklaşımına göre, eklem içinde konumsal olarak homojen olmayan bir taşıyıcı konsantrasyonu var ise Mott-Schottky çiziminden de görüldüğü gibi konuma bağlı olarak yerel yük yoğunluğu $N_{CV}(x)$ değerleri bulunabilmektedir (Şekil 5.12b ve Denklem 5.39.). Bu duruma literatürde *Kapasitans-Gerilim Profili* adı verilmektedir. Burada konum $x = \epsilon\epsilon_0 A/C$ ifadesiyle paralel plakalı kapasitör (düzlem kapasitör) modeli ele alınarak hesaplanmaktadır.



Şekil 5.12. Taşıyıcı konsantrasyonu a) homojen olan b) homojen olmayan bir eklem yapısı için Mott-Schottky değişimi

CIGSe güneş pili gibi karmaşık yapıya sahip aygıtta pencere, tampon ve soğurucu tabaka, arka kontak ve ön kontak olarak kullanılan materyallerin sahip oldukları

farklı dielektrik sabitlerinden ve aygıt içinde var olan taşıyıcı konsantrasyonunun zamana ve eklem bölgesinden uzaklığa bağlılığından dolayı elde edilen kapasitans teriminin yorumu oldukça zor ve karmaşıktır. Bu karmaşıklığın üstesinden gelinmesi için düzlem kapasitör modeli, bölüm 5.1.2. ve yukarıda bahsedilen varsayımlar ele alınarak ve de aygıt yapımında kullanılan materyallerin (SLG/Mo/p-CIGSe/n-CdS/i-ZnO/Al:ZnO/Ni-Al) dielektrik sabitleri birbirine yaklaşık olarak eşit kabul edilerek kusur spektroskopisi yöntemlerinden elde edilen sonuçlar yorumlanmış ve tartışılmıştır. Yüksek frekans bölgesinde bu model geçerli olmasına karşın düşük frekans bölgesinde bu yaklaşım bu tür kusur spektroskopi bulgularını yorumlama da yetersiz olabilmekte fakat daha basit, efektif ve kolay hale getirmektedir. Bu yaklaşımın yetersiz olması, dielektrik sabitinin ($\epsilon(\omega)$) frekans bağımlı ve kompleks fonksiyona sahip olmasından kaynaklanmaktadır. İlektren ortam içinde yapılan bu tür işlemlerde dielektrik sabiti yerine dielektrik fonksiyonunun kullanılması önerilmektedir. Burada dielektrik fonksiyonu, $\epsilon(\omega) = \epsilon + i\sigma/\omega$ şeklinde tanımlanabilmektedir [Birgi, 2012]. Verilen denklemden de görülebildiği gibi dielektrik fonksiyonu, frekansa ve iletkenliğe bağlı değişim göstermektedir. İletkenlik ifadesi ise sıcaklığın bir fonksiyonudur ($\sigma(T)$). Dolayısıyla dielektrik fonksiyonu $\epsilon(T, \omega)$, hem sıcaklığa hemde uygulanan ac frekansa bağlı değişim göstermektedir. Dielektrik fonksiyonun yanı sıra engel potansiyeli $V_{bi}(T, \omega)$ terimide hem sıcaklığın hemde uygulanan ac frekansın bir fonksiyonudur.

5.1.5.2. Derin tuzak durumlarının CV profili üzerine etkisi

CV profili sonuçlarının iyi bir biçimde yorumlanabilmesi, incelenen aygıttaki kusur mekanizmaların belirlenmesine öncülük etmektedir. Literatürde Kimerling modeli olarak bilinen yaklaşım, ele alınan bir CV profilinin yorumlanabilmesine ve bundan dolayı da pn eklem gibi aygıtların tükenmiş bölge içindeki derin tuzakların (seviyelerinin) elektriksel olarak davranışlarını anlamaya katkı sağlamaktadır (Kimerling, 1974). Kimerling modeline göre tükenmiş bölge iki farklı bölgeden oluşmaktadır;

- Uzay-yük bölgesi: Serbest yük taşıyıcılardan tamamen yoksun,
- Geçiş bölgesi: Serbest yük taşıyıcılardan kısmen yoksun.

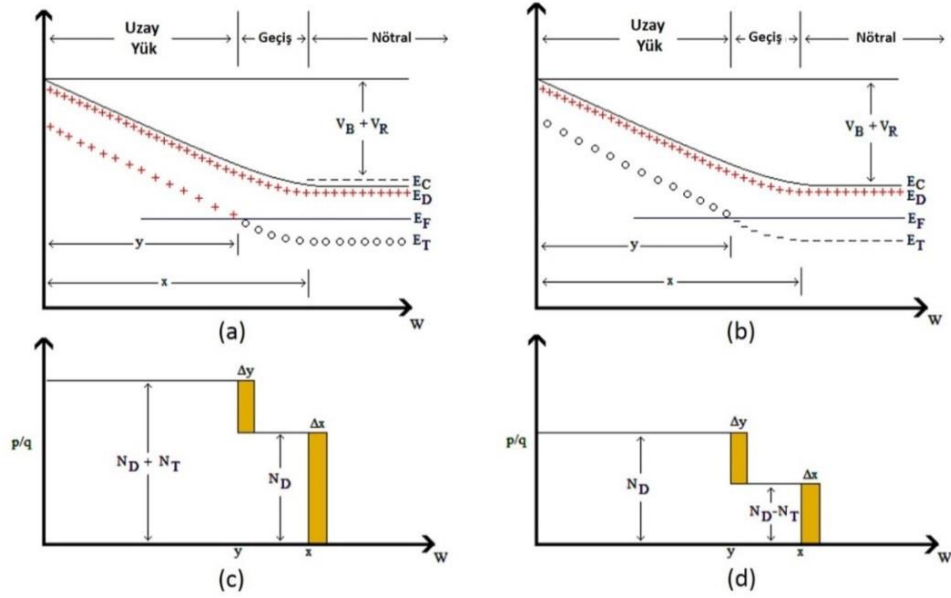
Kimerling, yaptığı çalışmada konumsal dağılımları homojen olan hem verici hem de alıcı tuzak seviyeleri için serbest taşıyıcı profil ölçümlerinin eklem yapısına olan etkilerini detaylı bir biçimde açıklamaya çalışmıştır.

Derin tuzaklar, n-tip materyal için Fermi enerji seviyesinin altında, p-tip materyal için ise Fermi enerji seviyesinin üstünde kalan durumlar olarak tanımlanmaktadır. Bu tuzaklar genellikle CV ölçüm tekniği kullanılarak belirlenen serbest taşıyıcı konsantrasyonunun tükenmiş bölgenin kalınlığı ile olan değişimi yardımıyla gözlemlenebilmektedir. Bu durum bir örnek üzerinde tartışılabilir;

p^+n eklem türü bir aygıt, ters besleme gerilimi altında bırakıldığında tükenmiş bölge az katkılanmış n-tip materyale doğru genişlemektedir. Sırasıyla Şekil 5.13a ve 5.13b'de V_R ters besleme gerilimi altındaki bir p^+n eklem aygıtta derin verici ve alıcı seviyelerin ele alındığı durum için enerji bant diyagramı gösterilmektedir. Burada V_B ; eklem bariyer yüksekliği, V_R ; uygulanan ters besleme gerilimi, E_C ; iletkenlik bant sınırı, E_D ; sığ donör tuzakların seviyesi, E_F ; Fermi enerji seviyesi, E_T ; tuzak enerji seviyesi, y ; Fermi enerjisi E_F ile tuzak enerji seviyesi E_T 'nin kesiştiği nokta ve x ; tükenmiş bölge sınırıdır. Yapılan hesaplamalarda sınır koşulları $V(0) = 0$ ve $V(x) = V_B + V_R$ olmakta ve $e_n \gg e_p$ seçilmiştir. Derin tuzaklar içeren yapının özgün özelliği, denge durum tuzak doluluğunun hesaplanmasında aktif olan yeniden birleşme-yok olma işleminin içinde gerçekleştiği $(x-y)$ bölgesini içermesidir. Bu bölge geçiş bölgesi olarak tanımlanmaktadır. Tükenmiş bölgenin geri kalan kısmı ise $(0 < W < y)$ serbest taşıyıcılardan tamamen arındırılmıştır. Bu bölgedeki tuzakların işgali sadece yayımlanma aracılığıyla kontrol edilmektedir. Bu iki bölgenin varlığı tükenmiş bölge içinde homojen olmayan yük dağılımına neden olmaktadır. Ele alınan p^+n tipi eklem için bu homojen olmayan yük dağılımları Şekil 5.13(c) ve 5.13(d)'de basamak fonksiyonları biçiminde gösterilmiştir.

Ters besleme gerilimi altında p^+n eklem, Şekil 5.14.'de gösterildiği gibi paralel plakalı bir kapasitör olarak ele alınabilmektedir. Nötral n-tip bölge serbest yük konsantrasyonu, serbest yük yoğunluğu $(n(x))$ tarafından tamamen nötrale olmuş $qN(x)$ adet sabit yük içermektedir. p^+n eklemine ters bir besleme gerilimi (ΔV) artışı sonucunda, plakalar arası Δx kadar artmakta ve $qN(x)\Delta x$ kadarlık yük yoğunluğu

ortaya çıkartılmış olmaktadır. Gauss yasası kullanılarak bu durum denklem 5.40'da gösterildiği gibi formülüne edilebilmektedir.



Şekil 5.13. Tek bir tuzak seviyesine sahip geri besleme altındaki p^+n eklem yapısının (a) vericiler ve (b) alıcılar için derin tuzakların şematik enerji bant diyagramı, (c) vericiler ve (d) alıcılar için yük dağılımının basamak fonksiyonu biçiminde gösterimi

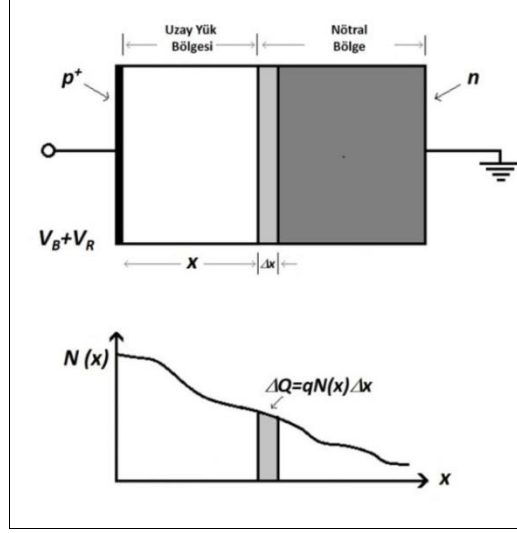
$$\Delta E = \Delta V/x = (q/\epsilon) N(x)\Delta x \quad (5.40)$$

Kapasitans, normal olarak küçük osilasyon geriliminin (ΔV_{osc}) üzerine sabit bir ac gerilim (V_{ac}) eklenmesiyle ölçülmektedir. Derin tuzak seviyeleri mevcutken, uygulanan osilasyon gerilimi, x ve y deki bütün yükleri uyaramamaktadır. Böyle bir durumda uygulanan osilasyon gerilimi sonucunda, x'te serbest taşıyıcılar süpürülmekte, y'de ise elektronlar tuzak enerji seviyesi E_T 'den iletkenlik bandına yayımlandıktan sonra o bölgeden süpürülmektedir.

Eğer uygulanan ac sinyal gerilimi yavaş ise, y'deki tuzaklar N_T , yayımlama ve yakalanma işlemleri ile voltaj (gerilim) değişimini izleyebilmektedir. Örneğin Şekil 5.13b'de gösterilen alıcılar için, hem x'teki ($N_D - N_T$) hem de y'deki (N_T) yük yoğunlukları katkı sağlayacaklarından, ölçülen kapasitans değeri aslında N_D 'ye bağlı olmaktadır. Bu durum aşağıdaki biçimde tanımlanmaktadır.

$$e_n > \omega(\Delta V_{osc}) \quad (5.41)$$

Burada $\omega(\Delta V_{osc})$, değişen ac sinyalin frekansıdır. e_n 'ye kıyasla daha yüksek frekanslarda ($\omega(\Delta V_{osc}) > e_n$) sadece x 'teki tuzaklanmış yükler uygulanan frekansa cevap verebilmektedir. Böylelikle kapasitans ifadesi, $N_D - N_T'$ ye bağlı olmaktadır.



Şekil 5.14. p^+n türü eklem için ters besleme altında paralel plakalı kapasitans modeli

Ölçümlerde ΔC ve ΔV değerleri aslında her bir noktadaki kapasitansa karşılık ölçülen V_o gerilim ile elde edilmektedir. Eklem yapısı uygulanan gerilimle birlikte aynı zamanda küçük (ΔV_{osc}) gerilimine de tepki vermektedir. Tüm ölçüm sistemlerinde uygulanan frekansın değişim aralığı aşağıdaki gibi seçilmektedir.

$$dc \leq \omega(\Delta V_o) \leq \omega(\Delta V_{osc}) \quad (5.42)$$

Zamanla değişen bu iki gerilim, üç farklı frekans durumuna sebep olmaktadır. Bunlardan en yaygın olanı;

$$\omega(\Delta V_{osc}) > e_n > \omega(\Delta V_o) ; \quad (5.43)$$

şeklindedir. Bu durum, hem alıcı hem de verici tuzaklar için detaylı bir biçimde ele alınmıştır. Denklem 5.43.'de verilen durum için, kapasitans ölçümünde kullanılan osilasyon gerilimi, tuzak boşaltma zamanı ile hızlı bir şekilde karşılaştırılmaktadır.

Böylece sadece x'teki yükler kapasitansa katkı sağlamaktadır. Kapasitans ifadesi ise birim alan başına $C = \epsilon/x$ ile tanımlanmaktadır. Burada tükenmiş bölge kalınlığı x alınmıştır.

Denklem 5.40.'ın integrali alındığında, potansiyel fark aşağıdaki gibi yazılabilmektedir. Burada $E_F - E_T$, geçiş bölgesinin kalınlığı $(x - y)$ ile ilintilidir.

$$(x - y) = [2\epsilon (E_F - E_T) / qN(x)]^{1/2} \quad (5.44)$$

5.1.5.3. Derin verici seviyeler için CV profilleri

Şekil 5.13c'de gösterilen basamak fonksiyonu baz alınarak;

$$\Delta Q = \Delta Q (y) + \Delta Q (x) \quad (5.45)$$

$$= qN_T(y) \Delta y + qN_D(x) \Delta x$$

ve

$$\Delta V_o = \Delta Q / C = W \Delta Q / \epsilon \quad (5.46)$$

$$= (q / \epsilon) [N_T(y) y \Delta y + N_D(x) x \Delta x]$$

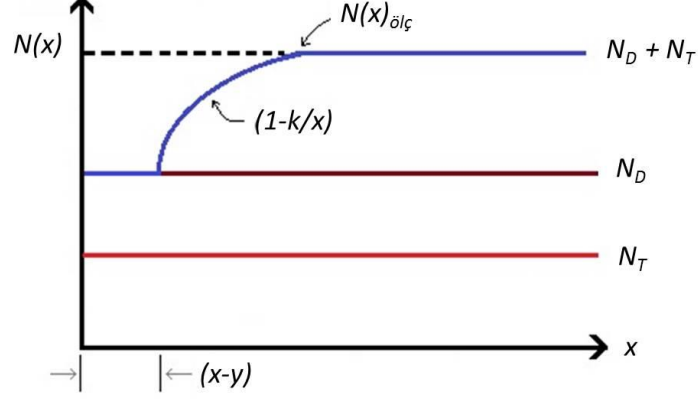
şeklinde türetilmektedir. Böylelikle $N(x)_{ölçülen}$, x noktasındaki bütün yükler kapsamadığı varsayımı altında denklem 5.40.'a göre belirlenebilmektedir. Böylece;

$$N(x)_{ölçülen} = N_T(y) \frac{y \Delta y}{x \Delta x} + N_D(x) \quad (5.47)$$

biçiminde olmaktadır. Çünkü derin vericiler geçiş bölgesinde, yüklerle herhangi bir katkı sağlamamakta ve $(x - y)$ sadece $N_D(x)$ 'in fonksiyonu olmaktadır. Böylece

homojen olarak katkılanan N_D için, $(x - y)$ sabit olmakta ve böylelikle $\Delta x = \Delta y$ eşit olmaktadır. Bu durumda denklem 5.47. aşağıdaki forma dönüşmektedir.

$$N(x)_{\text{ölçülen}} = N_T(y)[1 - (k / x)] + N_D(x) \quad (5.48)$$



Şekil 5.15. Derin verici tuzak dağılımları homojen olan bir aygıt için hesaplanan CV profili

Burada $k = (x - y)$ 'dir. Şekil 5.15., tuzak dağılımları homojen bir katkılama durumları için ölçülen CV profillerin sonucunu göstermektedir. Homojen dağılımlı derin tuzaklar için tükenmiş bölgenin büyük bir bölümünü kapsayan geçiş bölgesinde olan küçük x değerlerinde, $N(x)_{\text{ölçülen}} \approx N_D$ olmaktadır. Büyük x değerlerinde $(x - y) \ll x$ ise $N(x)_{\text{ölçülen}} \rightarrow N_D + N_T$ olmaktadır.

5.1.5.4. Derin alıcı seviyeler için CV profilleri

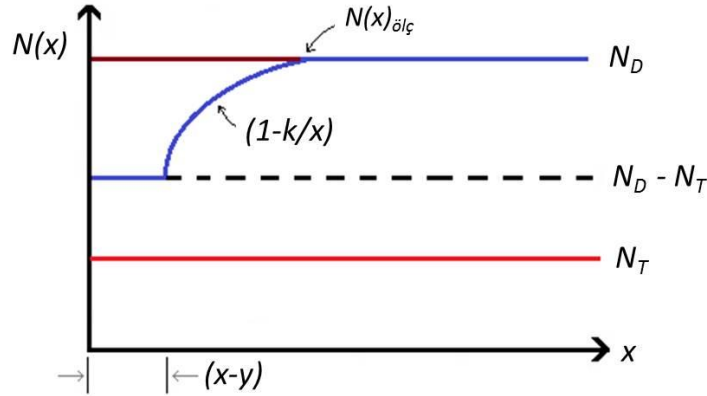
Şekil 5.13d'de gösterilen basamak fonksiyonu baz alınarak, denklem 5.47. derin alıcı tuzakları için yeniden yazıldığında,

$$N(x)_{\text{ölçülen}} = N_T(y) \frac{y \Delta y}{x \Delta x} + N_D(x) - N_T(x) \quad (5.49)$$

formuna dönüşmektedir. Homojen dağılımlı derin alıcı tuzakları için $N(x) = N_D(x) - N_T(x)$ ifadesi sabittir. Böylece denklem 5.44. tarafından görüldüğü gibi

$(x - y)$ sabit olmaktadır. Buradan $\Delta x = \Delta y$ eşit olmaktadır. Denklem 5.49. aşağıdaki forma indirgenebilmektedir.

$$N(x)_{\text{ölçülen}} = N_D(x) - N_T(x)(k/x) \quad (5.50)$$



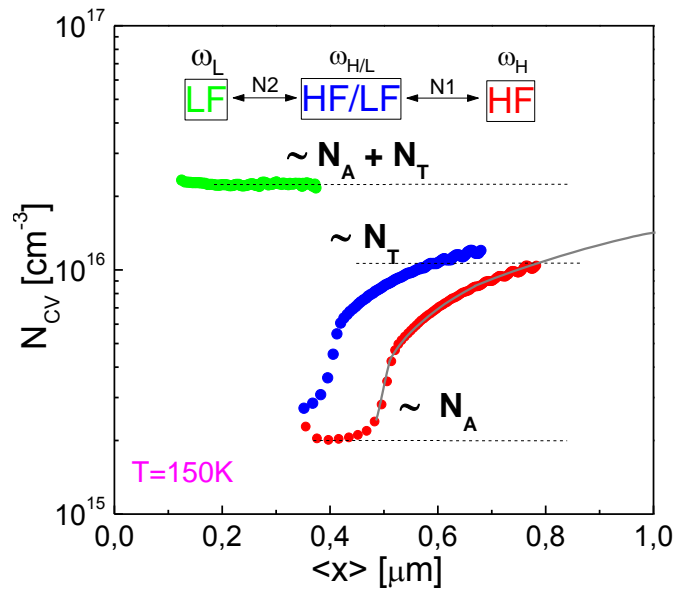
Şekil 5.16. Derin alıcı tuzak dağılımları homojen olan bir aygıt için hesaplanan CV profili

Şekil 5.16. tuzak dağılımları homojen bir katkılama durumları için ölçülen CV profillerin sonucunu göstermektedir. Bu durumda da CV profilin davranışı derin verici tuzaklarda olduğu gibi aynı davranışı göstermektedir.

Tuzak seviyelerinde bulunan yük durumları, ac osilasyon gerilimine tepki vermese bile uygulanan dc gerilime göre tepki vererek değişebilmektedir. Bu durum sonucunda CV profilinde değişiklikler oluşabilmektedir. n^+p eklem yapısına sahip homojen dağılımlı iki alıcı seviyesi göz önüne alınarak SCAPS1D simülasyon programı ile yapılan bir çalışma sonucunda ortaya çıkan CV profili ($N_C(x)$ değişimi) şekil 5.17.'de görülmektedir (Cwil vd., 2008; Heath ve Zabierowski, 2011). Burada kırmızı ile gösterilen eğri yüksek frekanslarda, mavi ile gösterilen eğri ara frekanslarda, yeşil ile gösterilen eğri düşük frekanslarda alınan CV profilidir. Gri ile gösterilen eğride denklem 5.48.'de N_D yerine N_A yazılarak hesaplanan teoriksel fiti göstermektedir. Yapılan teoriksel fit sonucundan elde edilen y değeri 0.45 olarak bulunmuştur.

Grafikte görülen $e_{n,p} > \omega_L$ ve $e_{n,p} < \omega_H$ sırasıyla seçilen iki frekans değerini göstermektedir. Bu simülasyonda derin tuzak durumları dc gerilimle denge

durumunda varsayılmıştır. Düşük frekanslarda (ω_L), $N_{CV} = N_A + N_T$ olarak ölçülmüştür. Yüksek frekanslarda (ω_H), N_{CV} ; uygulanan dc gerilimin (V_{dc}) bir fonksiyonu ($N_A \leq N_{CV} \leq N_A + N_T$) olarak değiştiği açıkça görülmektedir. Bu durumun nedeni, derin tuzak durumlarında tuzaklanan yüklerin dc voltaj tarama sırasında uygulanan dc gerilimi takip etmesi ve kapasitansı etkilemesinden kaynaklanmaktadır. Böyle bir durumda CV ölçümü tarafından verilen yük dağılımı ifadesi denklem 5.48 formundadır. Görüldüğü gibi derin tuzak durumları belirgin (aktif) iken CV ölçümü, ne N_A ve N_T yoğunluklarını açıkça verebilmekte ne de onların homojenliliğini gösterebilmektedir.



Şekil 5.17. SCAPS1D simülasyon programı ile kullanılarak yapılan farklı frekanslarda alınan CV profil eğrileri

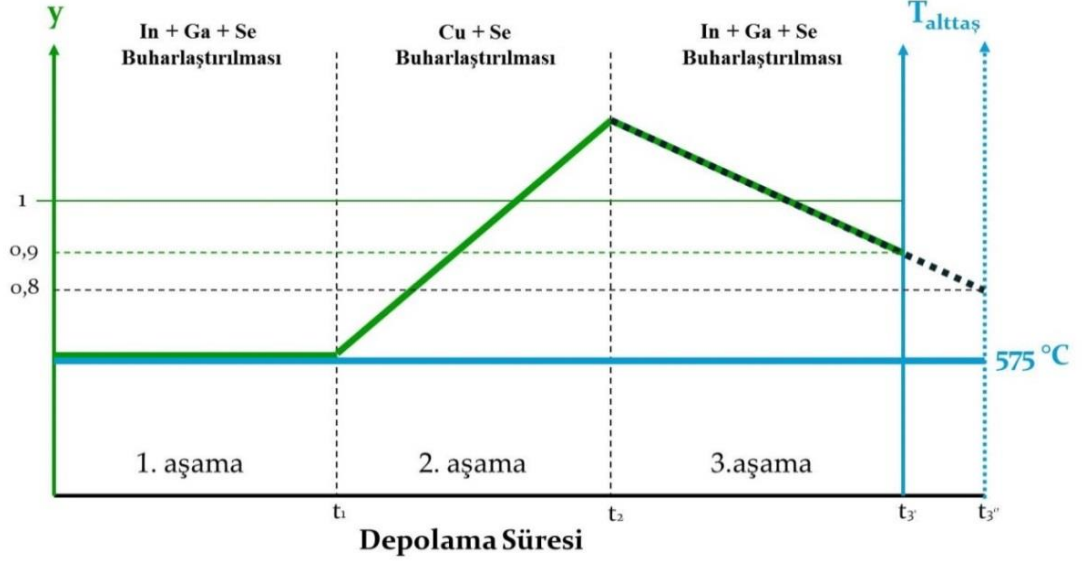
5.2. İncelenen CIGSe Güneş Pilleri

Bu tez çalışmasında CIGSe tabanlı ince film güneş pilinin bazı elektriksel özellikleri incelenmiştir. İncelenen CIGSe tabanlı örnekler Nantes Üniversitesi (Fransa), Matériaux Jean Rouxel Enstitüsü öğretim üyesi Dr. Nicolas Barreau ve araştırma grubu tarafından üretilmiştir. Üzerinde deneysel çalışmalar yapılan örnek grubu Set 1 olarak adlandırılmış ve bu grubun üretim koşulları ve temel aygıt çalışma performans parametreleri hakkında genel bilgiler bölüm 5.2.1.'de verilmiştir.

5.2.1. Set 1 örnek grubu

Set 1 örnek grubunda, taban malzeme olarak soda içeren cam (soda lime glass – SLG) kullanılmıştır. Cam alt tabaka üzerine molibden (Mo), arka kontak olarak püskürtme yöntemiyle büyütülmüştür. Mo üzerine $CuIn_xGa_{1-x}Se_2$ soğurucu tabakası, 3 aşamalı buharlaştırma tekniği ile büyütülmüştür. Bütün büyütme işlemi sırasında alttaş (SLG/Mo) sıcaklığı 575 °C’de sabit tutulmuştur. 3 aşamalı buharlaştırma tekniği kullanılmasının en önemli sebebi üretilen CIGSe tabanlı güneş pillerinde en yüksek verimlilik değerlerine bu yöntemle ulaşılmasından kaynaklanmaktadır (Repins vd., 2008; Chirilă vd., 2013; Powalla vd., 2013; Jackson vd., 2014). 3 aşamalı büyütme tekniğinde ilk olarak (1. aşama) 20 dakika (t_1) boyunca $(In,Ga)_xSe$ tabakası büyütülmektedir. İkinci aşamada ise yaklaşık olarak 10 dakika (t_2) boyunca Cu ve Se, ilk aşamada büyütülen $(In,Ga)_xSe$ üzerine buharlaştırılmaktadır. Bu süreç filmin ortalama bileşik miktarı $(Cu/(In+Ga))$ stokiyometrik oranı 1’den büyük oluncaya dek sürmektedir. Son olarak 3. aşamada ise In, Ga ve Se elementleri buharlaştırılarak $(Cu/(In+Ga))$ stokiyometrik oranının 1’den küçük olması sağlanmaktadır. 3. aşamada geçen süre (t_3) $(Cu/(In+Ga))$ oranının istenilen değere gelene kadar geçmesiyle belirlenmektedir. Bu fiziksel süreç şematik olarak Şekil 5.18.’de gösterilmektedir. $(Cu/(In+Ga))$ stokiyometrik oranının 1’den yüksek olduğu 2. aşamada CIGSe tabaka Cu_R olarak büyütülmüştür. 1. ve 3. aşamada ise $(Cu/(In+Ga))$ stokiyometrik oranı 1’den küçük olduğundan CIGSe tabaka Cu_P olarak büyütülmüştür. Büyütme sırasında $Cu_P/Cu_R/Cu_P$ geçişleri son-nokta belirleme (End-Point Detection – EPD) yöntemiyle izlenmiştir. Cu_P ve Cu_R arasındaki tek fark 3. aşamada olmaktadır. Cu_P örneklerin depolama süresi, Cu_R örneklerinkinden daha fazladır. İndiyum, galyum ve bakır metalleri alüminyum alaşımlı porselen potalardan, selenyum ise ısıya dayanıklı bor cam potalardan buharlaştırılmıştır. Set 1 örnek grubu içerisinde incelenen bütün CIGSe güneş pillerinde tampon tabaka olarak, soğurucu tabaka üzerine kimyasal banyo depolama (CBD) yöntemi kullanılarak CdS materyali büyütülmüştür. CdS tampon tabakasının kalınlığı yaklaşık olarak 50 nm olarak ayarlanmıştır. CdS tampon tabakası üzerine püskürtme yöntemiyle çift katmanlı $i-ZnO/ZnO:Al$ pencere tabaka olarak büyütülmüştür. $i-ZnO/ZnO:Al$ pencere tabakasının kalınlığı yaklaşık olarak 350 nm

olarak ölçülmüştür. Son olarak ise tüm tabakaların üzerine ön kontak olarak 0.5 cm^2 büyüklüğünde Ni/Al gridler dizayn edilerek CIGSe tabanlı aygıt yapısı tamamlanmıştır (Barreau vd., 2009).



Şekil 5.18. İzotermal 3 aşamalı büyütme tekniğinin her bir aşamasında buharlaştırılan elementlerin şematik gösterimi

Üretim laboratuvarının verdiği değerlere göre Set 1 örnek grubunun çevirim verimlilik değerleri $\eta = \% 13 - 14$, açık devre gerilimi $V_{oc} = 400 - 600 \text{ mV}$, kısa devre akımı $J_{sc} = 28 - 35 \text{ mA/cm}^2$ ve dolun faktörü değerleri F.F. = $\% 70 - 75$ arasında değişmektedir. Çizelge 5.1.'de Set 1 örnek grubuna ait CIGSe tabanlı güneş pillerinin örnek kodları, Ga/(In+Ga) ve Cu/(In+Ga) oranları verilmiştir.

Çizelge 5.1. Set 1 örnek grubu için örnek kodları, Ga/(In+Ga) ve Cu/(In+Ga) oran değerleri

| Örnek Kodu | $x = \text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$ | $y = \text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})$ |
|------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| F112 (-) | 0.00 | 0.90 |
| F112 (+) | 0.00 | 0.75 |
| F113 (-) | 0.18 | 0.90 |
| F113 (+) | 0.18 | 0.80 |

5.3. CIGSe Aygıt Yapısında Yarı Kararlı Durum Koşullarının Belirlenmesi

CIGSe tabanlı güneş pillerinin yarı kararlı durumlarının belirlenmesi için incelenen örnek üzerine uygulanan en yaygın ölçüm teknikleri:

- Akım-Gerilim ölçüm tekniği (IV),
- Admittans Spektroskopisi (AS),
- Derin Seviye Geçiş Spektroskopisi (DLTS),
- Kapasitans-Gerilim (CV),
- Sürücü Seviye Kapasitans Profil (DLCP),
- Empedans Spektroskopisi (IS),

şeklindedir. Ayrıca yarı kararlı durumlar, Hall olayı (Meyer vd., 2002), elektrolüminesans (Igalson vd., 2009) ve EBIC (electron beam induced current) (Kniese vd., 2007) gibi ölçüm metotları yardımıyla da belirlenebilmektedir.

İncelenen materyal içinde yarı kararlı durumların varlığı, akım-gerilim ölçümlerinden elde edilen dolum faktörü (F.F.) ve açık devre gerilimi (V_{oc}) gibi fiziksel parametreleri önemli derecede etkilemektedir.

Açık devre gerilimindeki değişimin kaynağı, örneğin n^+p eklem için standart tanımlamalar kullanılarak anlaşılabilir. Dolum faktöründeki değişimin kaynağını anlayabilmek, açık devre gerilimindeki gibi çok kolay değildir. JV eğrisinin yakından incelenmesi dolum faktörünün davranışını tanımlamaya yardımcı olmaktadır. Işık altında yapılan akım-gerilim ölçümleri için üç farklı model ortaya atılmaktadır. Bunlar sırasıyla, “akım-sınırlanması (roll-over)”, “akım-çakışması (cross-over)” ve “F.F. bozunumu veya çift diyot (double diode or red-kink)” modelidir. Yüksek besleme gerilimlerde akımın artan gerilim değeri ile sabitlenmesine ve böylelikle akımın doyma haline gelmesine akım-sınırlanması (roll-over) etkisi adı verilmektedir. Bu akım-sınırlanması etkisi, genellikle bir aygıt içinde var olan bariyer/engel olarak yorumlanmaktadır. Akım-çakışması etkisi ise JV eğrisi üzerinde aydınlık altındaki JV ile karanlık altındaki JV arasındaki kesimi tanımlamaktadır. İdeal durum için bu durum beklenmemektedir. Akım-çakışması etkisi genellikle gerilim bağımlı toplama işlemi olarak atfedilmektedir. Fakat akım-

çakışması etkisi birçok nedenden dolayı gözlemlenebilmektedir. F.F. bozunum etkisi dolom faktörü değerinin mükemmel derecede bozunması (gerilemesi) anlamına gelmektedir. Bu etki de akım-çakışması etkisi gibi birçok nedenden kaynaklanabilmektedir (Burgelman vd., 2007; Scheer ve Schock, 2011; Decock, 2012).

5.3.1. Yarı kararlı durumların sınıflandırılması

Yarı kararlı geçişler ısısal olarak aktivedir. İncelenen materyalin yarı kararlılık durumunu, yüksek sıcaklıklarda (300-350 K) değiştirebilmek mümkündür. Düşük sıcaklıklarda (< 250 K) incelenen örneğin yarı kararlılık durumu değişmemektedir. Sadece bazı özel durumlarda düşük sıcaklıklarda yarı kararlı geçişlerin olduğu da bilinmektedir.

CIGSe materyali için birçok yarı kararlı durum belirlenmiştir (Scheer ve Schock, 2011). CIGSe tabanlı güneş pillerinin yarı kararlı durumları, iki farklı biçimde oluşturulabilmektedir. Bunlar;

- İncelenen materyali uzun süreli, farklı dalga boylarında ve AM1.5G (1000 W/m²) ışınım şiddeti altında ışığa maruz bırakarak veya
- İncelenen materyali uzun süreli ve sabit bir gerilim altında tutarak

karakterize edilmektedir. Ölçüm öncesinde uygulanan farklı koşullar, ölçüm sonuçlarını mükemmel derecede farklı kılmaktadır. Bu yarı kararlı durumların en yaygın olanları;

- Relaksasyon/Gevşeme (Relaxed – REL),
- Kırmızı ışık ile aydınlatma (Red Light Soaking – RLS),
- Mavi ışık ile aydınlatma (Blue Light Soaking – BLS),
- Beyaz ışık ile aydınlatma (White Light Soaking – WLS),
- Geri besleme (Reverse Bias – REV),
- Gerilim altında kırmızı ışık ile aydınlatma (Red on Bias – ROB),

şeklinindedir. Bu tez çalışmasında uygulanan yarı kararlı durumlar kısım 5.3.1.1. – 5.3.1.6. arasında ayrıntılı bir biçimde açıklanmaktadır.

5.3.1.1. Relaksasyon/Gevşeme (Relaxed – REL) durumu

Relaksasyon (REL) durumu, incelenen örneğe herhangi bir gerilim uygulanmadığı durumda ($V = 0 V$), yüksek sıcaklıklarda ($\approx 330K$) uzun sürede (>1 saat) karanlık altında muhafaza ederek elde edilmektedir. REL durumu ayrıca incelenen materyali oda sıcaklığında 1 gün boyunca karanlık altında muhafaza ederek de elde edilebilmektedir. Bu yarı kararlı durum herhangi bir yarı kararlı durum araştırmasında başlangıç noktası (taban durumu) olarak alınmaktadır. Bu yarı kararlı durumu araştırmak, düşük sıcaklıklarda bile ($< 100 K$) gerilim ile veya mavi ışık ile aydınlatmada çok kolaylıkla bozulabildiği için çok zordur. Yine bu yarı kararlı durumda güneş pili çevirim verimliliği değeri, tipik çalışma koşulu değerinden oldukça düşüktür. REL durumu düşük görünür/belirgin taşıyıcı konsantrasyonu (apparent carrier density) ($\sim 10^{15} cm^{-3}$ veya daha düşük) tarafından karakterize edilmektedir (Scheer ve Schock, 2011). Dolum faktörü değeri ise aydınlık altındaki JV eğrisinde görülen F.F. bozunum etkisinden dolayı düşük değerlerdedir (Eisgruber vd., 1998). Aydınlık altındaki akım değeri ile karanlık altındaki akım değeri arasında akım-çakışması etkisi görülmektedir. Yine bu yarı kararlı durumda düşük sıcaklıklarda akım-sınırlanması etkisi de gözlemlenebilmektedir.

5.3.1.2. Kırmızı ışık ile aydınlatma (Red Light Soaking – RLS)

Yüksek sıcaklıklarda (300 K – 330 K), herhangi bir gerilim uygulanmadığı durumda uzun süre boyunca (> 1 saat) kırmızı ışık ile AM1.5G ışınım şiddeti altında aydınlatma ile (veya gönderilen fotonun enerjisi soğurucu tabakanın yasak enerji aralığından büyük ($h\nu > E_{gCIGSe}$), tampon tabakanın yasak enerji aralığından küçük ($h\nu < E_{gCAs}$)) örneğin yarı kararlı durumu değişmektedir. Bu yarı kararlı duruma kırmızı ışık ile aydınlatma (RLS) adı verilmektedir. Bu yarı kararlı durum hem açık devre (RLSO – Red Light Soaking Open) hem de kısa devre (Red Light Soaking Short - RLSS) koşulunda oluşturulabilmektedir (Zabierowski, 2011). İncelenen örnek aynı anda ışık altında ve ters besleme gerilimi altında bırakılırsa bu tür yarı kararlı duruma gerilim altında kırmızı ışık ile aydınlatma (Red on bias – ROB) durumu adı verilmektedir. Gelecek bölümlerde bu yarı kararlı duruma tekrar değinilecektir.

Örnek üzerinde RLS yarı kararlı durumu uygulandıktan sonraki en belirgin değişimler, iletkenliğin ve kapasitansın artmasıdır. İletkenliğin artması, hem taşıyıcı konsantrasyonunun (kalıcı foto-iletkenlik durumu-PPC) hem de mobilitenin artmasının sonucudur (Meyer vd., 2002). RLS yarı kararlı durum sonucunda, görünür taşıyıcı konsantrasyonu 10^{16} cm^{-3} değerini aşmaktadır (Scheer ve Schock, 2011; Zabierowski, 2011). RLS yarı kararlı durumu örneğin dolun faktörü değerini etkilemektedir. REL yarı kararlı durum baz alındığında açık devre gerilimini arttırdığı rapor edilmektedir. RLS yarı kararlı durumu $< 250 \text{ K}$ sıcaklıklarında değişmez kalmaktadır. RLS uygulandıktan sonra incelenen örnek, 330 K 'de karanlıkta en az 1 saat süre boyunca ısıl işlem altında bırakıldıktan sonra taban durumuna (REL) geri dönmektedir.

5.3.1.3. Mavi ışık ile aydınlatma (Blue Light Soaking – BLS)

Mavi ışık ile aydınlatma yarı kararlı durumu (BLS), incelenen örneği uzun süre boyunca (> 1 saat) mavi ışık altında (veya gönderilen fotonun enerjisi tampon tabakanın yasak enerji aralığından büyük ($h\nu > E_{\text{gcas}}$) olması) AM1.5G ışınım şiddetinde aydınlatma ile yüksek sıcaklıklarda ($300 \text{ K} - 330 \text{ K}$) herhangi bir gerilim uygulanmadığı durumda bırakarak elde edilmektedir. Bu yarı kararlı durum hem açık devre (BLSO – Blue Light Soaking Open) hem de kısa devre (Blue Light Soaking Short - BLSS) koşulunda oluşturulabilmektedir. BLS yarı kararlı durumu sonucunda incelenen örneğin dolun faktörü değerinde şiddetli bir artış olduğu gözlemlenmektedir. REL veya RLS durumunda gözlemlenen F.F. bozunum etkisinin bu yarı kararlı durumda ortadan kaybolduğu rapor edilmiştir. Akım-çakışması etkisinin de zayıfladığı gözlemlenmiştir (Zabierowski vd., 2001). Yüksek performanslı CIGSe güneş pillerinde bu etkilere sıklıkla rastlanmaktadır. Diğer yarı kararlı durumlarda olduğu gibi yüksek sıcaklıklarda bu yarı kararlı durumun ortadan kaybolduğu gözlemlenmiştir (Eisgruber vd., 1998). BLS yarı kararlı durumu oluşturulduğunda, boşlukların CdS tampon tabakadan, CIGSe soğurucu tabakaya enjeksiyonunun gerçekleştiği düşünülmektedir (Zabierowski vd., 2001). Bu tez süresince incelenen örnekler üzerinde, BLS yarı kararlı durum hiç uygulanmamıştır.

Burada BLS yarı kararlı durumunun anlatılmasının sebebi, WLS yarı kararlı durumunu daha kolay anlayabilmek içindir.

5.3.1.4. Beyaz ışık ile aydınlatma (*White Light Soaking – WLS*)

Yüksek sıcaklıklarda (300 K – 330 K), herhangi bir gerilim uygulanmadığı durumda uzun süre boyunca (> 1 saat) beyaz ışık altında AM1.5G ışınım şiddetinde aydınlatma ile örneğin yarı kararlı durumu değişmektedir. Bu yarı kararlı duruma beyaz ışık ile aydınlatma (WLS) adı verilmektedir. WLS yarı kararlı durumu hem açık devre (WLSO – White Light Soaking Open) hem de kısa devre (White Light Soaking Short - WLSS) koşulunda oluşturulabilmektedir. WLS yarı kararlı durumunun sonuçları, RLS ve BLS yarı kararlı durumun kombinasyonu şeklindedir. RLS'deki açık devre geriliminin ve BLS'deki dolun faktörü değerinin artmasından yola çıkarak WLS yarı kararlı durumunda aygıt performansının en uygun/en iyi olduğu söylenebilir. Bu durum ise daha yüksek çevirim verimliliği değerine ulaşmamıza neden olmaktadır.

5.3.1.5. Geri besleme (*Reverse Bias – REV*)

Geri besleme yarı kararlı durumu oluşturabilmek için incelenen aygıt, yüksek sıcaklıklarda (300 K – 330 K) karanlık altında -1 V ile -2 V arasında uzun süre boyunca (>1 saat) sabit bir gerilim altında bırakılmaktadır. REV yarı kararlı durumunda 250 K'den yüksek sıcaklıklarda yapılan JV ve CV ölçümlerinde histerisis eğrisi görülmektedir. JV karakteristiği ölçümleri ters besleme gerilimi başlangıç koşulu (-2 V ile +1 V arasında; -2 V → +1 V voltaj tarama yönü) ile ileri besleme gerilimi başlangıç koşulu (+1 V ile -2 V arasında; +1 V → -2 V voltaj tarama yönü) durumu arasında farklı dolun faktörü değerlerine sahiptir. Dolun faktörü değeri ters besleme gerilimi başlangıç koşulunda ileri besleme gerilimi başlangıç koşuluna göre daha düşüktür (Scheer ve Schock, 2011). REV etkisi sonucunda görünür taşıyıcı konsantrasyonu eklem civarına yakın kısımlarda artışa, eklemden çok uzak bölgelerde azalışa neden olmaktadır (Zabierowski, 2011). REV yarı kararlı durumunda diğer yarı kararlı durumlar gibi 250 K'den düşük sıcaklıklarda kararlıdır.

Bu durumda tuzakların aktivasyon enerjisi ise 200 meV'den yüksek olduğu rapor edilmektedir (Igalson vd., 2007; Urbaniak ve Igalson, 2009).

5.3.1.6. Gerilim altında kırmızı ışık ile aydınlatma (*Red On Bias – ROB*)

Gerilim altında kırmızı ışık ile aydınlatma (ROB etkisi) yarı kararlı durumu, düşük sıcaklıklarda (< 250 K) -1 V ile -2 V arasında sabit bir gerilim ve aynı anda kısa süre boyunca (yaklaşık 5 dakika veya daha az) kırmızı ışık ile aydınlatma uygulanarak elde edilmektedir. Bu etki sonucunda görünür taşıyıcı konsantrasyonu ekleme yakın kısımlarda artmakta ve JV eğrilerinde görünen F.F. bozunum etkisinin sonucunda dolum faktörü değeri düşmektedir (Igalson vd., 2003; Zabierowski, 2011). Düşük sıcaklıklarda bu etkinin bir kısmı ileri besleme gerilimi uygulanarak kaldırılabilir. Düşük sıcaklıklarda BLS uygulanarak bu etkinin tamamı ortadan kaldırılabilir. İncelenen örnek 250 K'den yüksek sıcaklıklarda başlangıç durumu olan REL durumuna geçmektedir.

5.4. Tez Çalışmasının Amacı

CIGSe güneş pillerinin çalışma performansını değiştirebilecek fiziksel parametrelere etkisi olan yarı kararlı durumlar, son yıllarda yapılan birçok bilimsel araştırmalarda gözlemlenmektedir. Yapılan birçok araştırmalara rağmen aygıt içinde bulunan bu yarı kararlı durumlara sebep olan fiziksel mekanizmalar hakkında bilgiler oldukça az ve yetersizdir. Aygıt içinde var olan bu yarı kararlı durumlar, aygıt performansını arttırıcı veya azaltıcı bir biçimdedir. Hâlbuki üretilen aygıtın farklı fiziksel koşullar altında kararlı olabilmesi, aygıt üretiminde oldukça önemli hususlardan bir tanesidir. Bu sebepten dolayı CIGSe aygıt yapısında var olan yarı kararlı durumların etkisinin incelenmesi ve bu durumların yeni aygıt yapımında azaltılmasının önemi oldukça yüksektir. Son yıllarda CIGSe tabanlı güneş pilleri üzerine uygulanan spektroskopi metotları yardımıyla (Bölüm 5.1), var olan yarı kararlı durumların fiziksel kavramları ortaya çıkartılmaya çalışılmıştır. Bölüm 4.2.'de bahsedilen teorik modellemeler CIGSe materyalinde var olan bu tür mekanizmaları kabaca yorumlamamızı

sağlamaktadır. Bu tez çalışmasında ise başlıca Nantes Üniversitesi - Matériaux Jean Rouxel Enstitüsü (IMN) – CNRS Araştırma Merkezinde üretilen Set 1 olarak adlandırılan CIGSe tabanlı örnek grubunun üzerinde Bölüm 5.1.'de anlatılan kusur spektroskopisi metotları yardımıyla, CIGSe materyalinde var olan yarı kararlı kusurlar ile ilintili olan teoriksel modellemeleri doğrulamak amaçlanmıştır. Özellikle;

- Literatürde tanımlanan CIGSe aygıtta var olan kusurların doğrulanması,
- Bu yarı kararlı durumların oluşumu sırasındaki izlediği rolleri,
- Bu yarı kararlı kusur durumların dağılımının oluşumunda var olabilen mekanizmaların önerilmesi,
- CIGSe aygıtta var olan yarı kararlı kusurların yapısal düzenlenme (geçiş) sırasındaki gerekli olan teoriksel enerji değerlerinin, kusur spektroskopisi metotlarıyla hesaplanan enerji değerleri ile karşılaştırılması,
- Aygıt performansını değiştiren yarı kararlı durumlar ile kusur dağılımlarındaki değişimler arasındaki ilişkinin araştırılması,

bu tezin ana amaçlarındandır.

Bu tez çalışmasında incelenen örneklerin üretilmesinin amacı;

- Set 1 örnek grubu: Bölüm 5.2.1.'de üretim koşulları anlatılan bu örnek grubu, Cu_P/Cu_R/Cu_P olarak 3 aşamalı büyütme yöntemiyle büyütülmüştür. Büyütme sırasında Cu_P olarak seçilen son stokiometrik orana ulaşılan dek, ikinci aşamada örneğin Cu/(In+Ga) atomik oranı, 1'den fazla olarak seçilmiştir. Bu yüzden Cu_R olarak büyütülen ikinci aşamadan, Cu_P olan üçüncü aşamaya geçiş sırasında birçok soru ortaya çıkmaktadır. Burada Set 1 örnek grubunun incelenmesinin sebebi ise Cu_R olarak büyütülen ikinci aşama sırasında sağlanan fazla bakırın, aygıt parametrelerine olan etkisinin seçilen kusur spektroskopisi yöntemleri ile farklı yarı kararlı durumlar altında incelemektir. Ayrıca bu örnek grubunun incelenmesinin diğer bir sebebi de büyütme sürecinde ikinci/üçüncü aşama sırasında geçen süre ile soğurucu tabakanın özellikleri arasında herhangi bir fiziksel sürecin olup olmadığını araştırmaktır.

6. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMALAR

Nantes Üniversitesi - Matériaux Jean Rouxel Enstitüsü (IMN) – CNRS Araştırma Merkezinden temin edilen Set 1 olarak adlandırılan CIGSe tabanlı örnek grubunun üzerinde gerçekleştirilen bütün deneysel ölçümler, Varşova Poli-Teknik Üniversitesi, Fizik Fakültesi, Yarıiletkenler Bölümünde yapılmıştır.

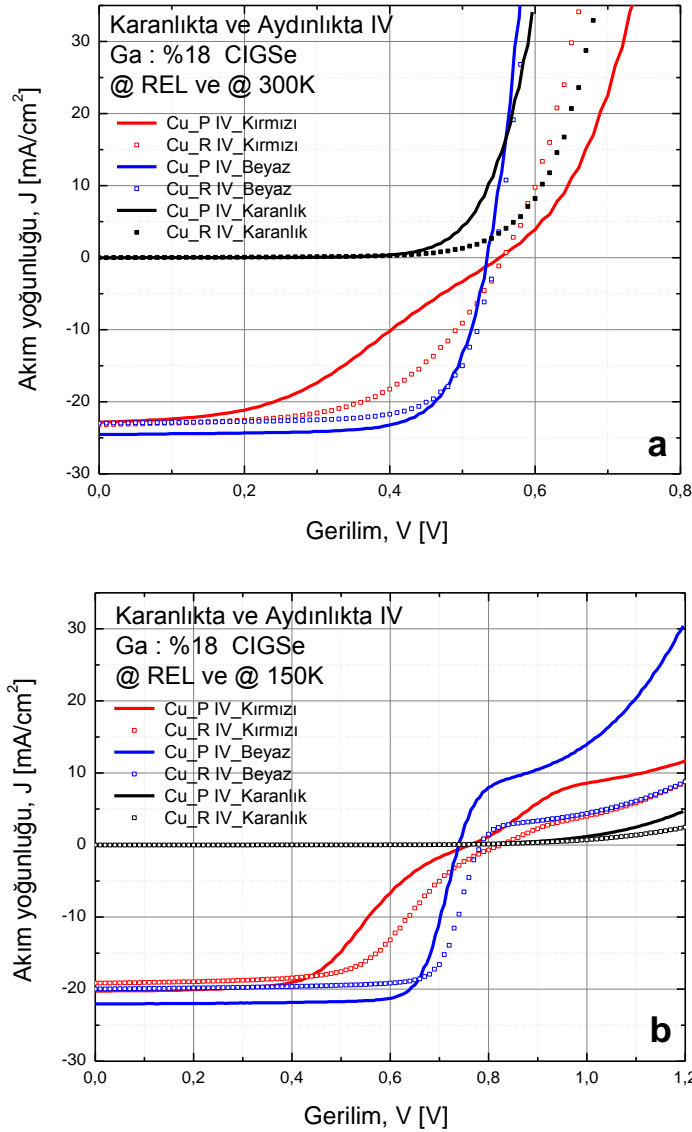
6.1. Farklı Yarı Kararlı Durumlarda Akım–Gerilim (IV) Karakteristikleri

Materyal Cu/(In+Ga) ve Ga/(In+Ga) oranları Çizelge 5.1.'de verilen Set 1 örnek grubu üzerinde Bölüm 5.3.1.'de açıklanan farklı yarı kararlı (REL, RLS ve WLS) durumlarda karanlık ve aydınlık altında sıcaklık bağımlı (100 K - 330 K) akım-gerilim (IV_T) ölçümleri yapılmıştır. Bu ölçümler, standartlara uygun ev yapımı olarak imal edilen vakum altında çalışan sıvı azot kreostat, Pfeiffer marka turbo moleküler vakum pompası, ev yapımı akım-gerilim ölçüm ünitesi ve Lake Shore 330 ve 331 marka sıcaklık kontrol ünitesi kullanılarak ve bilgisayar kontrollü olarak tamamlanmıştır. LS altında uygulanan yarı kararlı durumları oluşturmak için Opiel marka halojen lamba kullanılmıştır. Bu durumları oluştururken aygıt üzerine gönderilen ışınım şiddeti AM1.5G (1000 W/m²) olarak ayarlanmıştır. RLS yarı kararlı durumu oluşturmak için 620 nm dalga boyuna sahip kırmızı filtre kullanılmıştır. Beyaz ışık altında yapılan IV ölçümlerinde beyaz LED veya halojen lamba kullanılmıştır. Kırmızı ışık altında yapılan IV ölçümlerinde ise kırmızı LED ($\lambda = 620$ nm) kullanılmıştır. Aydınlık altında yapılan IV ölçümlerinde aygıt üzerine gönderilen ışınım şiddeti incelenen aygıtın kısa devre akımına yakın değerlerde tutulmuştur.

6.1.1. Aydınlıkta ve karanlıkta IV_T sonuçları

6.1.1.1. F113 örnek grubu

F113 örnek kodlu ve materyal oranı (Ga/(Ga+In): 0.18) olan bakır içeriği fazla (Cu_R) ve bakır içeriği az (Cu_P) olarak tanımlanan güneş pillerin karanlık, kırmızı ve beyaz ışık etkisinde ve iki farklı sıcaklık değerinde (300 K ve 150 K) REL yarı kararlı durumunda ölçülen JV karakteristikleri sıra ile Şekil 6.1a ve b'de gösterilmiştir.



Şekil 6.1. F113 örnek grubu için REL yarı kararlı durumu için karanlık ve aydınlık altında a) 300 K ve b) 150 K sıcaklıklarında JV karakteristiği

Bu bölümde akım-gerilim ölçüm sonuçlarını anlatırken ilk önce elde edilen sonuçlar kısaca verilmiş ve daha sonra ise gözlemlenen sonuçların altında yatan fiziksel kavramlar tartışılmış ve son olarak elde edilen bulgular literatüre dayandırılarak açıklanmıştır.

Şekil 6.1a'da, Cu_R ve Cu_P örnekler için dolum faktörü (F.F.) değerlerinin neredeyse benzer olduğu ve Cu_R örneğin açık devre gerilim değeri (V_{oc}) 0.54 V iken, Cu_P örneğin açık devre geriliminin 0.53 V olduğu görülmektedir.

Kırmızı ışık altında ölçülen IV karakteristiklerinden dolum faktörü değeri temel alındığında, Cu_P örneğin dolum faktörü değeri Cu_R örneğinkinden daha düşüktür. Kırmızı ışık altında Cu_P örnek üzerinde daha büyük bir F.F. bozunum etkisi (Kink etkisi veya çift diyot etkisi) gözlenmektedir. 300 K sıcaklığında kırmızı ışık altında alınan açık devre gerilim değerleri ise Cu_P ve Cu_R örnekler için sırasıyla 0.55 V ve 0.56 V olarak ölçülmüştür. Kırmızı ışık altında açık devre gerilimlerinin çok az miktarda arttığı görülmektedir. Oda sıcaklığında F.F. bozunumu en çok olarak kırmızı ışık altında bırakılan Cu_P örnekte gözlemlenmektedir. Beyaz ışık altında ise her iki örnek için F.F. değerinin büyük bir ölçüde arttığı görülmektedir. Beyaz ile kırmızı ışık aydınlatması altında ölçülen IV karakteristikleri göz önüne alındığında, Cu_P örnekteki bozunumun Cu_R örnekteki bozunuma kıyasla daha fazla olduğu görülmektedir.

Aynı şekilde karanlık altında alınan IV karakteristikleri ele alındığında, Cu_P örneğe ait eğrinin Cu_R örneğin eğrisine kıyasla daha önce yükselişe geçtiği görülmektedir. $V > 0,5$ V için Cu_P örnek üzerinden geçen akımın büyüklüğü Cu_R örnek üzerinden akan akımın büyüklüğünden daha fazladır. Kırmızı ışık altında ise bu davranışın tam tersi gözlemlenmektedir. Aydınlik ve karanlık IV karakteristiklerine incelendiğinde, 0.55 V'de hem Cu_P hem de Cu_R örnek için beyaz ışık altında ve karanlık içerisindeki IV eğrilerinin çakıştığı (Cross-over etkisi) görülmektedir. Kırmızı ışık altındaki IV eğrisi ile karanlıktaki IV eğrisi göz önüne alındığında, 0.59 V'de sadece Cu_R örnek için akım-çakışması etkisi gözlemlenmektedir.

Şekil 6.1b'de 150 K sıcaklığında REL yarı kararlı durumunda beyaz ışık altında ölçülen IV verileri kullanılarak çizilen karakteristiklerde, Cu_P ve Cu_R örneklerin neredeyse aynı F.F. değere sahip olduğu görülmektedir. Ancak, Cu_P örneğin açık

devre gerilimi, Cu_R örneğin açık devre geriliminden daha düşüktür. Beyaz ışık altında okunan açık devre gerilimleri Cu_P ve Cu_R örnek için sırasıyla 0.74 V ve 0.79 V'dir. Burada açık devre geriliminin, sıcaklık düştükçe arttığı söylenebilir.

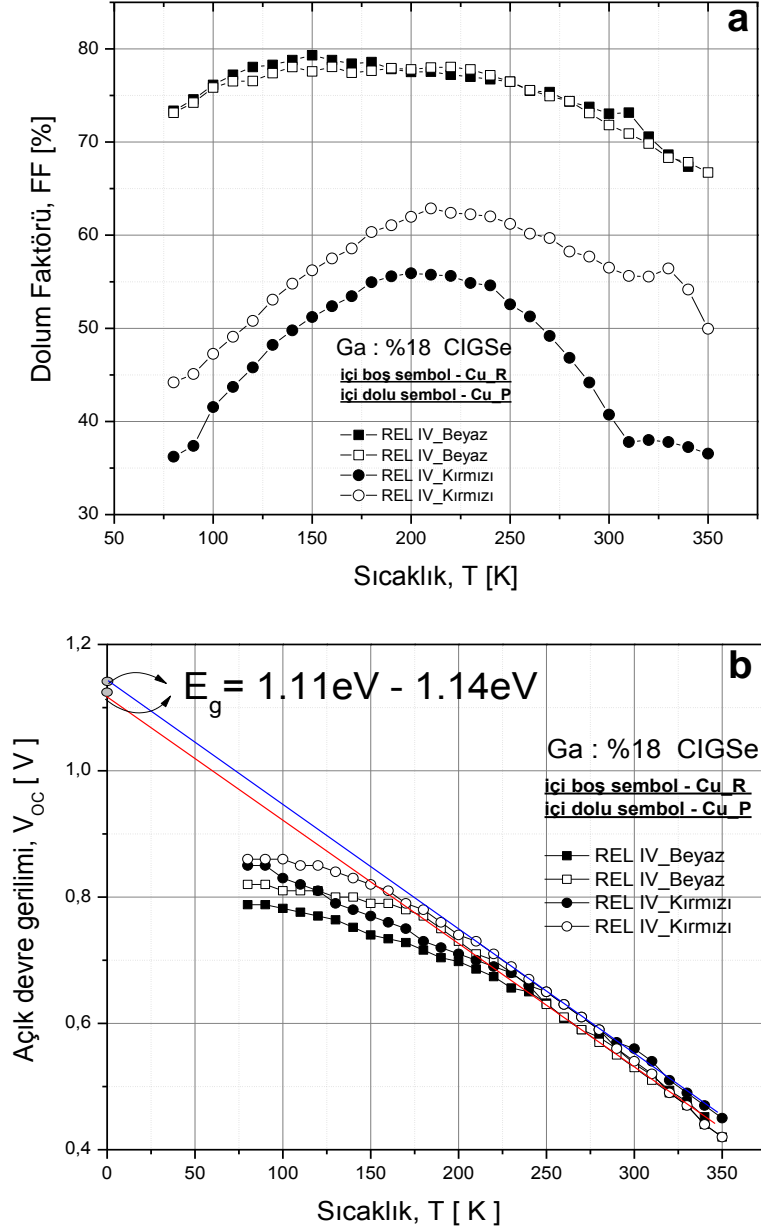
Kırmızı ışık altında ise yüksek sıcaklıklarda olduğu gibi Cu_P örneğin F.F. değeri Cu_R örneğin F.F. değerinden daha düşüktür. Açık devre gerilimleri Cu_P ve Cu_R örnek için sırasıyla 0.77 V ve 0.82 V'dir. Düşük sıcaklıklarda da en büyük F.F. bozunumu, Cu_P örnekte gözlemlenmektedir.

Karanlık altında alınan IV karakteristiği de yine yüksek sıcaklıklarda olduğu gibi aynı davranış içindedir. Burada da Cu_P örnek, Cu_R örnekten daha önce yükselişe geçmektedir. Karanlıkta, kırmızı ışık ve beyaz ışık altında $V > 0.7$ V değerlerinde Cu_R örnek üzerinden daha küçük bir akım geçtiği gözlenmektedir. $V < 0.6$ V değerlerinde beyaz ışık altında IV karakteristiklerinde hemen hemen herhangi bir değişiklik görülmemektedir. Fakat yüksek gerilimlere çıkıldığında özellikle düşük sıcaklıklarda bütün aydınlatmalar altında IV karakteristikleri tuhaf davranışlar (strange IV) sergilemektedir. Düşük sıcaklıklarda akım-çakışması etkisi 0.7 V $< V < 0.8$ V aralığında bütün aydınlatmalar altında ve her iki örnekte gözlemlenmektedir.

Şekil 6.2a'da F113 kodlu örnek grubu için REL koşulunda ele alınan bütün sıcaklıklarda aydınlık altında ölçülen IV eğrilerinden elde edilen dolum faktörü (F.F.) değerleri görülmektedir. Şekil 6.1.'den beyaz ışık altında alınan IV eğrilerinin Cu_P ve Cu_R örnek için hemen hemen aynı karakteristiğe sahip olduğu görülmektedir. Beyaz ışık altında alınan IV eğrilerinden hesaplanan F.F. değerleri hem Cu_P hem de Cu_R örnek için her bir sıcaklık değerinde hemen hemen aynıdır (Şekil 6.2a). Ele alınan tüm sıcaklık değerlerinde beyaz ışık altında elde edilen F.F. değerleri, kırmızı ışık altında elde edilen F.F. değerlerinden büyük olduğu görülmektedir.

Kırmızı ışık altında alınan IV karakteristiklerine bakıldığında ise F.F. bozunum etkisi (Red Kink etkisi – Çift diyot karakteristiği) göze çarpmaktadır. F.F. bozunum etkisinin en etkin olduğu örnek grubu olarak soğurucu tabaka içinde Cu miktarının az olduğu Cu_P örnekler verilebilir. Yarı kararlı davranış göz önüne alındığında, kırmızı ışık altında F.F. değeri Cu_R örnek için bozunum göstermekte ve davranışı Cu_P örneğine çok benzemektedir. İncelenen aygıt beyaz ışık altına

bırakıldığında ise Cu_P örneğin dolum faktörü gelişmekte ve Cu_R örneğin davranışına benzemektedir. Beyaz ışık altında Cu_P ve Cu_R örnekleri için F.F. değerlerindeki farklılık yok olduğundan yarı kararlı davranışları daha net bir biçimde açıklayabilmek için kırmızı ışık altında yapılan ölçümlere yönelmek gerekmektedir.



Şekil 6.2. F113 örnek için REL yarı kararlı durumunda kırmızı ve beyaz ışık altında alınan IV karakteristiklerinden elde edilen a) F.F. ve b) V_{oc} değerlerinin sıcaklık bağımlı değişimleri

Tampon tabaka içinde soğurulan fotonların az olması sonucunda CIGSe tabanlı aygıtlarda dolum faktörü değerinin düştüğü rapor edilmiştir. Dolum faktörü kaybı,

aygıt içinde voltaj bağımlı olarak biriken serbest yük taşıyıcılarından kaynaklanabilmektedir (Igalson vd., 2003; Igalson vd., 2009). Aygıt üzerine gönderilen farklı dalga boylarındaki fotonlar aygıtın farklı bölgelerinde soğurulmaktadır. Düşük enerjili foton olan kırmızı ışık ($h\nu < 1.6$ eV) aygıt üzerine gönderildiğinde tampon tabakadan rahatlıkla difüz ederek soğurucu tabakada soğurulmaktadır. Mavi ışığın enerjisi kırmızı ışıktan daha büyüktür ($h\nu > 2.4$ eV) ve bu tür yüksek enerjili fotonlar CdS tampon tabakasında soğurulmaktadır. Dolayısıyla farklı dalga boylarında aygıtta gönderilen bu tür enerjili fotonlar aygıtın çalışma performansını etkilemektedir. Tampon/soğurucu arayüz bölgesinde foto-elektronlar için ikinci bir bariyerin varlığının çift diyot ve akım-çakışması etkisine sebep olduğu düşünülmektedir. Fakat burada asıl tartışılması gereken nokta, var olan bu yarı kararlı durumların kaynağının eklem içerisinde nerede meydana geldiğidir. Literatürde bu yarı kararlı durumların kaynağının nerede meydana geldiğini belirlemek için önerilen birkaç model mevcuttur. Bu modeller;

- CIGSe/CdS arayüzünden başka ikinci bir arayüzün olabileceğinin (CdS/ZnO) varlığı (Nguyen vd., 2003; Urbaniak vd., 2011; Igalson vd., 2013),
- CIGSe/CdS arayüzüne yakın yerde bulunan kusurlu CIGSe (defected CIGSe) olarak adlandırılan ODC (sıralı kusuru bileşeni – ordered defect compound) tabakası (Niemegeers vd., 1998),
- CIGSe/CdS eklem arayüzünün birkaç nm uzaklığında bulunan (sanal) p^+ tabakanın varlığı (Wei vd., 1998; Igalson vd., 2001; Igalson vd., 2003a; Igalson vd., 2003b; Igalson ve Edoff, 2005; Igalson, 2007; Igalson vd., 2009; Urbaniak 2010; Rau vd., 2011),

şeklinde sıralanabilmektedir. CIGSe aygıt yapısı için farklı yarı kararlı durumlar altında yapılan ölçümler ve Ga içeriği % 0 olan CIGSe tabanlı aygıt yapısı için alınan IV karakteristikleri incelendikten sonra yukarıda verilen modellerden Set 1 örnek grubu için öngörülen model daha ayrıntılı bir biçimde tartışılacaktır.

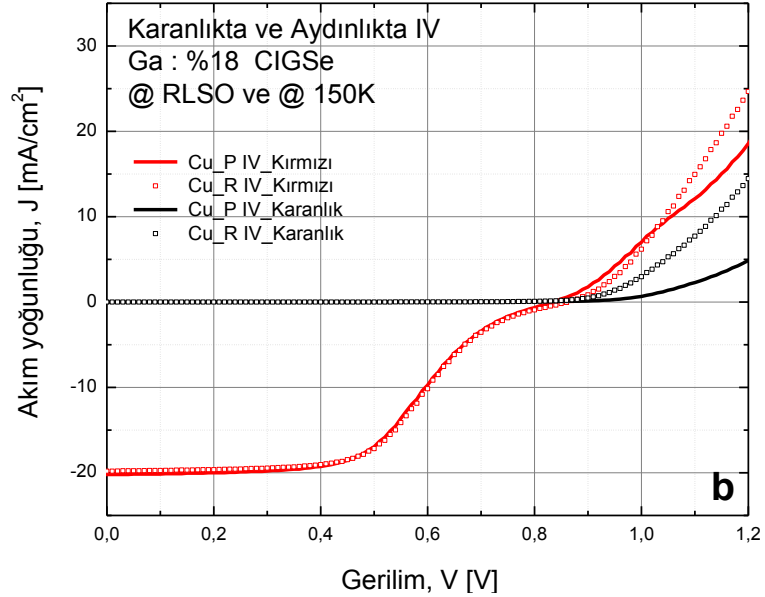
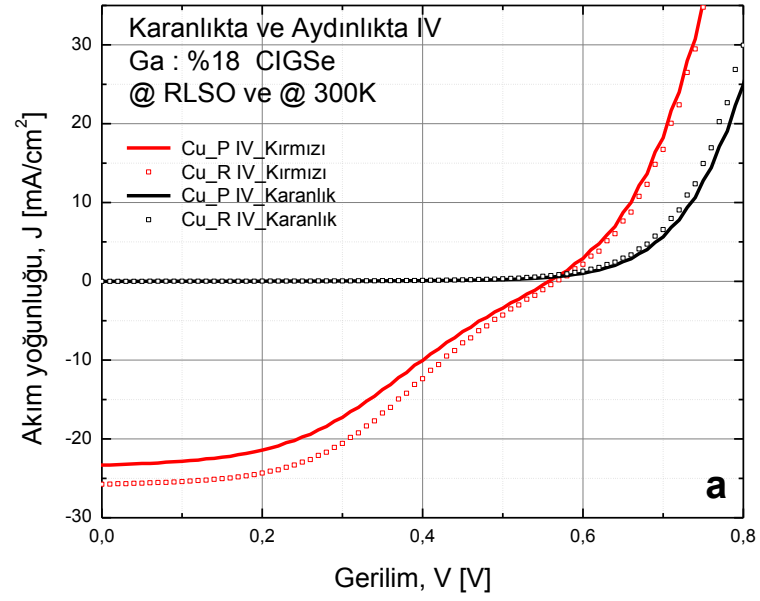
Şekil 6.1.'e bakıldığında incelenen aygıt Cu_P'den Cu_R'ye dönüştürüldüğünde p-tip tabaka olan soğurucu tabakanın tamamen modifiye edildiği görülmektedir. Bu durum REL koşulunda rahatlıkla gözlemlenebilmektedir. Özellikle kırmızı ışık altında yapılan ölçümler sonucunda Cu_P ve Cu_R örnekler arasında F.F. değerleri

büyük farklılıklar gösterirken, açık devre gerilimi (V_{oc}) ve kısa devre akımı (J_{sc}) değerleri daha sabit bir değerde kalmaktadır (Şekil 6.2b) (Igalson vd., 2003; Zabierowski vd., 2007). $V_{oc} - T$ grafiğinde görüldüğü gibi $T = 0$ K olduğu durumdaki eğrinin eksenini kestiği gerilim değeri 1.11 eV ile 1.14 eV arasındadır. Bu değer Ga oranı % 18 olan ince film CIGSe soğurucu tabakanın yasak enerji aralığı değeriyle uyumaktadır (Wei vd., 1995; Wei vd., 1998; Nichterwitz, 2012; Singh ve Ravindra, 2012).

Şekil 6.3.'de 300 K ve 150 K sıcaklığında, F113 örnek koduna ait Cu_R ve Cu_P örnekler için RLSO koşulunda kırmızı ışık ve karanlık altında akım-gerilim karakteristikleri görülmektedir. 300 K'de RLSO koşulunda kırmızı ışık altında alınan IV karakteristiği, REL durumu altında elde edilen karakteristiğe benzer davranış göstermektedir (Şekil 6.3a). Kırmızı ışık altında Cu_R örneğin F.F. değeri, REL koşulunda olduğu gibi Cu_P örneğin F.F. değerinden daha yüksektir. Cu_R örneğin açık devre gerilimi 0.57 V'iken, Cu_P örneğin açık devre gerilimi 0.56 V'dir. RLSO koşulunda kırmızı ışık altında Cu_P örnek üzerinde daha büyük bir F.F. bozunum etkisi gözlenmektedir.

Karanlık altında alınan IV karakteristiklerinden her iki örnek için hemen hemen aynı gerilim değerinde yükselişe geçtiği ve aynı karakteristiğe sahip olduğu rahatlıkla görülebilmektedir ($V > 0,5$ V). Aydınlik ve karanlık altında IV eğrileri karşılaştırıldığında, kırmızı ışık altında her iki örnek için 0.57 V'de akım-çakışması etkisi görülmektedir.

Şekil 6.3b'den ise 150 K'de RLSO yarı kararlı durumunda kırmızı ışık altında alınan IV karakteristiğine bakıldığında dolum faktörü değeri açısından, Cu_P ve Cu_R örneğin F.F. değeri hemen hemen birbirine eşittir. Burada Cu_P örneğin açık devre gerilimi, Cu_R örneğin açık devre geriliminden daha düşüktür. Kırmızı ışık altında okunan açık devre gerilimleri Cu_P ve Cu_R örnek için sırasıyla 0.84 V ve 0.87 V'dir. Düşük sıcaklıklarda da her iki örnek için F.F. bozunum etkisi benzer biçimde görülmektedir.



Şekil 6.3. F113 örnek için REL yarı kararlı durumunda karanlık ve aydınlık altında a) 300 K ve b) 150 K sıcaklıklarında JV karakteristiği

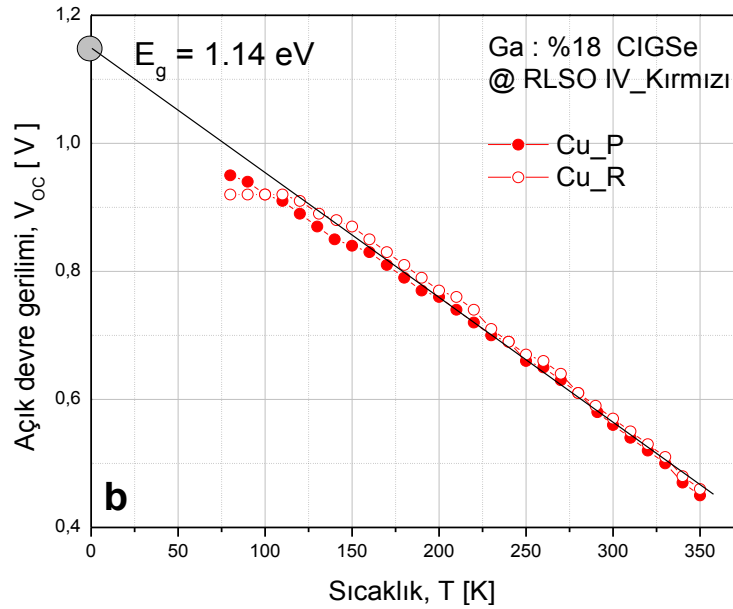
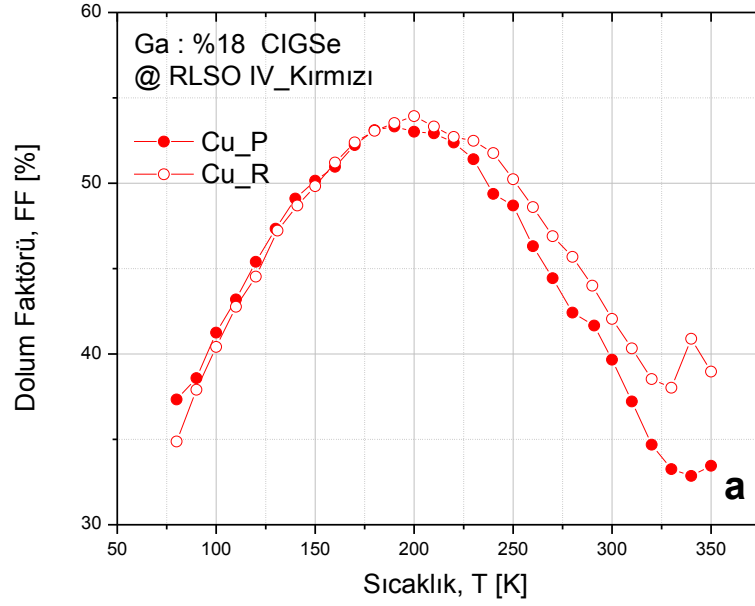
Karanlık altında ölçülen IV karakteristiğinde ise Cu_R örnek, Cu_P örnekten daha önce yükselişe geçmektedir. Karanlıkta ve $V > 0,8$ V değerlerinde Cu_P örnek üzerinden daha küçük bir akım geçtiği gözlenmektedir. Fakat yüksek gerilimlere çıktığında özellikle düşük sıcaklıklarda kırmızı ışık altında alınan IV karakteristikleri tuhaf davranışlar (strange IV) sergilemektedir. Düşük sıcaklıklarda

kırmızı ışık altında akım-çakışması etkisi $0.8 \text{ V} < V < 0.9 \text{ V}$ aralığında her iki örnek üzerinde gözlemlenmektedir.

Şekil 6.4a.'da F113 kodlu örnek grubu için RLSO yarı kararlı durumunda kırmızı ışık altında ölçülen IV eğrilerinden elde edilen dolun faktörü (F.F.) değerleri görülmektedir. $80 \text{ K} < T < 200 \text{ K}$ sıcaklık değerlerinde Cu_P ve Cu_R örneklerinin dolun faktörü değerleri hemen hemen birbirine yakın çıkmaktadır. $T > 200 \text{ K}$ sıcaklık değerlerinde ise Cu_R aygıtın F.F. değeri, Cu_P'den daha fazla olduğu görülmektedir.

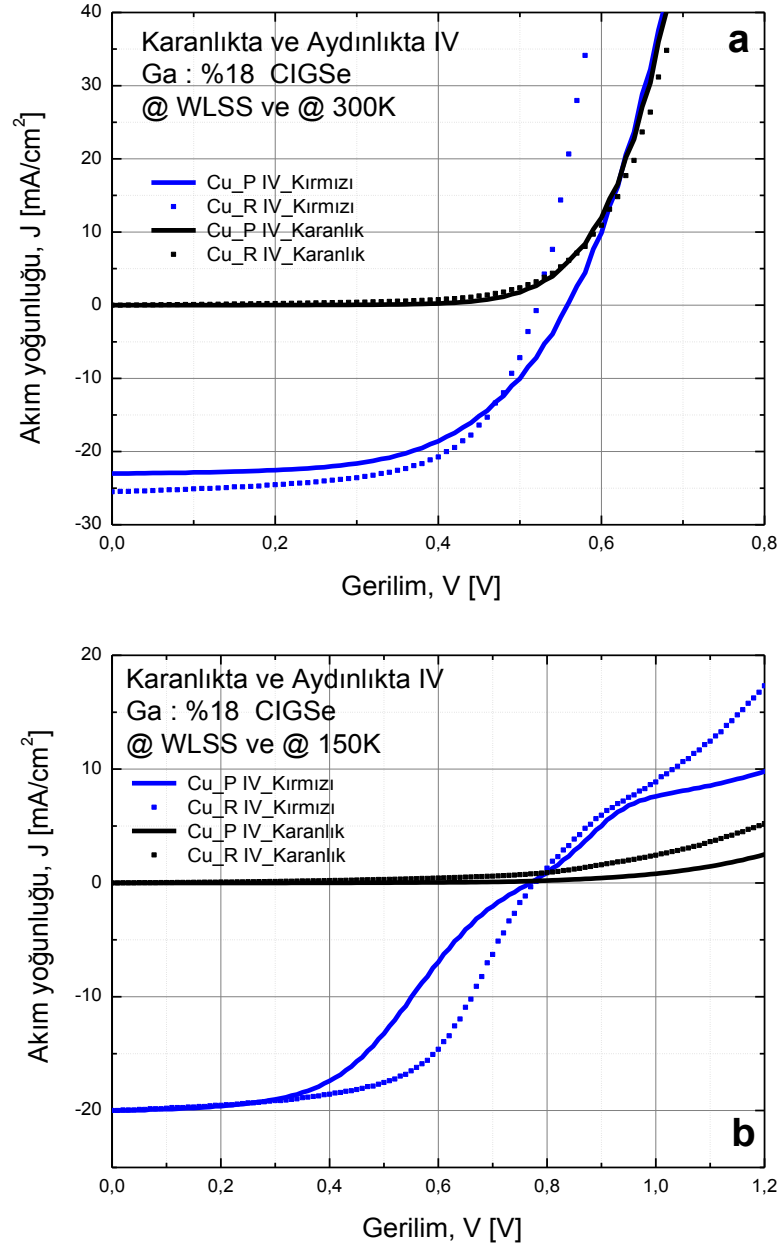
Yapılan akım-gerilim ölçümleri sonucunda RLSO koşulunda Cu_P ve Cu_R örnekler arasında F.F. değerleri özellikle $T > 200 \text{ K}$ yüksek sıcaklıklarda farklılıklar gösterirken, açık devre gerilimi ve kısa devre akımı değerleri daha sabit bir değerde kalmaktadır (Şekil 6.4b). $V_{oc} - T$ grafiğinde görüldüğü gibi $T = 0 \text{ K}$ olduğu durumdaki eğrinin ekseni kestiği gerilim değeri yaklaşık olarak 1.14 eV 'dir. REL koşulunda da bu değer aynı olarak bulunmuştur. Bu değer Ga oranı % 18 olan ince film CIGSe soğurucu tabakanın yasak enerji aralığı değerine karşılık gelmektedir (Wei vd., 1995; Wei vd., 1998; Nichterwitz, 2012; Singh ve Ravindra, 2012).

Şekil 6.5.'de 300 K ve 150 K sıcaklığında, WLSS koşulunda F113 örnek koduna ait Cu_R ve Cu_P örnekler için kırmızı ışık ve karanlık altında alınan akım-gerilim karakteristikleri görülmektedir. 300 K sıcaklığında kırmızı ışık altında alınan IV karakteristiklerinden dolun faktörü değeri temel alındığında, Cu_R örneğın F.F. değeri REL ve RLSO koşulunda olduğu gibi Cu_P örneğın F.F. değerinden daha yüksek çıkmıştır. Oda sıcaklığında WLSS koşulunda F.F. bozunum etkisinin azaldığı ve uygulanan diğer yarı kararlı durumlara göre dolun faktörü değerinin geliştiği görülmektedir. Cu_R örneğın açık devre gerilimi 0.52 V iken, Cu_P örneğın açık devre gerilimi 0.56 V olarak kaydedilmiştir (Şekil 6.5a).



Şekil 6.4. F113 örnek için RLSO yarı kararlı durumunda kırmızı ışık altında alınan IV karakteristiklerinden elde edilen a) F.F. ve b) V_{oc} değerlerinin sıcaklık bağımlı değişimleri

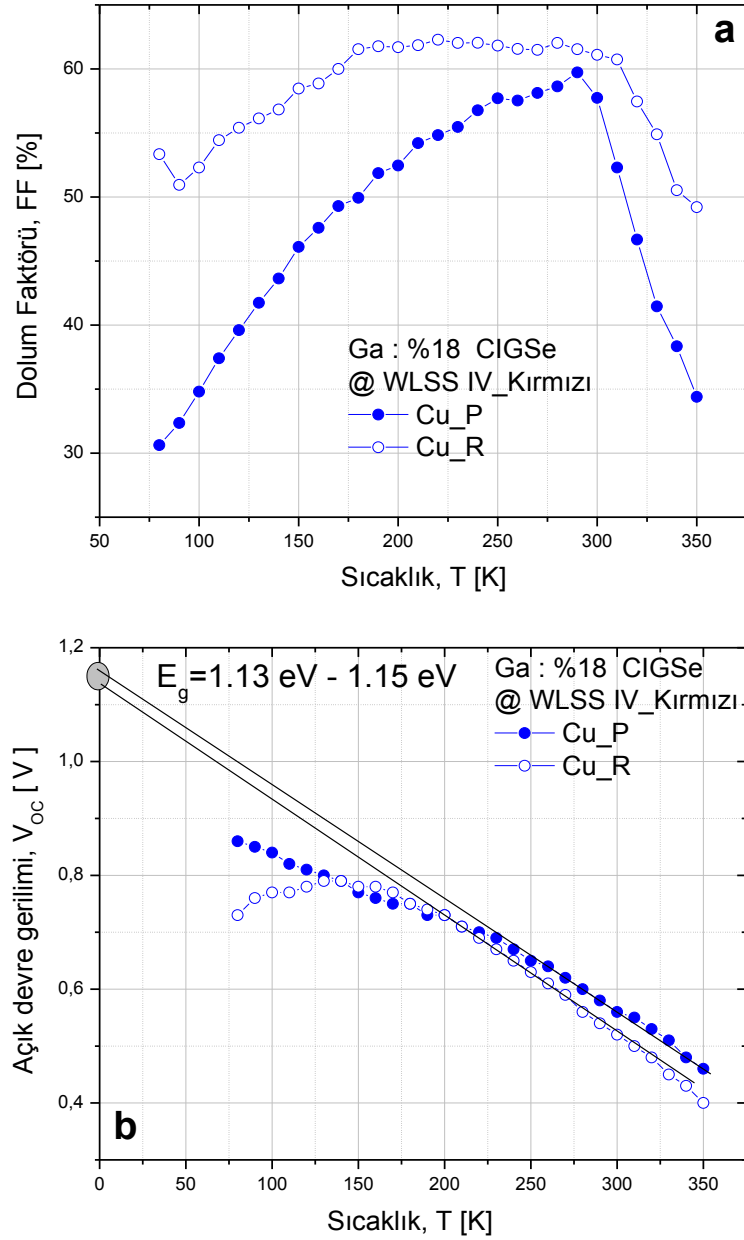
Karanlık altında alınan IV karakteristiklerine bakıldığında, RLSO koşulunda olduğu gibi Cu_P ve Cu_R örneklerdeki akımın artışı hemen hemen aynı gerilim değerinde olduğu gözlemlenmektedir ($V > 0.4$ V). Cu_R örnek için 0.53 V'de ve Cu_P örnek için 0.63 V'de akım-çakışması etkisi görülmektedir.



Şekil 6.5. F113 örnek için WLSS yarı kararlı durumunda karanlık ve aydınlık altında a) 300 K ve b) 150 K sıcaklıklarında JV karakteristiği

Şekil 6.5b'den ise 150 K'de WLSS koşulunda kırmızı ışık altında ölçülen IV karakteristiği göz önüne alındığında, Cu_P örneğin F.F. değeri Cu_R örneğin F.F. değerinden daha küçük olduğu gözlemlenmektedir. Diğer bütün uygulanan yarı kararlı durumlarda olduğu gibi WLSS koşulunda da düşük sıcaklıklarda en fazla F.F. bozunum etkisi Cu_P örnekte ortaya çıkmıştır. 150 K sıcaklığında Cu_P ve Cu_R

örneğin açık devre gerilimi hemen hemen birbirine eşit olup yaklaşık 0.77 V olarak okunmuştur.



Şekil 6.6. F113 örnek için WLSS yarı kararlı durumunda kırmızı ışık altında alınan IV karakteristiklerinden elde edilen a) F.F. ve b) V_{oc} değerlerinin sıcaklık bağımlı değişimleri

Karanlık altında alınan IV karakteristiğinden ise Cu_R örnek, Cu_P örnekten daha önce yükselişe geçtiği görülmektedir. Karanlıkta ve $V > 0,5 \text{ V}$ değerlerinde Cu_P örnek üzerinden daha küçük bir akım geçmektedir. Fakat yüksek gerilimlere çıkıldığında özellikle düşük sıcaklıklarda kırmızı ışık altında alınan IV

karakteristikleri tuhaf davranışlar sergilemektedir. Her iki örnekte de düşük sıcaklıklarda akım-çakışması etkisi yaklaşık olarak 0.78 V değerinde gözlemlenmektedir.

Şekil 6.6a'da F113 kodlu örnek grubu için WLSS yarı kararlı durumunda kırmızı ışık altında ölçülen IV eğrilerinden elde edilen dolum faktörü (F.F.) değerlerinin sıcaklığa bağlı değişimi gösterilmektedir. REL koşulunda olduğu gibi bütün sıcaklık değerlerinde Cu_R örneğin dolum faktörü değeri Cu_P örneğin dolum faktörü değerinden daha yüksektir.

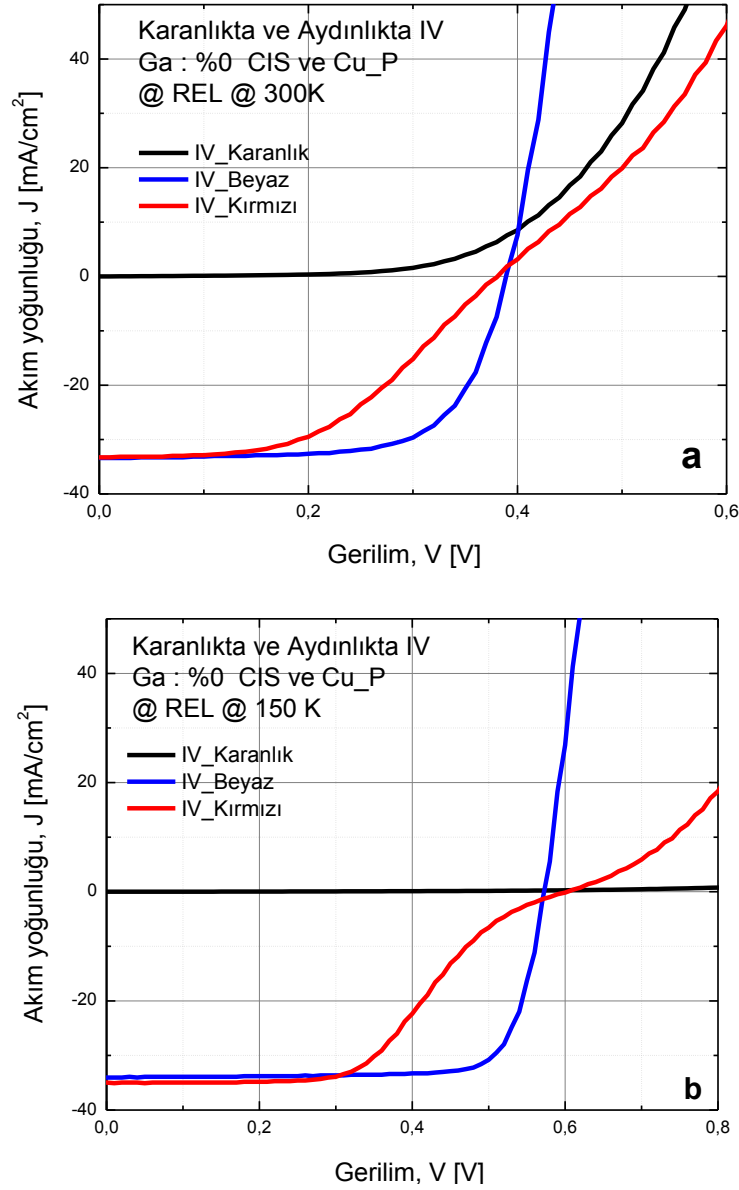
WLSS koşulunda yapılan akım-gerilim ölçümleri sonucunda Cu_P ve Cu_R örnekler arasında F.F. değerleri bütün sıcaklık değerlerinde farklılıklar gösterirken, açık devre gerilimi ve kısa devre akımı değerleri diğer yarı kararlı durumlarda olduğu gibi daha sabit bir değerde kalmaktadır (Şekil 6.6b). $V_{oc} - T$ grafiğinde görüldüğü gibi $T = 0$ K olduğu durumdaki eğrinin ekseni kestiği gerilim değeri yaklaşık olarak 1.13 eV ile 1.15 eV arasındadır. Diğer bütün yarı kararlı durumlarda da bu değer yaklaşık olarak aynı bulunmuştur (Wei vd., 1995; Wei vd., 1998; Nichterwitz, 2012; Singh ve Ravindra, 2012).

Yukarıdaki kısımlarda Ga içeriği % 18 olan CuInGaSe₂ tabanlı ince film güneş pili için aydınlık ve karanlık altında alınan akım-gerilim karakteristikleri incelenmiştir. Elde edilen akım-gerilim eğrilerinden bir güneş pilinin çalışma parametrelerini belirleyen dolum faktörü ve açık devre gerilim değerlerinin sıcaklığa bağlı değişimleri Ga içeriği % 18 olan hem Cu_P hem de Cu_R örnekler için türetilmiştir. Şimdi ise yine aynı örnek grubu altında Ga içeriği % 0 olan CuInSe₂ tabanlı ince film güneş pili için aydınlık ve karanlık altında alınan akım-gerilim karakteristikleri gösterilecektir. Burada sadece akım-gerilim karakteristiği gösterilmektedir. Bunun sebebi hem akım-çakışması hem de F.F. bozunum etkisinin en belirgin görüldüğü örnek Cu_P tabanlı olmasından dolayıdır.

6.1.1.2. F112+ örnek grubu (Cu_P)

Şekil 6.7.'de 300 K ve 150 K sıcaklık değerlerinde, REL koşulunda F112+ örnek koduna ait (Ga/(Ga+In): 0) bakır içeriği az (Cu_P) olan CISe tabanlı ince film güneş

pilinin kırmızı ışık, beyaz ışık ve karanlık altında alınan akım-gerilim karakteristikleri görülmektedir.



Şekil 6.7. F112+ Cu_P örnek için REL yarı kararlı durumda karanlık ve aydınlık altında a) 300 K ve b) 150 K sıcaklıklarında JV karakteristiği

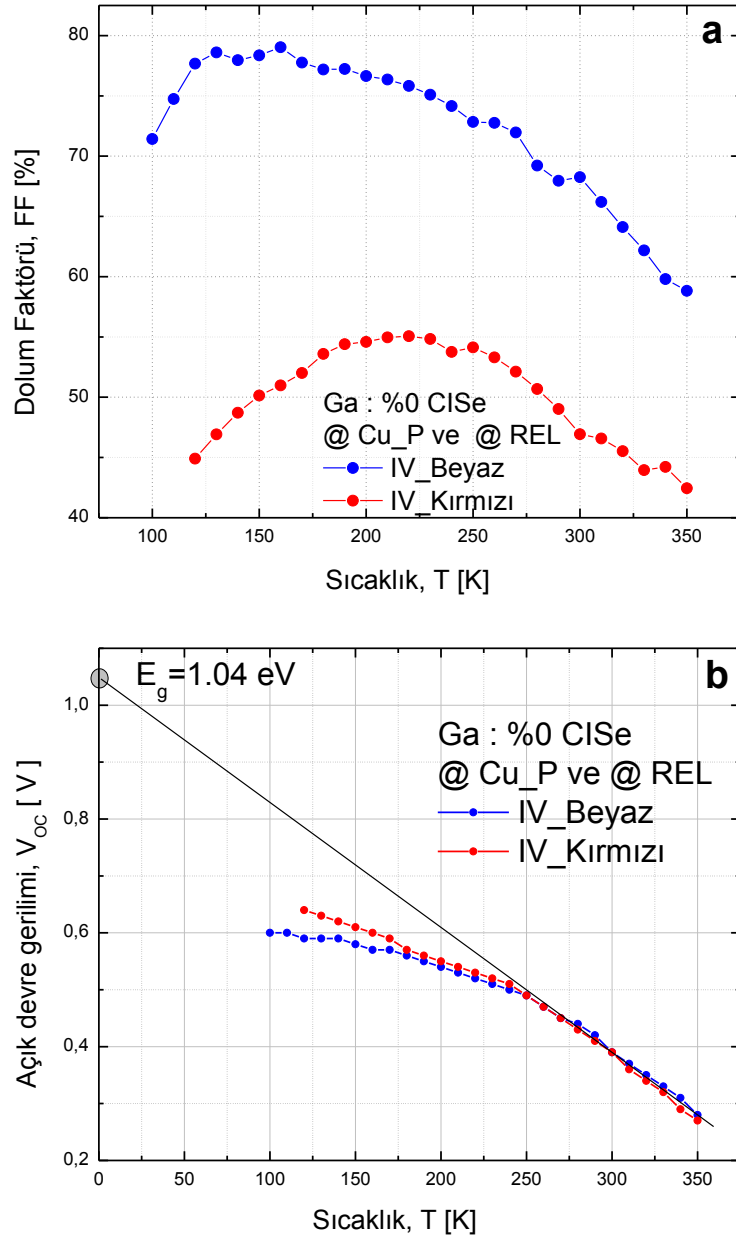
300 K'de REL koşulunda beyaz ve kırmızı ışık altında ölçülen IV karakteristiklerinden görüldüğü üzere kırmızı ışık altında F.F. bozunum etkisi göze çarpmaktadır. Beyaz ışık altında alınan IV karakteristiğinden ise F.F. değerinin geliştiği gözlemlenmektedir. Beyaz ve kırmızı ışık altında ölçülen açık devre gerilimi değerleri sıra ile 0.39 V ve 0.38 V'dir. Bu değerler Ga içeriği % 18 olan CIGSe

tabanlı F113 kodlu Cu_P örnek ile karşılaştırıldığında açık devre gerilim değerinin düştüğü söylenebilir. Literatürde yapılan çalışmalarda CIGSe tabanlı güneş pili aygıtlarda Ga içeriğinin azaltılması ile açık devre gerilimi değerinin düştüğü rapor edilmiştir (Mertens, 2005; Pudov, 2005). Yaklaşık olarak 0.40 V değerinde, CIGSe tabanlı aygıtta REL durumunda Cu_P örneğinin davranışına benzer şekilde sadece beyaz ışık altında akım-çakışması etkisi görülmektedir.

Şekil 6.7b'de ise 150 K'de REL yarı kararlı durumunda CIGSe tabanlı Cu_P örnek için aydınlık altında çizilen IV karakteristiklerinde dolum faktörü değeri baz alındığında, kırmızı ışık altında yüksek sıcaklıklardakine nazaran daha büyük bir F.F. bozunum etkisi görülmektedir. Beyaz ışık altında F.F. gelişmekte ve bozunum etkisi ortandan kalkmaktadır. $0.57 \text{ V} < V < 0.60 \text{ V}$ gerilim değerleri arasında akım-çakışması etkisi göze çarpmaktadır. Kırmızı ışık altında ve beyaz ışık altındaki açık devre gerilim değerleri sırasıyla 0.60 V ve 0.57 V olarak ölçülmüştür.

Şekil 6.8a'da F112+ kodlu CIGSe tabanlı Cu_P örnek için REL yarı kararlı durumunda aydınlık altında ölçülen IV eğrilerinden elde edilen dolum faktörü (F.F.) değerlerinin sıcaklığa bağlı değişimleri görülmektedir. Bütün sıcaklık değerlerinde CIGSe aygıtta Cu_P örnekte olduğu gibi CIGSe tabanlı örnekte de beyaz ışık altında elde edilen F.F. değerleri, kırmızı ışık altında elde edilen F.F. değerlerinden büyük olduğu gözlemlenmektedir.

Özellikle beyaz ışık ve kırmızı ışık altında yapılan ölçümler sonucunda elde edilen F.F. değerleri büyük farklılıklar gösterirken, açık devre gerilimi ve kısa devre akımı değerleri daha sabit bir değerde kalmaktadır (Şekil 6.8b). $V_{oc} - T$ grafiğinde görüldüğü gibi $T = 0 \text{ K}$ olduğu durumdaki eğrinin ekseni kestiği gerilim değeri yaklaşık olarak 1.04 eV olarak hesaplanmıştır. Bu değer Ga oranı % 0 olan ince film CIGSe tabanlı güneş pili için soğurucu tabakanın yasak enerji aralığı değerine eşittir (Wei vd., 1995; Wei vd., 1998; Nichterwitz, 2012; Singh ve Ravindra, 2012).



Şekil 6.8. F112+ Cu_P örnek için REL yarı kararlı durumunda kırmızı ve beyaz ışık altında alınan IV karakteristiklerinden elde edilen a) F.F. ve b) V_{oc} değerlerinin sıcaklık bağımlı değişimleri

6.1.1.3. F113+ ve F112+ örnek grupları (Cu_P)

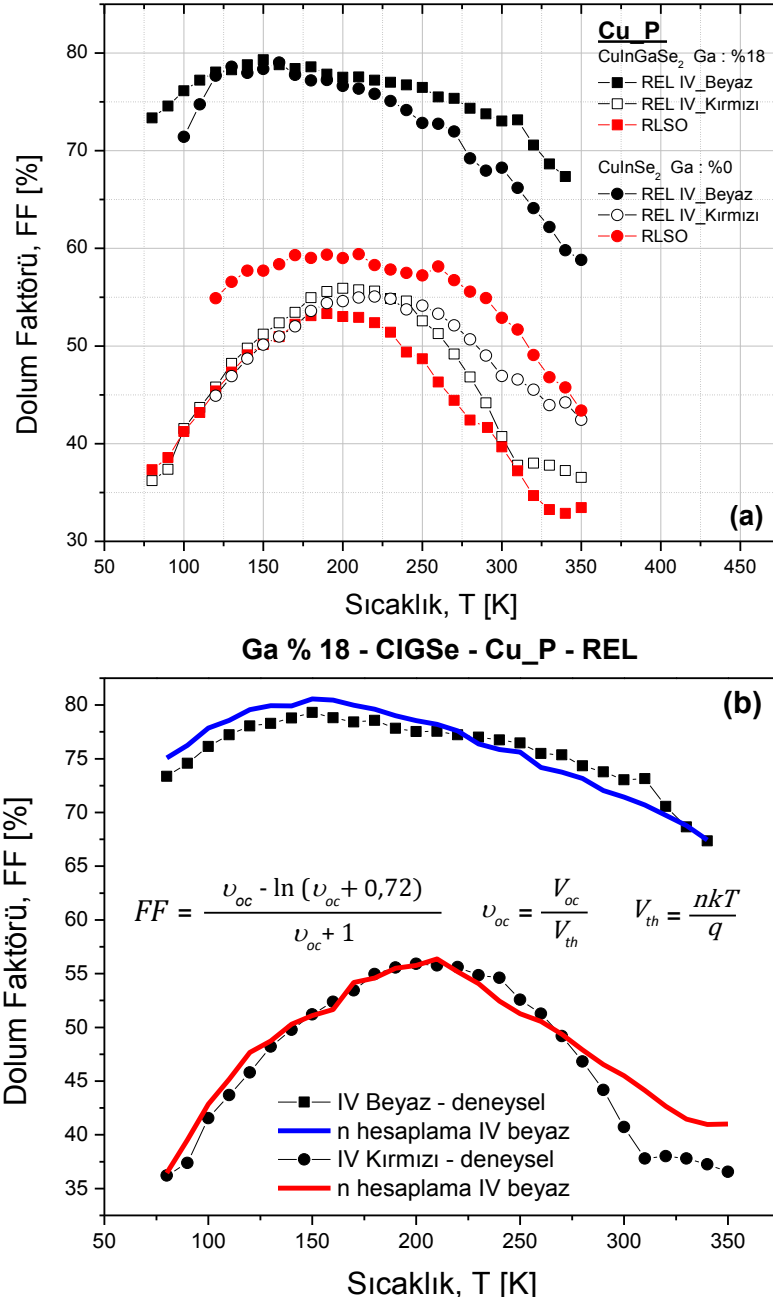
REL ve RLSO yarı kararlı durumlarda Ga oranları farklı ve bakır içeriği az olan Cu_P tabanlı iki örnek grubu için belirlenen dolun faktörü değerlerinin sıcaklığa bağlı değişimleri Şekil 6.9a.'da gösterilmiştir. En yüksek dolun faktörü değeri her bir sıcaklık değeri için beyaz ışık altında Ga içeriği % 18 olan CIGSe tabanlı ince

film güneş pilinde elde edilmiştir. $80 \text{ K} < T < 200 \text{ K}$ sıcaklık değerleri arasında kırmızı ışık altında ölçülen IV karakteristiklerinden elde edilen dolum faktörü değerleri Ga içeriğinden bağımsız olup hemen hemen aynı değerdedir. Sıcaklık arttıkça ($T > 200 \text{ K}$) Ga miktarı % 0 olan CIGSe örnekten elde edilen dolum faktörü değeri, CIGSe örnekten elde edilen dolum faktörü değerinden daha yüksek olmaktadır. En düşük dolum faktörü değeri ise RLSO yarı kararlı durumunda CIGSe tabanlı örnek için ortaya çıkmaktadır. CIGSe tabanlı aygıt için RLSO yarı kararlı durum altında kaydadeğer bir F.F. gelişimi gözlemlenmektedir. Farklı Ga oranlarına sahip Cu_P örnekler için LS altında REL koşuluna göre dolum faktörü (WLSS durumunda gelişmekte) ve açık devre gerilimi (RLSO durumunda gelişmekte) gibi aygıt çalışma performansını belirleyen devre parametrelerinin farklı olmasının sebebi, soğurucu tabakanın tükenmiş bölge genişliğinin azalması ve arayüz yakınlarında Fermi enerji seviyesinin iletkenlik bandına doğru kayması olarak düşünülmektedir (Igalson vd., 2003). Bu durum AS ve DLTS analizinden elde edilen sonuçlar ile uyusmaktadır (Bölüm 6.2. ve 6.3.).

Yapılan analizler sonucunda elde edilen deneysel dolum faktörü değerlerinin sıcaklık ile değişimi ($F.F._{deneysel} - T$) incelendiğinde, özellikle düşük sıcaklıklarda ($T < 150 \text{ K}$) dolum faktörü değerlerinin azaldığı, ara sıcaklık değerlerinde ($150 \text{ K} < T < 250 \text{ K}$) maksimum değer gösterdiği ve yüksek sıcaklıklara ($T > 250 \text{ K}$) çıkıldıkça F.F. değerinde azalma olduğu görülmektedir (Şekil 6.9b.). Özellikle kırmızı ışık altında elde edilen deneysel $F.F._{deneysel} - T$ değişiminin gausiyen formda olduğu açıkça görülmektedir. Bu tür değişimlere sebep olan mekanizmaları daha ayrıntılı bir biçimde açıklayabilmek için teoriksel dolum faktörü değerlerinin deneysel değerleri ile karşılaştırılması önem arz etmektedir. Diğer bir deyişle, deneysel olarak hesaplanan dolum faktörü – sıcaklık değişiminin, teoriksel olarak hesaplanan dolum faktörü – sıcaklık değişimi ile karşılaştırılması sonucunda aygıt içinde etkin olan yarı kararlı davranışları açıklamaya ve güneş pilinin hangi atmosferik (yani sıcaklık) koşullarda daha yüksek performans sergileyeceğini gözlemlememize yardımcı olabileceği düşünülmektedir.

Green 1981 yılında yaptığı çalışmada teoriksel dolum faktörü değerini ($F.F._{teorik}(V_{oc}, T, n)$), normalize edilmiş açık devre gerilimine göre nasıl değiştiğini formülize

ederek tanımlamıştır (Şekil 6.9b. gösterilen denklem) (Green, 1981). Burada normalize edilmiş açık devre gerilimi (v_{oc}); aydınlık altında elde edilen açık devre geriliminin (V_{oc}), termal gerilime ($V_{th} = \frac{nkT}{q}$) oranı ile hesaplanmaktadır.



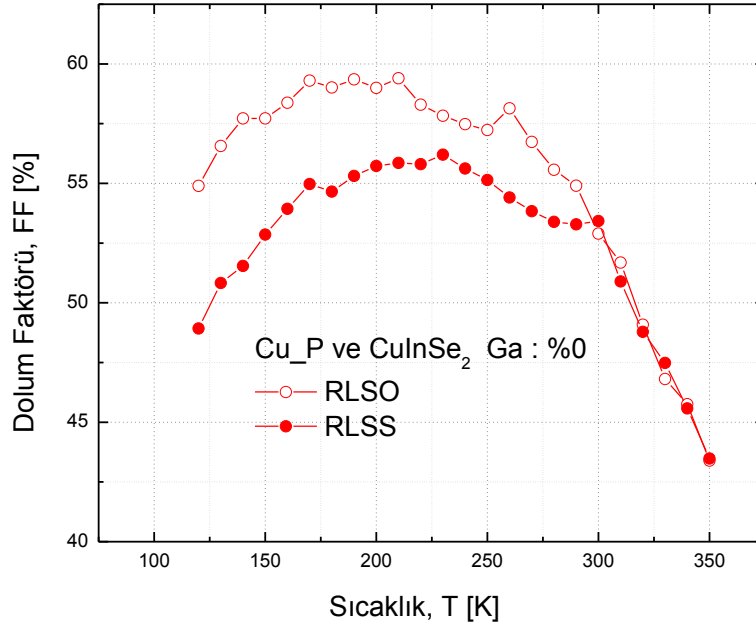
Şekil 6.9. a) F113+ ve F112+ kodlu Cu_P örnekler için REL ve RLSO yarı kararlı durumda alınan IV karakteristiklerinden elde edilen dolum faktörü değerlerinin sıcaklık bağımlı değişimleri b) F113+ kodlu örnek için REL yarı kararlı durumda kırmızı ve beyaz ışık altında elde edilen F.F. değerleri ile Green tarafından önerilen teoriksel F.F. hesabından elde edilen F.F. değerlerinin karşılaştırılması

Bu durumdan yola çıkarak Green'in önerdiği yaklaşıma göre hesaplanan teoriksel $F.F_{teorik} - T$ eğrileri ile ele alınan Cu_P tabanlı örnek için REL durumunda beyaz ve kırmızı ışık altında hesaplanan deneysel $F.F_{deneysel} - T$ eğrileri birbiriyle karşılaştırılmıştır.

Si tabanlı gibi ideal bir güneş pili örneği için (ideal durum için diyot idealite faktörü yaklaşık 1 olan) teorik dolum faktörü – sıcaklık ($F.F_{teorik} - T$) değişiminin düşük sıcaklıklarda maksimum değer gösterirken sıcaklık yükseldikçe bu değişimin lineer olarak azaldığı bilinmektedir (Wysocki ve Rappaport, 1959; Singh ve Ravindra, 2012). CIGSe tabanlı güneş pili örneklerde de gözlemlenen $F.F.-T$ fonksiyonel eğrisi benzer aygıt yapılarında ölçülen $F.F.-T$ davranışına oldukça benzerdir. Bu durumda diyot idealite faktörü sıcaklık ile değişmeyip, n: 1 veya 2 olarak seçilmektedir. Fakat gerçekte CIGSe aygıt gibi karmaşık yapıya sahip güneş pili örneklerde diyot idealite faktörü değeri sıcaklık ile eksponansiyel bir biçimde değişim göstermektedir. Bu değer düşük sıcaklıklarda artış gösterirken, yüksek sıcaklıklarda yaklaşık olarak 1-2 arasında sabit kalmaktadır. Şekil 6.9b.'de mavi ve kırmızı renklerle gösterilen eğriler sırasıyla beyaz ve kırmızı ışık altında alınan IV eğrilerinden hesaplanan diyot idealite faktörleri kullanılarak teorik olarak hesaplanan dolum faktörü – sıcaklık değişimlerini göstermektedir. Çizilen $F.F_{teorik} - T$ eğrilerinin deneysel olarak hesaplanan $F.F_{deneysel} - T$ eğrileri ile uyum içinde oldukları açıkça görülebilmektedir. Çizilen grafikler yardımıyla $F.F.-T$ fonksiyonel eğrisinin şekillenmesinde diyot idealite faktörü değerlerinin ne denli etkin olduğu ortaya koyulmuştur. Buradan dolum faktörü sıcaklık değişiminin gausiyen bir formda değişim göstermesinin sebebi olarak, diyot idealite faktörünün sıcaklığa göre değişim göstermesi ve buna bağlı olarak da farklı sıcaklık aralıklarında aygıt içinde etkin olan akım iletim mekanizmasının farklı olması yorumu yapılabilir (Dönmez, 2008; Özden, 2015).

Şekil 6.10.'da CIGSe tabanlı aygıt için kırmızı ışık altında açık devre ve kısa devre koşulunda elde edilen dolum faktörü değerlerinin sıcaklık bağımlı değişimleri çizilmiştir. Açık devre koşulunda hesaplanan dolum faktörü değerinin kısa devre koşulunda hesaplanan değerden yüksek çıktığı görülmektedir. $T > 300$ K sıcaklık değerlerinde RLSO ve RLSS koşulunda hesaplanan F.F. değerleri birbirine yakın çıkmıştır. Bu durum, yüksek sıcaklıklarda başlangıçta uygulanan yarı kararlı

durumun etkisinin ortadan kalkması ve dolayısıyla geniş örgü relaksasyonu sonucunda örgünün başlangıç durumuna geçişinden dolayıdır (Igalson, 2007). Burada açık devre ve kısa devre koşulunda dolum faktörü değerinin farklı çıkmasının sebebi bu iki koşulda soğurucu tabaka içindeki kuasi-Fermi enerji seviyelerinin ve elektrik alan dağılımlarının farklı olmasından kaynaklanmaktadır (Igalson vd., 2009). Böylelikle aygıt içinde çeşitli noktalardaki elektron ve boşluk konsantrasyonu soğurucu tabaka içinde $V_{Se}-V_{Cu}$ kompleks veya In_{Cu} yer değiştirme kusurunun alıcı ve verici konfigürasyondaki dağılımları nedeniyle farklı olmaktadır. İncelenen örnek kısa devre koşulunda uzun süre boyunca ışığa maruz bırakıldığında (RLSS uygulandığında) alıcı seviyelerde daha fazla kusurun olduğu ve böylelikle aygıtın dolum faktörü değerinin etkilendiği söylenebilmektedir (Zabierowski vd., 2007).



Şekil 6.10. F112+ kodlu Cu_P örnek için RLSS ve RLSO yarı kararlı durumunda kırmızı ışık altında alınan IV karakteristiklerinden elde edilen dolum faktörü değerlerinin sıcaklık bağımlı değişimleri

Özet olarak uygulanan bütün yarı kararlı durumlarda ve incelenen örnekler arasında düşük sıcaklıklarda F.F. bozunum (çift diyot) ve akım-çakışması etkisi yüksek sıcaklıklara göre daha belirgin bir biçimde görülmektedir. Kırmızı ışık altında alınan IV eğrilerinden karanlıkta ve aydınlık altında daha güçlü bir akım-çakışması etkisi ve daha fazla dolum faktörü kaybı ve dolayısıyla eklem bölgesine yakın bölgede daha

baskın bir bariyer olduğu belirtilmiştir (Igalson vd., 2003; Igalson, 2011). Özellikle soğurucu tabaka içinde Cu miktarının azaltılması (Cu_P) sonucunda F.F. bozunum etkisinin daha yüksek olduğu yapılan araştırmalar sonucunda görülmüştür. Ga oranının azaltılması sonucunda ise açık devre gerilim değerlerinin düştüğü gözlemlenmiştir (Mertens, 2005; Pudov, 2005; Igalson vd., 2009)

REL ve LS altında farklı yarı kararlı durumlarda (Şekil 6.9a) F.F. değerinin farklı olmasının ana sebebi, eklem içinde akımın akmasını engelleyen fotona duyarlı bariyerlerin var olmasıdır. Bu fotona duyarlı (photosensitive) olan bariyerler, özellikle düşük sıcaklıklarda aydınlık ve karanlık altında alınan IV eğrilerinde görülen akım-çakışması etkisine ve çift diyot karakteristiğinin oluşumuna neden olmaktadır. CIGSe/CdS arayüzünden birkaç nm uzaklıkta ve çok yüksek net taşıyıcı konsantrasyonuna sahip olan “ p^+ ” veya “kusurlu” tabaka olarak adlandırılan ve serbest yük taşıyıcılarının hareketini etkileyen bir enerji engelinin varlığı bu tür davranışların ortaya çıkmasına neden olabilmektedir (Wei vd., 1998; Igalson vd., 2001; Igalson vd., 2003a; Igalson vd., 2003b; Igalson vd., 2005; Zabierowski vd., 2007; Igalson, 2007; Igalson vd., 2009; Urbaniak, 2010; Rau vd., 2011). Bu enerji engelinin Niemegeers ve arkadaşlarının ön gördüğü ODC (sıralı tuzak bileşeni - ordered defect compound) olarak adlandırılan özel bir tuzak katmanı olmadığı düşünülmektedir. (Niemegeers vd., 1998). Bu bariyer materyal içinde var olan kusurların relaksasyonu sırasında kendiliğinden ortaya çıkarak yük akışını engellemektedir. Ayrıca, Lany ve Zunger’in yaptığı teoriksel hesaplamalar p^+ modelini doğrulamaktadır. Diğer bir ifade ile iki çeşit kusurun p^+ katmanına etki edebileceği düşünülmektedir. Bu kusurlar $V_{Se} - V_{Cu}$ kompleks çifti ve In_{Cu} yer değiştirme kusurlarıdır (Igalson vd., 2013). CIGSe/CdS arayüz civarında biriken negatif yüklü saf $V_{Se} - V_{Cu}$ ve In_{Cu} kusurlarının homojen olmayan dağılıma sahip oldukları düşünülmektedir (Bölüm 4.2). Lany ve Zunger’in kompleks kusur modelinde, REL ve LS durumundaki aygıt içindeki homojen olmayan katkılamının (non-uniform doping) kaynağı, Fermi enerji seviyesinin iletkenlik bandına yakın olduğu yerde $V_{Se}-V_{Cu}$ kompleks kusurunun alıcı konfigürasyonda arayüz civarında dört adet elektronu veya In_{Cu} yer değiştirme kusurunun derin nötral merkezinde iki adet elektronu muhafaza edebilmesidir.

Bakır içeriği az olan örneklerin IV eğrileri, yarı kararlı davranış açısından daha belirgin olmasına rağmen, oda sıcaklığında her iki örneğinde beyaz ışık altındaki performansları birbirine benzerdir. Cu_P örneklerdeki F.F. kayıpları daha fazladır. Cu_R örneklerde ise F.F. bozunumu Cu_P örneğe nazaran daha az seviyelerdedir. Bunun sebebi ise Cu_R örneklerde ileri beslemede var olan bariyerin daha düşük seviyede olması sonucunda uygulanan yarı kararlı davranışlarda çok fazla değişimin görülmemesine neden olmasıdır (Igalson vd., 2009). Igalson ve arkadaşlarının yaptığı simülasyon çalışmaları sonucunda dolum faktörü kaybının (F.F. bozunum) alıcı konfigürasyonunda $V_{Se}-V_{Cu}$ kusurunu temsil eden p^+ katmanındaki fazla alıcı konsantrasyonuna ve/veya p^+ katmanın kalınlığına bağlı olduğunu göstermişlerdir. p^+ tabakasının seçilen konsantrasyon ve tabaka kalınlığı değerlerinde IV karakteristikleri üzerine etkisinin CIGSe/CdS arayüzündeki Fermi enerji seviyesinin çakılı olma durumuna, tampon tabakanın katkılama yoğunluğuna ve CIGSe/CdS arasındaki iletkenlik bant uyuşmazlığına (CBO-conduction band offset) bağlı olduğu gösterilmiştir (Igalson vd., 2003; Igalson vd., 2009; Urbaniak vd., 2011; Igalson vd., 2013). Dolayısıyla buradan incelenen örnekler üzerinde farklı yarı kararlı durumlar altında IV eğrilerinin farklı davranışlar göstermesinin sebebi olarak Fermi enerji seviyesinin çakılı olmaması ve tampon tabakanın katkılama yoğunluğu gibi farklı tampon/soğurucu arayüz parametrelerine sahip olması gösterilebilir. Bu parametreler soğurucu ve pencere tabakası arasındaki voltaj dağılımındaki değişimlerin nasıl belirgin olduğunu tanımlamaktadır. Voltaj dağılımlarındaki bu değişim ise nicel olarak alıcı ve verici konfigürasyonlardaki $V_{Se}-V_{Cu}$ veya In_{Cu} kusurunun dağılımı ile benzer özellikler göstermektedir (Igalson vd., 2009; Igalson vd., 2013).

İncelenen bütün örneklerde en yüksek aygıt performansı beyaz ışık altında gerçekleşmektedir. Örneklerin beyaz ışık ile aydınlatılması özellikle F.F. değerinin gelişmesine neden olmaktadır. Bu durum CdS tampon tabakanın yasak enerji aralığından daha büyük enerjiye sahip fotonların (CdS tabaka boyunca) soğurulmasından kaynaklanmaktadır (Igalson vd., 2013). Ele alınan p^+ tabakası modelinde, tampon tabakada soğurulan fotonlar sadece tampon tabakasının taşıyıcı konsantrasyonunu değil ayrıca soğurucu tabakadaki taşıyıcı konsantrasyonunu da

değiştirmektedir. Yani mavi dalga boyuna sahip fotonlar tarafından üretilen boşluklar, arayüz bölgesindeki soğurucu tabakaya doğru sürüklenmekte ve burada elektronlar tarafından işgal edilen tuzaklar ile yeniden birleşmekte ve yok olmaktadır. Böylelikle p^+ katmanın taşıyıcı konsantrasyonu azalmakta ve dolayısıyla beyaz ışık altında aygıt performansı daha iyileşmektedir. Diğer bir ifade ile beyaz ışık ile sağlanan boşluklar, verici durumundaki $V_{Se} - V_{Cu}$ kompleks kusurunun sayısını arttırarak, p^+ tabakasının etkisini azaltmaktadır (bariyeri düşürmektedir). Üretilen bu boşluklar $V_{Se} - V_{Cu}$ alıcı konfigürasyonunda yakalanan elektronlar ile yok olarak elektron sayısını azaltmaktadır (Igalson vd., 2007).

LSS ve LSO koşulunda dolum faktörü değerinin farklı olmasının sebebi ise p^+ tabakasında ışık altındaki açık devre ve kısa devre koşulunda elektron/boşluk yük yoğunluğu oranının büyük farklılığından dolayı $V_{Se} - V_{Cu}$ veya In_{Cu} yük durumlarının yeniden dağılımından kaynaklanabilmektedir (Zabierowski vd., 2007; Zabierowski, 2011).

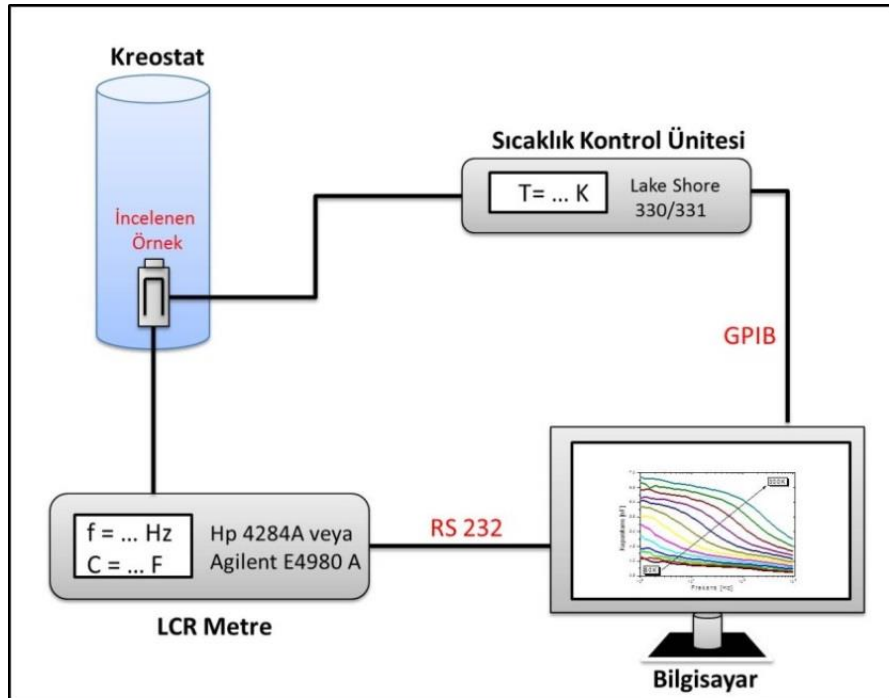
Arayüze yakın yerlerde $V_{Se} - V_{Cu}$ kompleks kusuru sığ alıcı seviyesi, In_{Cu} yer değiştirme kusuru ise derin nötral merkez olarak davranmaktadır. Boşluk yakalanma işlemi sırasında herhangi bir ısısal aktive olan bariyer olmadığı durum sadece In_{Cu} yer değiştirme kusuru için mümkün olabilmektedir (Igalson vd., 2013).

Sonuç olarak ışık altında ve karanlıkta yapılan IV analizleri sonucunda her iki yarı kararlı (alıcı konfigürasyonundaki V_{Se} ($V_{Se} - V_{Cu}$) ve In_{Cu} yer değiştirme) kusur, soğurucu tabaka içinde arayüze yakın yerde bulunan p^+ tabakasının oluşumuna neden olduğu yorumu yapılabilmektedir. Yapılan araştırmalar sonucunda gözlemlenen akım-çakışması ve dolum faktörü kaybı p^+ tabakasına neden olan bu yarı kararlı kusurların varlığından meydana gelmektedir. Literatürde yapılan simülasyon çalışmaları sonucunda p^+ tabakasının etkinliğini azaltmanın yolu başlıca Fermi enerji seviyesinin çakılı olması, CdS tampon tabakasının katkılama yoğunluğunun arttırılması ve CIGSe/CdS arayüzünde CBO olmaması ile sağlanabilmektedir (Igalson vd., 2003a; Igalson vd., 2003b; Igalson, 2007; Igalson vd., 2009a; Igalson vd., 2009b; Igalson vd. 2013). Boşluk yakalanma için herhangi bir bariyerin olmaması In_{Cu} yer değiştirme kusurunu, akım-çakışması etkisine sebep olan kusur yapmaktadır. Beyaz ışık içindeki mavi renkteki spektrumun varlığı REL

durumdaki In_{Cu} kusurları içinde yakalanan yükleri ortadan kaldırmaktadır (Zabierowski vd., 2011). Bakır içeriği fazla ve içerisindeki galyum oranı % 18 olan soğurucu tabakaya sahip CIGSe tabanlı güneş pilinde bu tür davranışların azaldığı ve aygıt performansının arttığı söylenebilmektedir.

6.2. Farklı Yarı Kararlı Durumlarda Admittans Spektroskopisi (AS)

Çizelge 5.1.'de $Cu/(In+Ga)$ ve $Ga/(In+Ga)$ oranları verilen Set 1 örnek grubu üzerinde farklı yarı kararlı (REL, RLS, WLS ve REV) durumlarda sıcaklık bağımlı (80 K - 300 K) kapasitans-frekans (CF_T) ölçümleri yapılmıştır. Kapasitans-frekans ölçümleri standartlara uygun olarak üretilen vakum altında çalışan ev yapımı sıvı azot kreostat ve kapalı sistem helyum kreostat, Pfeiffer marka turbo moleküler vakum pompası, Hp 4284A ve Agilent E4980 A Precision marka LCR Metre, Lake Shore 330 ve 331 marka sıcaklık kontrol ünitesi kullanılarak bilgisayar kontrollü olarak gerçekleştirilmiştir. Admittans spektroskopisi ölçüm sisteminin şematik diyagramı Şekil 6.11.'de gösterilmiştir.



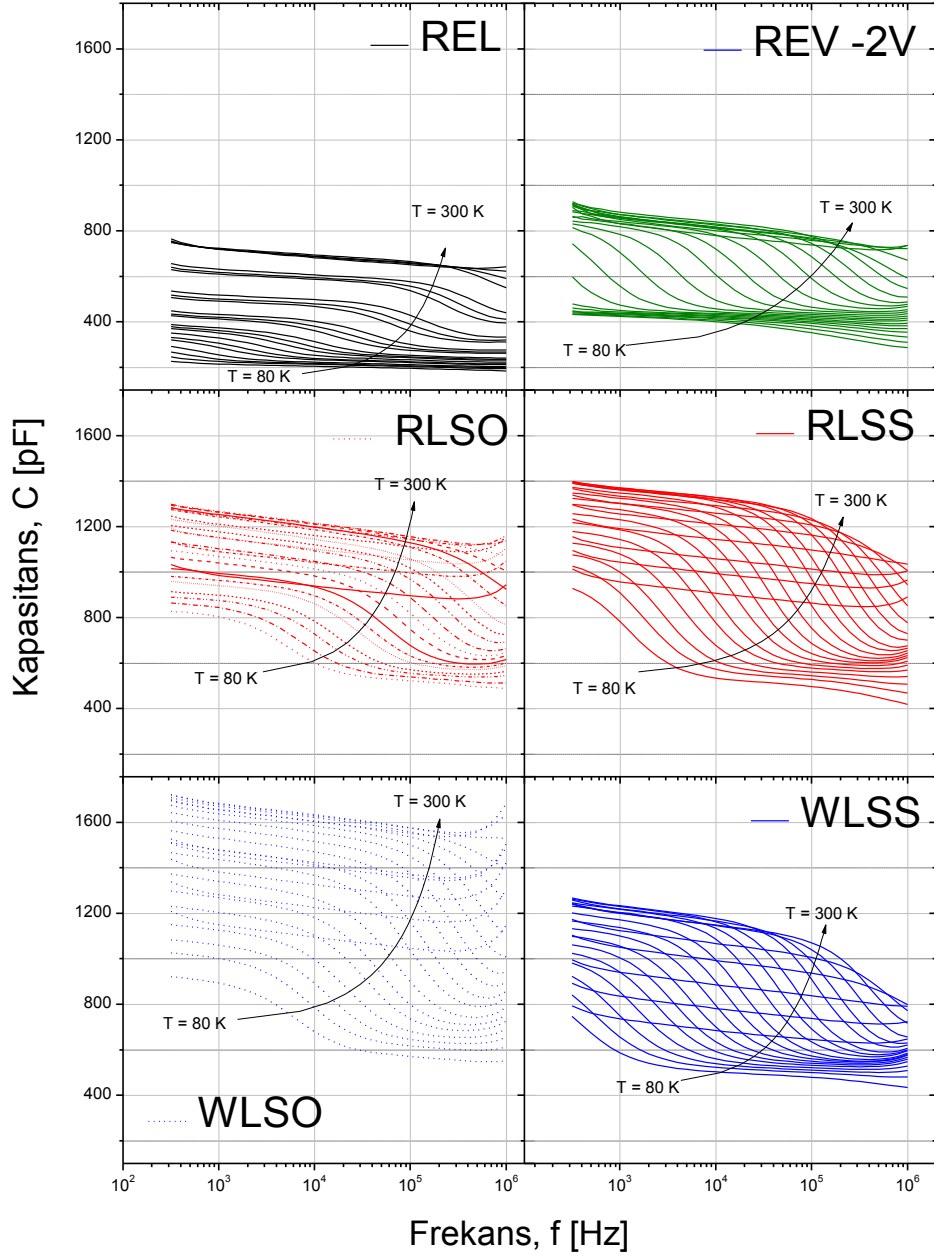
Şekil 6.11. Admittans Spektroskopisi (AS) ölçüm sisteminin şematik diyagramı (CF ölçümü)

İncelenen aygıt üzerine gönderilen ac osilatör sinyal genliği sinüsoidal ve 50 mV olarak seçilmiştir. Ele alınan CIGSe tabanlı örnekler üzerine yapılan admittans ölçümleri için tarama yapılan frekans aralığı ise 100 Hz ile 2 MHz arasındadır. Aygıt üzerinde uygulanan REL, LSO ve REV yarı kararlı durumları oluşturmak için izlenen prosedürler Bölüm 5.3.1. ve 6.1.'de anlatılmıştır. Uygulanan bütün yarı kararlı durumlarda ve bütün örnekler için yapılan admittans spektroskopisi ölçümleri 0 V dc gerilim altında alınmıştır.

6.2.1. Sıcaklık bağımlı Kapasitans–Frekans (CF_T) ölçüm sonuçları

Şekil 6.12., 6.13. ve 6.14.'de farklı yarı kararlı durumlar altında sırasıyla F113+, F113- ve F112+ kodlu örneklere ait sıcaklık bağımlı kapasitans-frekans değişimleri çizilmiştir. Elde edilen verilerden yüksek sıcaklıklarda ($T > 250$ K) kapasitans değerinin frekans ile göreceli olarak daha sabit kaldığı görülmektedir. Ga ve Cu içeriğine bağlı olmaksızın uygulanan bütün yarı kararlı durumlar altında $80 \text{ K} < T < 250 \text{ K}$ sıcaklık aralığında tek bir kapasitans adımı gözlemlenmektedir. Yüksek frekans değerlerinde kapasitans değeri, geometrik kapasitans ($C = \frac{\epsilon\epsilon_0 A}{d}$) değerine yaklaşmaktadır. Jasenek ve arkadaşları bu durumun soğurucu tabakanın dielektrik relaksasyonundan kaynakladığını öne sürmektedir (Jasenek vd., 2000). İncelenen örnekler yüksek şiddette ışığa maruz bırakıldığında (LS yarı kararlı durumu) veya uzun süre boyunca gerilim altına bırakıldığında (REV yarı kararlı durumu) kapasitans değerinin arttığı görülmektedir. LS koşulu altında kapasitans değerinin artması gövde CIGSe materyali içindeki kalıcı foto-iletkenlik (PPC) durumu ile açıklanabilmektedir (Meyer vd., 1999). LS altında soğurucu tabakaya doğru olan elektron enjeksiyonu sonucunda net alıcı konsantrasyonu artmaktadır. Bu durum ışık altına maruz bırakılan bu tip aygıtlarda kapasitans değerinin artmasına sebep olmaktadır. REV yarı kararlı durumu altında kapasitans değerinin artmasının sebebi ise ters besleme altında soğurucu tabaka içindeki negatif yük yoğunluğunun artmasından kaynaklanmaktadır (Meyer vd., 1999).

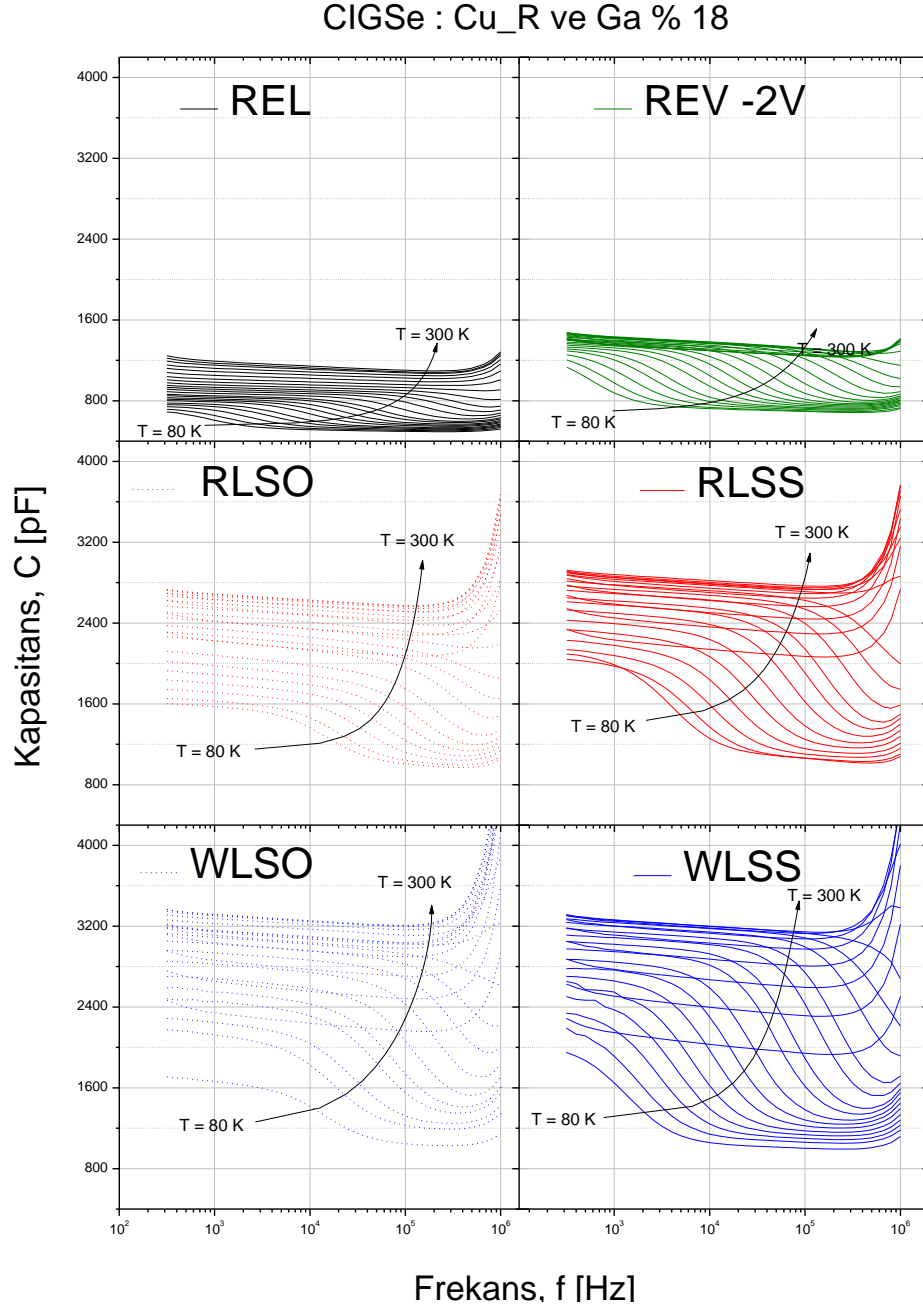
CIGSe : Cu_P ve Ga % 18



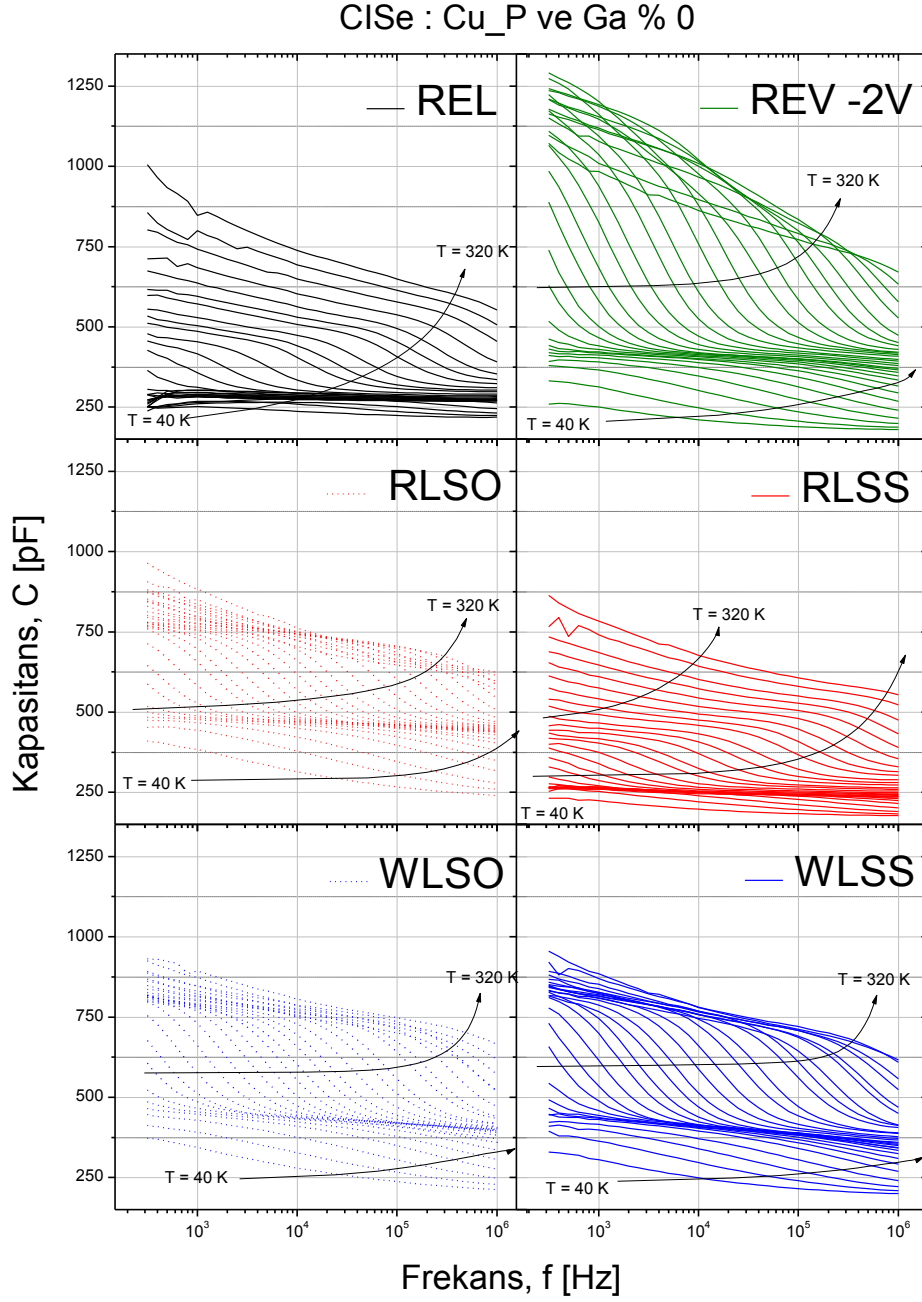
Şekil 6.12. F113+ kodlu Ga % 18, Cu_P örnek için farklı yarı kararlı durumlarda sıcaklık bağımlı CF değişimleri

Uygulanan bütün yarı kararlı durumlarda $80 \text{ K} < T < 250 \text{ K}$ sıcaklık aralığında gözlemlenen tek adım biçimindeki değişim, literatürde N1 sinyali olarak adlandırılan tuzak durumu olarak tanımlanabilir (Igalson ve Edoff, 2005; Eisenbarth vd., 2010; Zabierowski vd., 2011; Urbaniak vd., 2015). N1 sinyali, frekans bağımlı yapılan kapasitans ölçümlerinde yüklerin bu tuzak seviyesinde yakalanma/yayımlanma

işleminin gerçekleştiğini göstermektedir. N1 tuzak seviyesi CIGSe/CdS arayüzü civarında Fermi enerji seviyesi ile tuzak enerji seviyesinin çakıştığı yerde konumlanmakta ve bu durumda $e_n = c_n$ olmaktadır (Zabierowski ve Edoff, 2005).



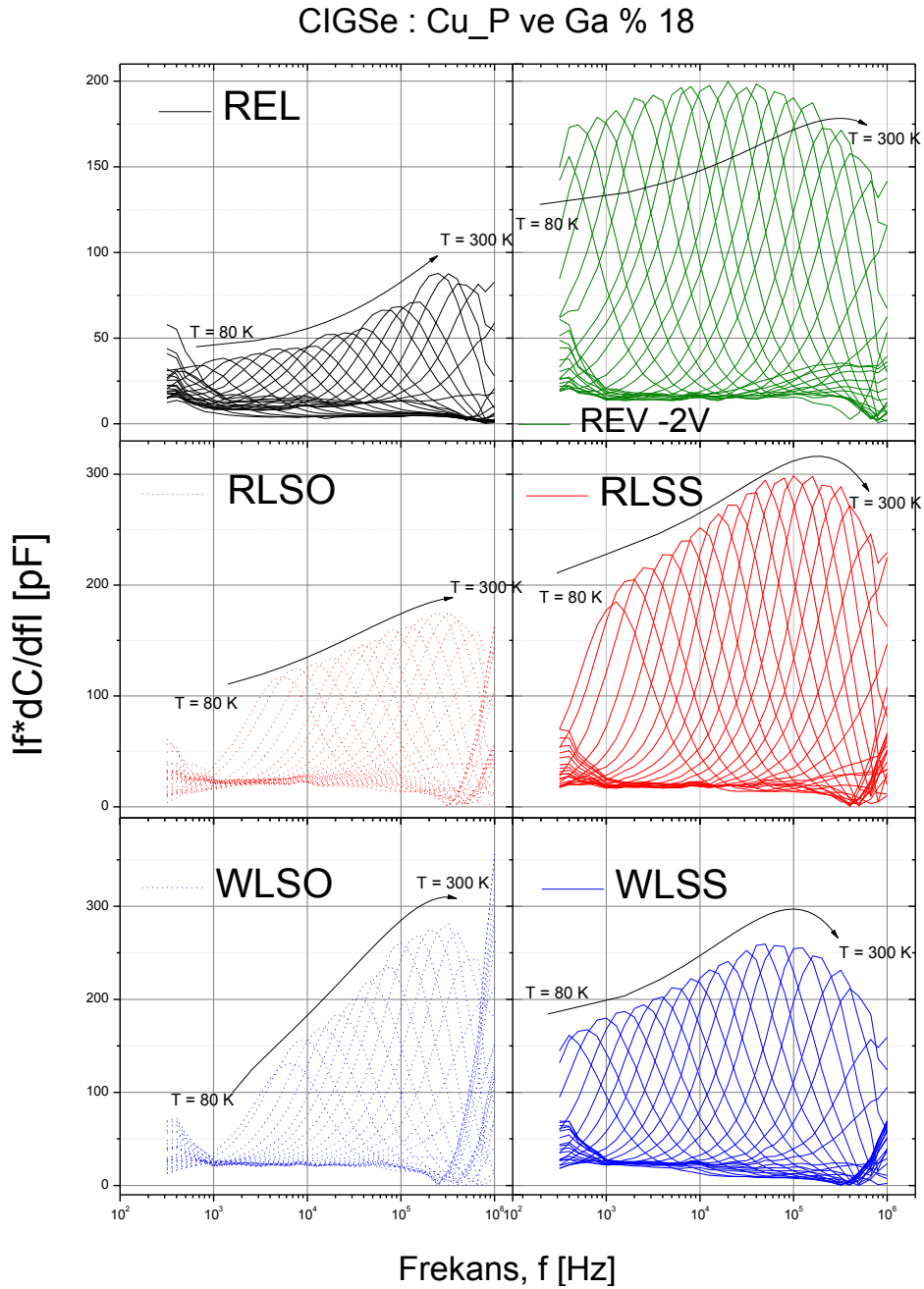
Şekil 6.13. F113- kodlu Ga % 18, Cu_R örnek için farklı yarı kararlı durumlarda sıcaklık bağımlı CF değişimleri



Şekil 6.14. F112+ kodlu Ga % 0, Cu_P örnek için farklı yarı kararlı durumlarda sıcaklık bağımlı CF değişimleri

Ancak, LS veya REV koşulu altında gözlemlenen kapasitans değerinin artması Jasenek ve arkadaşları tarafından yapılan yorumun geçersizliğini ortaya çıkarmaktadır. Niemegeers ve arkadaşları ise bu durumun arayüz durumlarından kaynaklandığını öne sürmüşlerdir (Niemegeers vd., 1998). Bu durumda ise kapasitans adım yüksekliği (SH), eklem n-tip tükenmiş bölge genişliği ($W_n =$

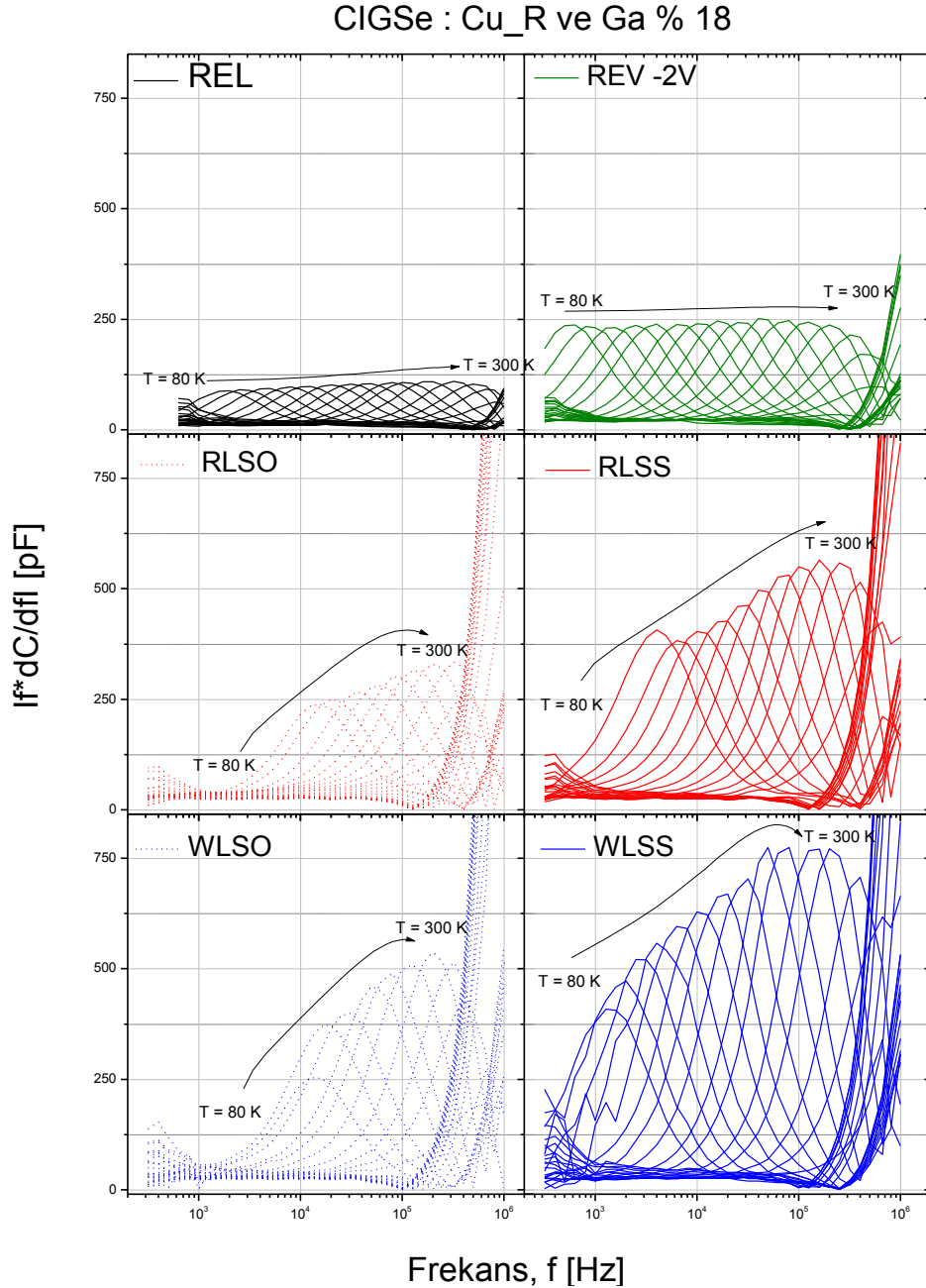
$d_{cas} + d_{i-zno}$) ile uyum halinde olması ve LS ve REV koşulu sonrasında bu genişliğin belirgin bir biçimde değişmemesi gerekmektedir.



Şekil 6.15. F113+ kodlu Ga % 18, Cu_P örnek için farklı yarı kararlı durumlarda sıcaklık bağımlı $|fdC/df| - f$ değişimleri

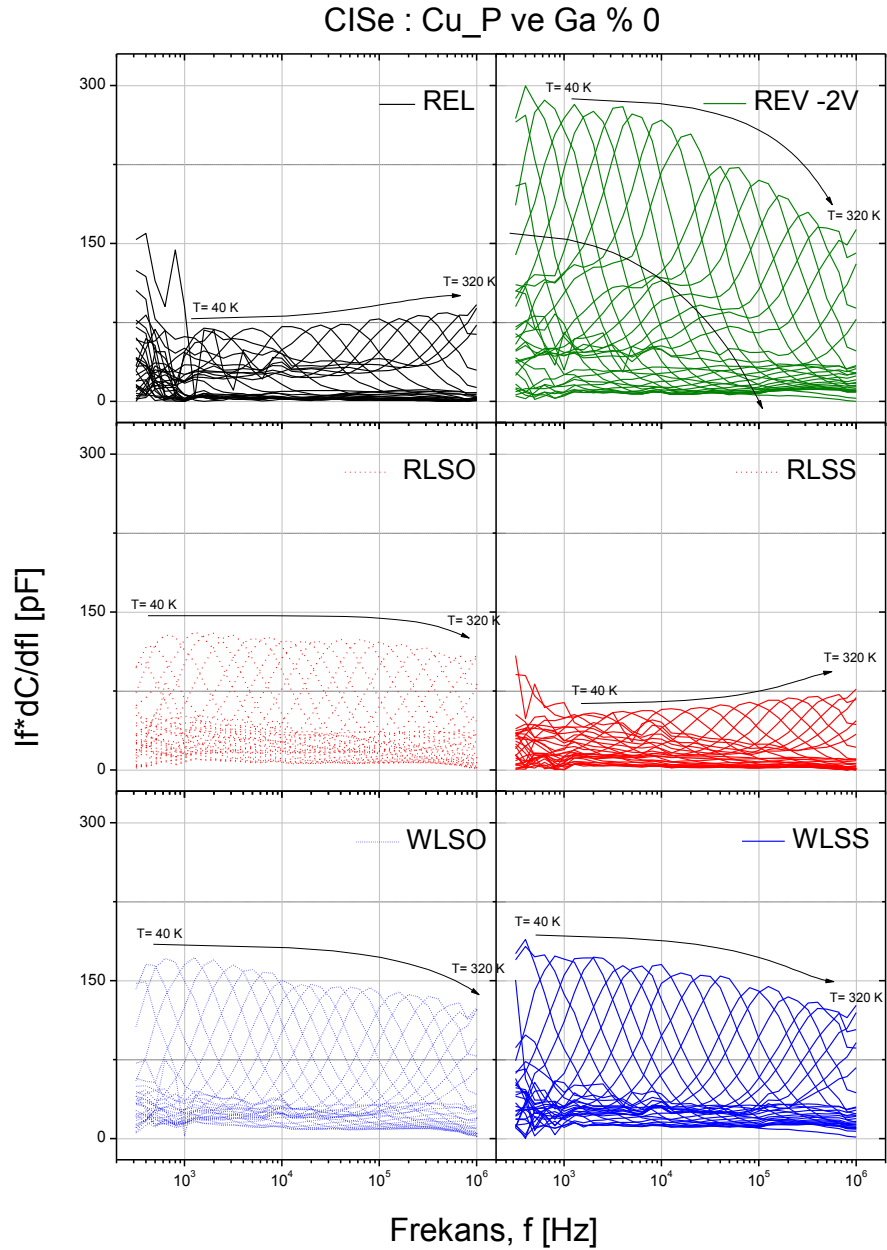
F112+ örnek koduna sahip Ga içeriği % 0 olan CIGSe tabanlı güneş pili için AS ölçümleri 40 K – 320 K sıcaklıklar arasında yapılmıştır. F112+ koduna sahip aygıt için yapılan AS ölçümlerinde, N1 sinyalinin yanı sıra ikinci bir adım gözlemlenmiştir

(Şekil 6.14.). Gözlemlenen bu adımın literatürde N2 sinyali olarak adlandırılan tuzak seviyesinden kaynaklandığı söylenebilir (Igalson vd., 2002; Eisenbarth vd., 2010; Urbaniak vd., 2015). Gözlemlenen N1 ve N2 sinyallerinin hangi tip kusur çeşidi (azınlık/çoğunluk yük taşıyıcıları) olduğunu belirleyebilmek için DLTS analizi yapılmıştır. Bu sinyaller üzerine tartışmalar Bölüm 6.3.'de daha geniş bir biçimde anlatılmıştır.



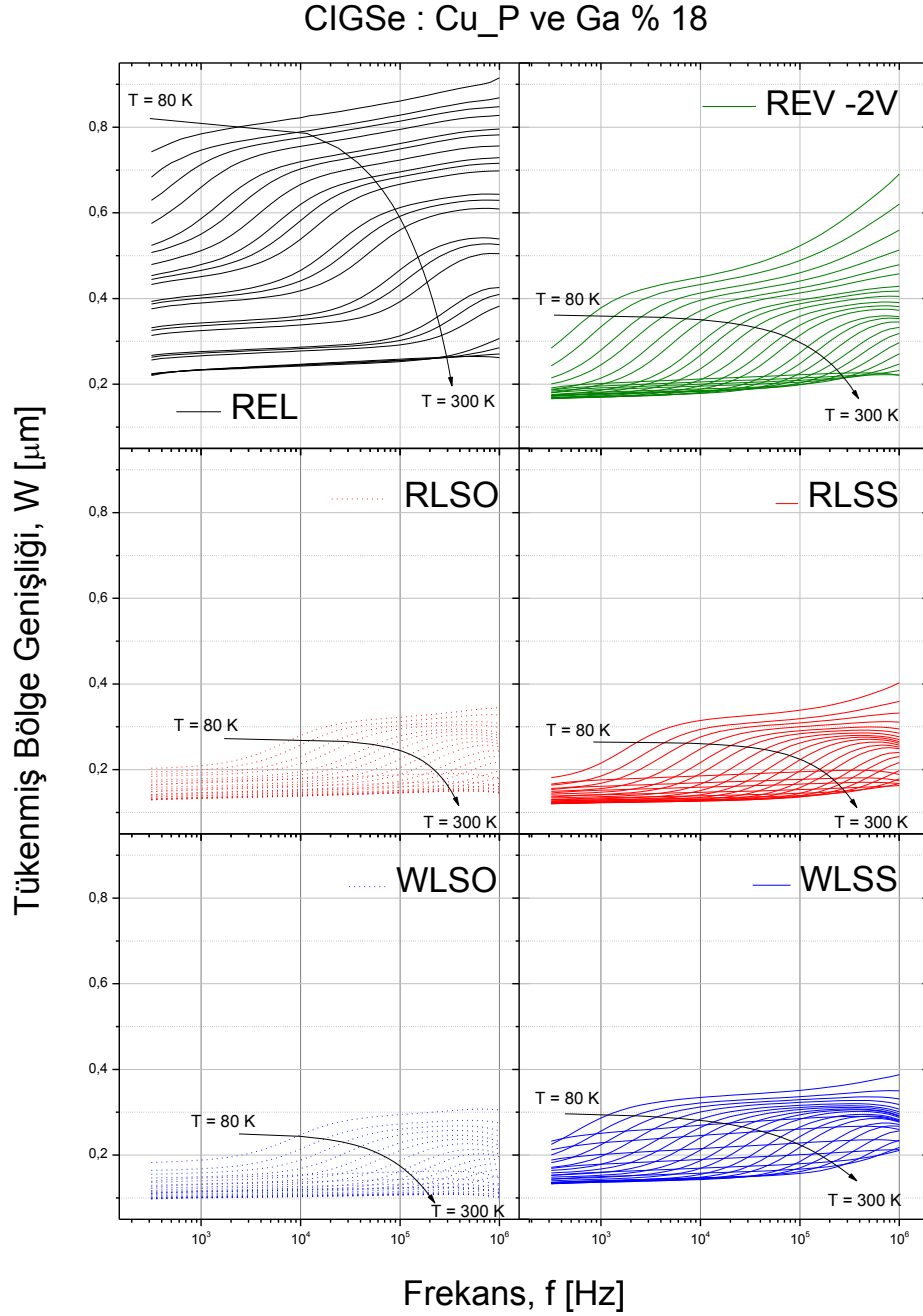
Şekil 6.16. F113- kodlu Ga % 18, Cu_R örnek için farklı yarı kararlı durumlarda sıcaklık bağımlı $|fdC/df| - f$ değişimleri

İncelenen bazı örneklerde kapasitans – frekans değişimlerinde gözlemlenen adım çok açık değildir. Diğer bir yandan ise ikinci bir sinyalin varlığının da olasılığı yüzünden CF değişimlerin differansiyelini almak (admittans spektrumlarını çizmek), var olan sinyalleri daha kolayca belirleyebilmek için daha uygun bir yöntem olmaktadır. Bu yüzden Şekil 6.15., 6.16. ve 6.17.'de farklı yarı kararlı durumlar altında sırasıyla F113+, F113- ve F112+ kodlu örneklere ait sıcaklık bağımlı admittans spektrumları ($f dC/df - f$) çizilmiştir.



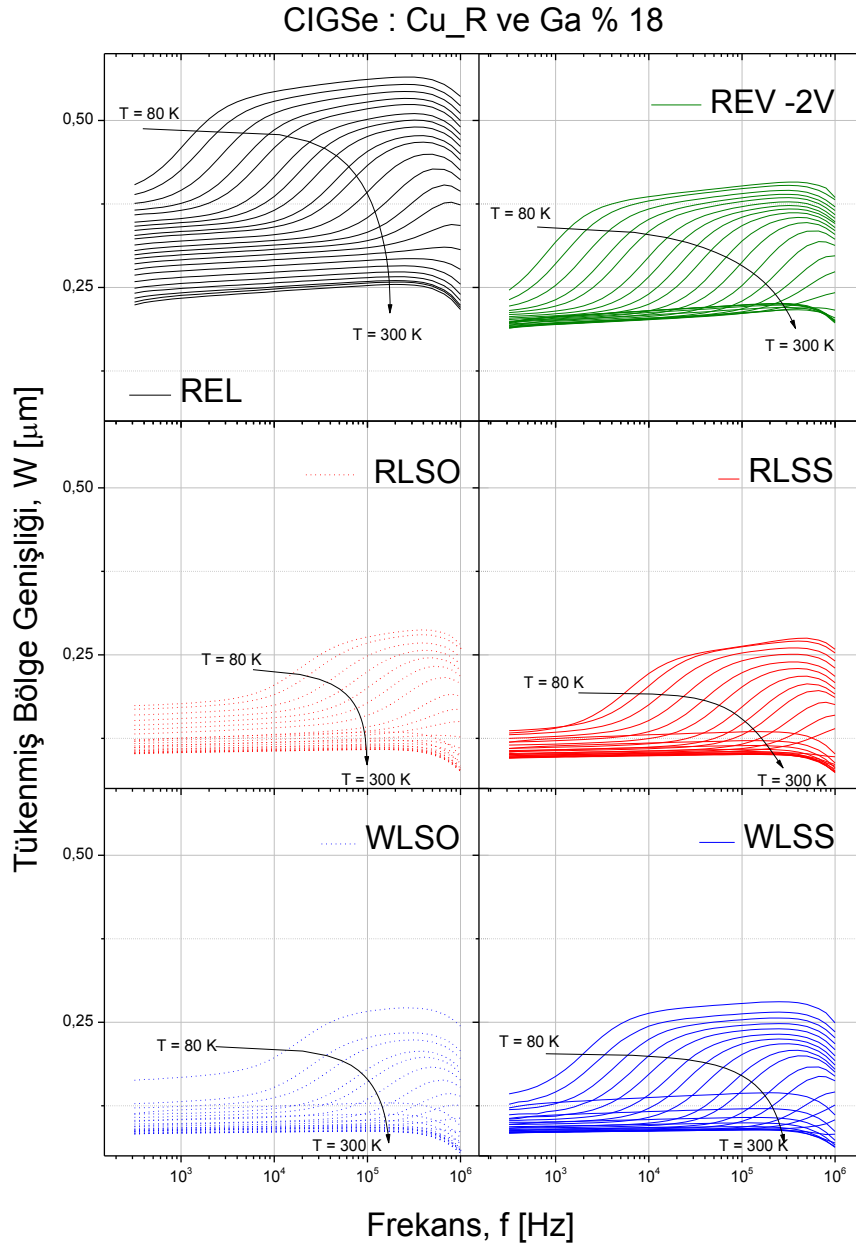
Şekil 6.17. F112+ kodlu Ga % 0, Cu_P örnek için farklı yarı kararlı durumlarda sıcaklık bağımlı $f dC/df - f$ değişimleri

Çizilen admittans spektrumlarından sıcaklık bağımlı olarak N1 sinyalinin tepe noktaları yüksek frekanslara doğru kaydığı gözlemlenmektedir. Ayrıca uygulanan farklı yarı kararlı durumlarda N1 sinyalinin konumu değişmektedir. Özellikle bakır içeriği az olan CIGSe tabanlı aygıtlarda alınan admittans spektrumlarına bakıldığında ikinci tuzak seviyesi olan N2 sinyali açıkça görülebilmektedir (Şekil 6.17.).



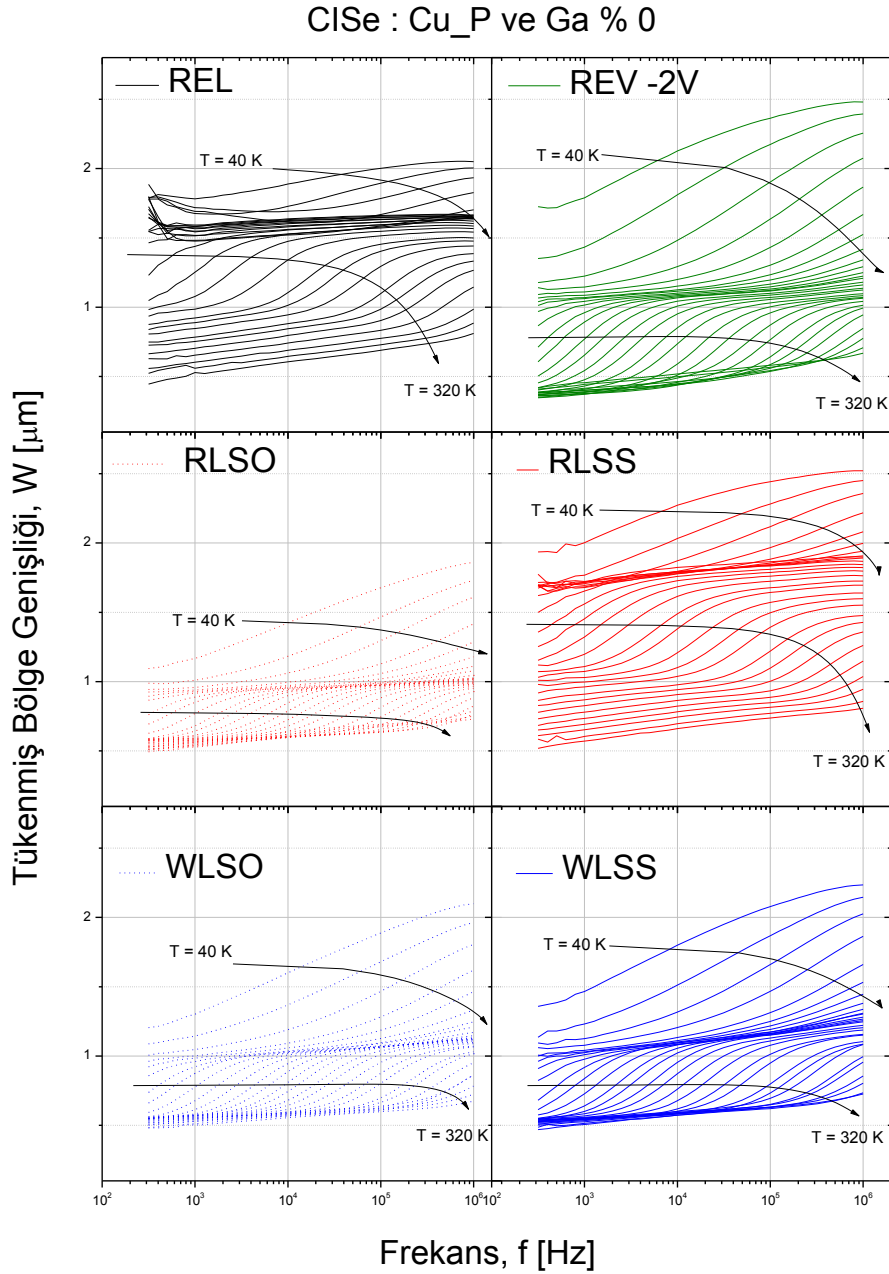
Şekil 6.18. F113+ kodlu Ga % 18, Cu_P örnek için farklı yarı kararlı durumlarda sıcaklık bağımlı $w - f$ değişimleri

Admittans spektrumlarında gözlenen kapasitans adımlarının değişimlerini daha iyi anlayabilmek için tükenmiş bölge genişliklerinin frekansa göre değişimleri sıcaklık bağımlı olarak Şekil 6.18., 6.19. ve 6.20.'de çizilmiştir. Burada tükenmiş bölge genişlikleri basit bir paralel plakalı kapasitör modeli ele alınarak hesaplanmıştır. Bu model ile ilgili yetersizlikler kısım 5.1.5.1'de (sayfa 84) vurgulanmıştır. LS ve REV yarı kararlı durumu altında net alıcı konsantrasyonunun artması sonucunda tükenmiş bölge genişliklerinin daraldığı net bir biçimde gözlemlenmektedir.



Şekil 6.19. F113- kodlu Ga % 18, Cu_R örnek için farklı yarı kararlı durumlarda sıcaklık bağımlı $w - f$ değişimleri

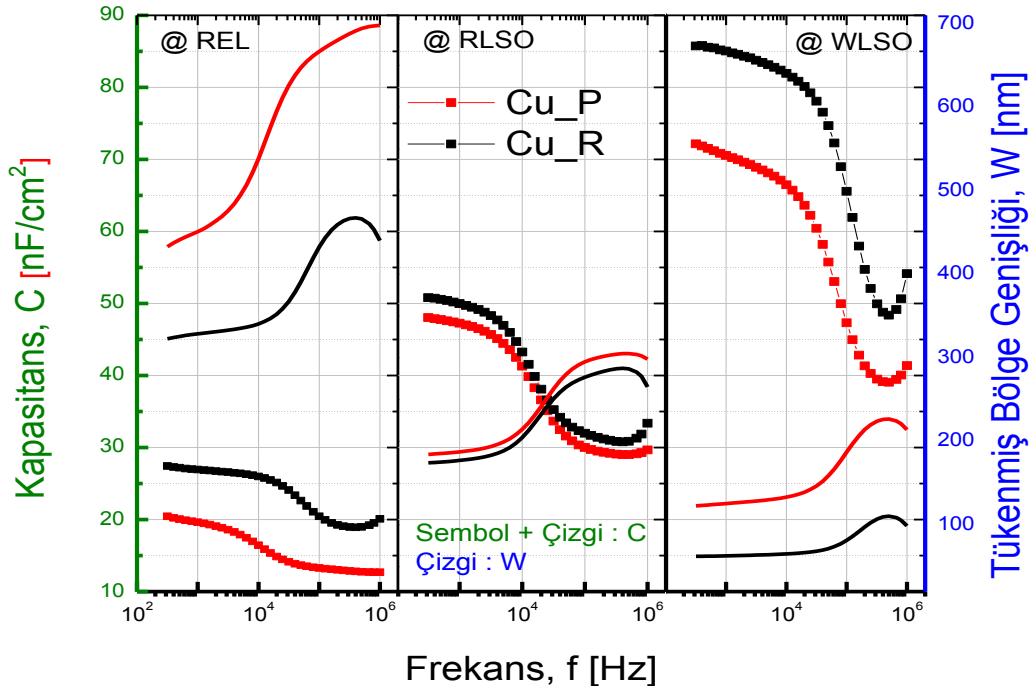
Ga içeriği 0 olan CIGSe aygıt yapısı için çizilen $w-f$ eğrilerinden, birbirinden farklı iki adımın değişimi (N1 ve N2 sinyali) açıkça görülmektedir (Şekil 6.20.). Ele alınan bütün örnekler ve uygulanan bütün yarı kararlı durum için sıcaklık arttıkça ($T > 250$ K) oluşan kapasitans adımının ortadan kaybolduğu gözlemlenmektedir.



Şekil 6.20. F112+ kodlu Ga % 0, Cu_P örnek için farklı yarı kararlı durumlarda sıcaklık bağımlı $w - f$ değişimleri

Şekil 6.21.'de ise F113 örnek kodlu Ga içeriği % 18 olan hem Cu_P hem de Cu_R CIGSe tabanlı örnekler için REL, RLSO ve WLSO koşullarında $C-f$ ve $w-f$ eğrileri

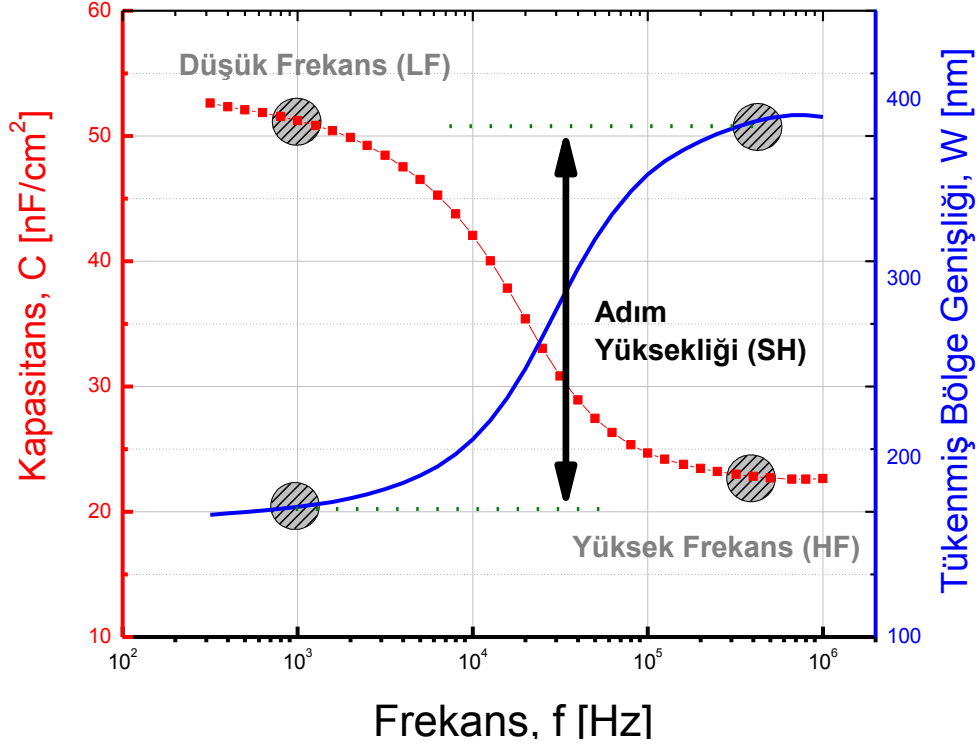
seçilen tek bir sıcaklık değeri için gösterilmiştir. Bu sıcaklık değeri REL koşulu için 170 K, RLSO koşulu için 80 K ve WLSO koşulu için 140 K'dir. Seçilen sıcaklık değerlerinin uygulanan yarı kararlı duruma göre farklı olmasının sebebi, bu sıcaklık değerlerinde gözlemlenen kapasitans adımının en düzgün biçimde olmasındandır. Burada en düzgün adımın seçilme nedeni ise N1 sinyalinden gelen katkının maksimum olabileceğinin düşünülmesindedir. Bunlar göz önüne alındığında farklı Cu içeriğine sahip olan Cu_P ve Cu_R örnekler, yüksek ışığa maruz bırakıldığında daha yüksek kapasitans değerine ulaştığı gözlenmektedir. Cu_R örnekten elde edilen kapasitans değeri bütün frekans aralığında Cu_P örnek ile kıyaslandığında daha yüksek olduğu görülmektedir. Buna bağlı olarak tükenmiş bölge genişlikleri ise ışığa maruz bırakıldığında daralmaktadır. Bakır içeriği fazla olan Cu_R örneklerde elde edilen tükenmiş bölge genişliği bakır içeriği az olan Cu_P örneklere kıyasla daha düşüktür.



Şekil 6.21. F113 kodlu Ga % 18, Cu_P ve Cu_R örnek için farklı yarı kararlı durumlarda $C-f$ ve $w-f$ değişimleri

Adımın en düzgün görüldüğü sıcaklık değerlerinde elde edilen $w-f$ eğrilerinden adım yüksekliği (SH) değerleri hesaplanmıştır. Şekil 6.22.'de AS yönteminden elde edilen $w-f$ eğrilerinden adım yüksekliği değerinin hesaplanma yöntemi gösterilmiştir.

Kapasitans adımının gözlemlendiği yüksek frekans ve düşük frekans değerlerinden elde edilen tükenmiş bölge değerlerinin farkı, adım yüksekliği (SH) değerini vermektedir.



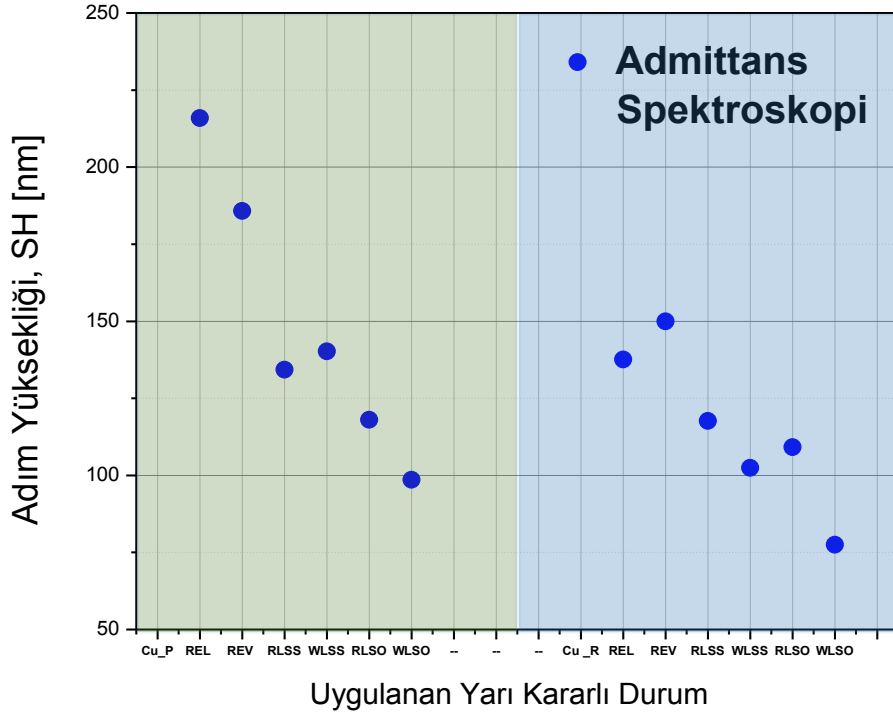
Şekil 6.22. AS yöntemi yardımıyla adım yüksekliği (SH) değerinin hesaplama yöntemi

Farklı yarı kararlı durumlar altında admittans spektroskopisi yardımıyla adım yüksekliği değeri Ga içeriği % 18 olan CIGSe tabanlı aygıt için hesaplanmıştır. Farklı yarı kararlı durumlar için hesaplanan SH değerleri Şekil 6.23.'te gösterilmiştir.

Şekil 6.23.'den anlaşılacağı gibi uygulanan bütün yarı kararlı durumlarında Cu_P örnek için adım yükseklik değerleri, Cu_R örneğinkinden daha fazladır. Örneği ışık altına maruz bıraktığımızda adım yüksekliği değerlerinde azalma gözlemlenmekte ve her iki farklı örnek için adım yükseklik değerlerindeki azalma eğilimi uygulanan yarı kararlı duruma durumuna göre aynı sıralamayı izlemektedir ($SH_{REL} > SH_{REV} > SH_{LSS} > SH_{LSO}$).

Şekil 6.15., 6.16. ve 6.17.'de verilen $|fdC/df| - f$ eğrilerinin tepe noktalarına karşılık gelen frekans değerleri dikkate alınarak incelenen her bir örnek için yayımlanma oranları hesaplanmıştır. Hesaplanan yayımlanma oranlarından sıcaklığa bağlı

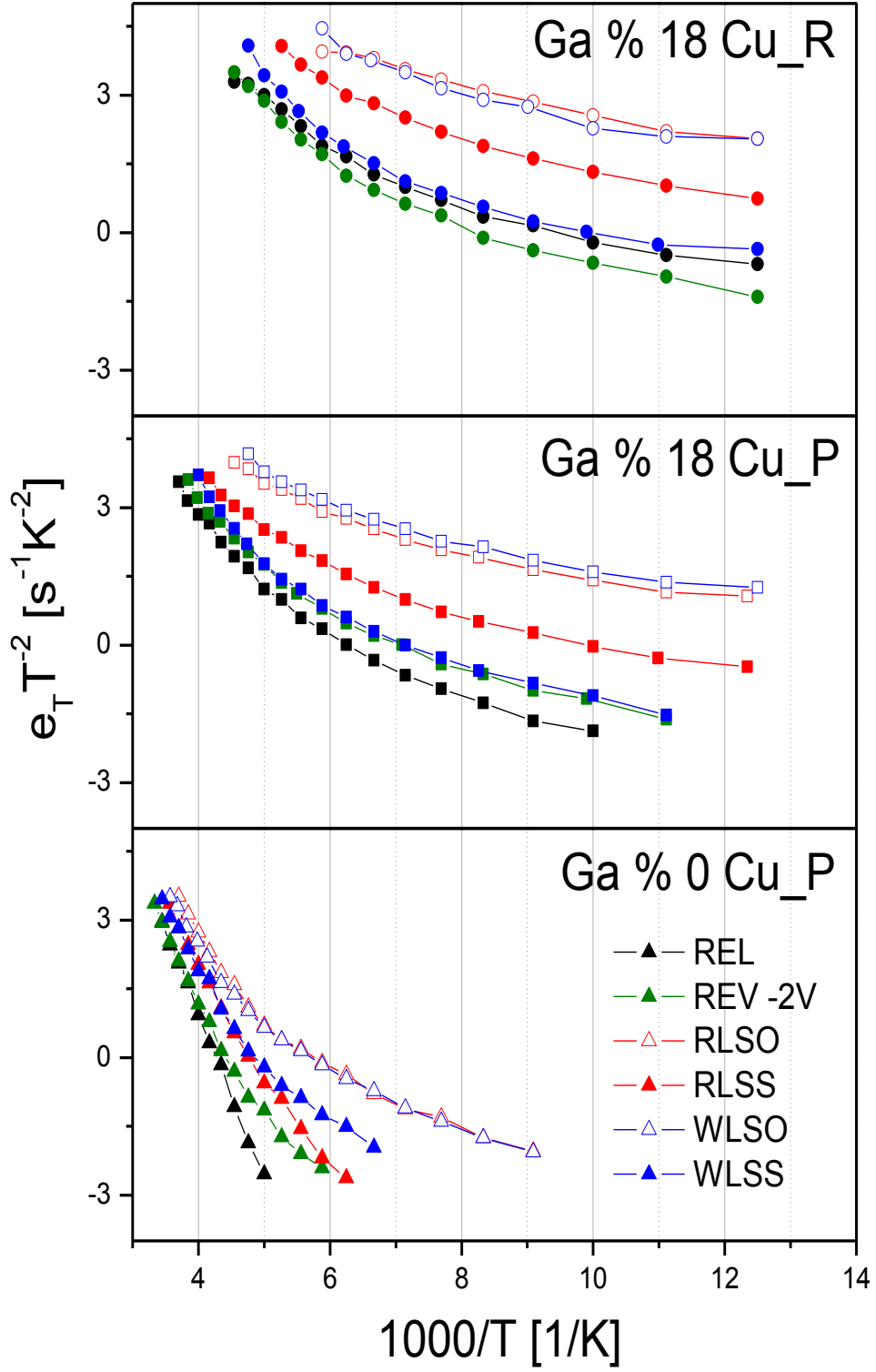
değişimleri Arrhenius eğrisi çizilerek Şekil 6.24.'de Ga içeriği % 18 ve 0 olan Cu_P ve Cu_R örnek için verilmiştir.



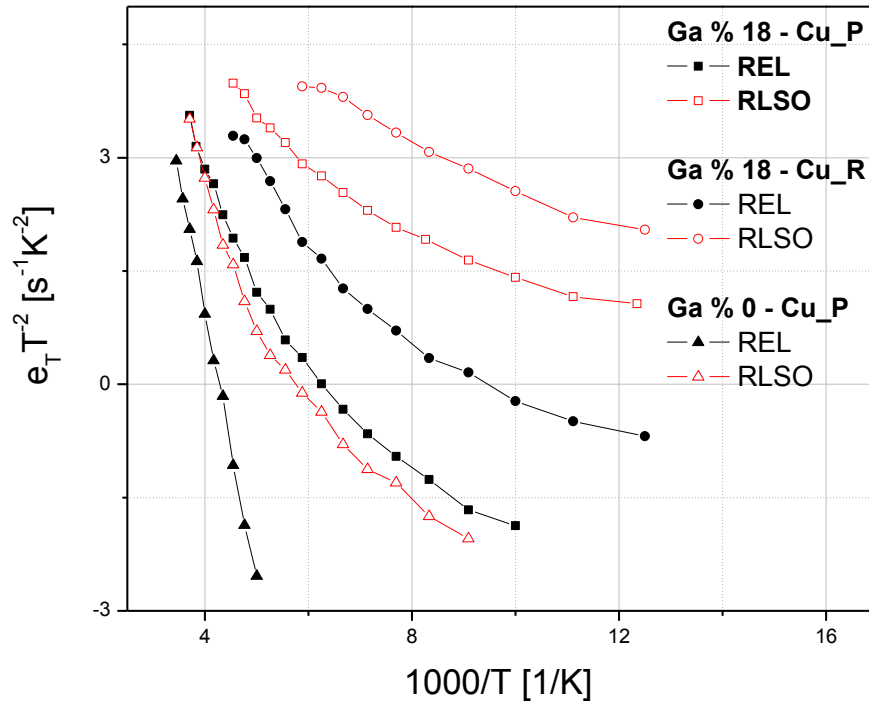
Şekil 6.23. Farklı yarı kararlı durumlar altında AS yöntemi yardımıyla hesaplanan SH değerleri

Arrhenius eğrilerine bakıldığında incelenen tüm örnekler başlangıç koşulu olan REL koşulu ile karşılaştırıldığında, LSO sonrasında en yüksek yayımlanma oranının çıktığı görülmektedir. REV -2V yarı kararlı durumunda ise sadece Ga içeriği % 18 olan Cu_R örnek en düşük yayımlanma oranına sahipken, LSS durumunda ara değerler elde edilmiştir.

Şekil 6.25.'de ise REL ve RLSO altında AS yönteminden elde edilen Arrhenius eğrileri görülmektedir. Uygulanan yarı kararlı durumların hepsinde bütün sıcaklık aralığında Cu_R örnek için hesaplanan yayımlanma oranlarının, Cu_P örneğinkinden daha yüksek olduğu gözlemlenmektedir. Ga içeriği % 0 olan CISE tabanlı aygıtı RLSO yarı kararlı durumu altına bıraktığımızda AS analizinden elde edilen Arrhenius eğrisi, Ga içeriği % 18 olan Cu_P örneğin REL durumundaki davranışına benzemektedir.



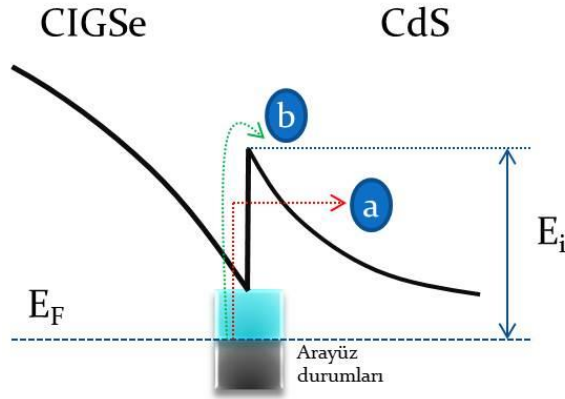
Şekil 6.24. Farklı yarı kararlı durumlar altında AS yöntemi yardımıyla hesaplanan $e_T T^{-2} - 1000/T$ değişimleri



Şekil 6.25. REL ve RLSO altında AS yöntemi yardımıyla hesaplanan $e_T T^{-2} - 1000/T$ değişimleri

Ele alınan örnekler için yapılan admittans spektroskopi analizlerinden Ga içeriği % 18 olan CIGSe tabanlı aygıt için tek bir kapasitans adımı gözlemlenirken, Ga içeriği % 0 olan CIGSe tabanlı aygıt için ayrırtedilebilir iki farklı kapasitans adımı gözlemlenmiştir. N1 ve N2 sinyalleri olarak adlandırılan bu tuzak seviyelerinin aktivasyon enerjileri Arrhenius eğrilerinden görüldüğü gibi incelenen örneklerle bağlı olarak birbirinden farklıdır. Admittans adımının konumu ve buna bağlı olarak tuzak enerji seviyelerinin farkı CIGSe tabanlı aygıtlarda genellikle gözlemlenen bir durum olarak söylenebilmektedir (Igalson vd., 2009; Erslev vd., 2011; Urbaniak vd., 2013). Şekil 6.24 ve 6.25.'de gösterilen Arrhenius eğrilerinden görülebildiği gibi var olan tuzak seviyelerinin aktivasyon enerjileri incelenen örneğin geçmişine oldukça bağlıdır. İncelenen örnekler için çizilen Arrhenius eğrilerinin özellikle Ga içeriği % 18 olan CIGSe tabanlı aygıt için lineer olmadığı görülmektedir. Arrhenius eğrilerinin lineer olmaması, arayüz civarında oluşan elektrik alan şiddetinin varlığından kaynaklanmaktadır (Igalson ve Zabierowski, 2000; Zabierowski ve Igalson, 2000; Zabierowski ve Edoff, 2005; Zabierowski, 2011). Böylelikle uygulanan farklı yarı kararlı durumlar altında N1 sinyalinin kaymasının sebebi iki farklı parametreden

kaynaklanmaktadır. Bunlar; tuzak seviyesinin aktivasyon enerjisi ve uygulanan yarı kararlı durum sonucunda arayüz civarında oluşan elektrik alan şiddetidir. Literatürde bu modele ısısal yardımlı tünelleme (Thermally Assisted Tunnelling - TAT) adı verilmektedir. TAT modeli ele alınarak LS sonucunda yayımlanma oranının artmasının sebebi Fermi enerjisi seviyesinin iletkenlik bandına doğru kayması ile ve dolayısıyla bariyer yüksekliği ve elektrik alan şiddetinin azalması ile açıklanabilmektedir (Zabierowski, 2011). REV yarı kararlı durumu sonucunda ise elektrik alan şiddetinin arttığı, tuzak enerji seviyesinin incelenen örneğe bağlı olarak değişmediği veya arttığı söylenebilir (Igalson ve Zabierowski, 2000). Şekil 6.26.'da ısısal yardımlı tünelleme modeli ve ısısal yayımlanma modeli ile ilgili CIGSe/CdS arayüzünü gösteren şematik enerji bant diyagramı görülmektedir. Burada E_i ; Fermi enerjisi ile arayüz civarındaki CdS tabakanın iletkenlik bandı arasındaki enerji farkını göstermektedir. Yüksek elektrik alan şiddetinin varlığında bantlar bükülmekte ve E_i enerjisinden daha düşük enerji seviyelerinde CdS iletkenlik bandına tünelleme mümkün olmaktadır. Elektrik alan şiddetinin değişimi CIGSe/CdS arayüzüne yakın bölgedeki sanal p^+ tabakadaki negatif yüklerin azalması (LS sonrasında) ve birikmesi (REV sonrasında) sonucuna bağlı olarak Lany ve Zunger'in kompleks $V_{Se}-V_{Cu}$ ve In_{Cu} modeli ile açıklanabilmektedir (Igalson vd., 2003; Igalson vd., 2007).



Şekil 6.26. CIGSe/CdS arayüzünün şematik enerji bant diyagramı. Arayüz durumlarından (a) ısısal yardımlı tünelleme - TAT (b) ısısal emisyon – TE işlemi

Ga içeriği % 0 olan Cu_P örnekten elde edilen Arrhenius eğrileri Ga içeriği % 18 olan örneğe nazaran daha lineer değiştiği görülmektedir. Arrhenius eğrisi lineer olduğu durumda, elektrik alan şiddetinin sıfır olduğu anlaşılmakta ve böylelikle ısısal

yayımlanma (Thermal Emission – TE) modeli geçerli olmaktadır. Pawel ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada aynı aktivasyon enerjisine sahip tuzak enerji seviyesi için ısısal yayımlanma ve ısısal yardımcı tünelleme modelini birbiri ile karşılaştırılmıştır. Ele alınan Arrhenius eğrilerinden tünelleme işleminin düşük sıcaklıklarda daha baskın olduğu gösterilmiştir. Sıcaklık artması ile ısısal yayımlanma işleminin daha olası olduğu ve ele alınan iki modelden elde edilen Arrhenius eğrilerinin birbirine yakın çıktığı rapor edilmiştir. Yüksek sıcaklıklarda ise ısısal yayımlanma işleminin baskın olduğu ve e_{TAT}/e_{TE} oranının bire yakın olduğu hesaplanmıştır (Zabierowski ve Igalson, 2000). Böylelikle yüksek sıcaklıklarda ısısal yayımlanma modeli baz alınarak elde edilen yayımlanma oranı e_n ;

$$e_n = \sigma_n v_{th}^n N_C \exp\left(\frac{-E_A}{kT}\right) \quad (6.1)$$

$$e_n = \xi_0 T^2 \exp\left(\frac{-E_A}{kT}\right)$$

şeklinde verilmektedir. Burada k ; Boltzman sabiti ($8.617 \times 10^{-5} \text{ eV K}^{-1}$), σ_n ; Elektron yakalanma tesir kesiti, v_{th}^n ; elektronlar için termal hız ve N_C ; iletkenlik bant durum yoğunluğu terimleridir. ξ_0 ise sıcaklıktan ve entalpiden bağımsız yayımlanma katsayısıdır (Krysztopa vd., 2013). İncelenen örnekler için yüksek sıcaklık bölgesinde ısısal yayımlanma modeli baz alınarak tuzak enerji seviyesi ve yayımlanma katsayı değeri uygulanan farklı yarı kararlı durumlar için hesaplanmıştır. Bölüm 5.1.4.1.'de admittans spektroskopisi yöntemi açıklanmıştır.

Çizelge 6.1 ve 6.2.'de incelenen CIGSe ve CISE tabanlı aygıtların farklı yarı kararlı durumlar altında AS metodundan elde edilen sırasıyla tuzak aktivasyon enerjisi (E_A) ve yayımlanma katsayısı (ξ_0) değerleri verilmektedir. Sonuçlar incelendiğinde tüm örnekler ve uygulanan bütün yarı kararlı durumlar için tuzak aktivasyon enerjisi değerlerinin 33 meV ve 310 meV arasında değiştiği görülmektedir. İncelenen örnekler arasında aygıt içinde Ga içeriği azaldıkça tuzak enerji seviyesinin arttığı görülmektedir. En yüksek aktivasyon enerjisine CISE örnek için REL yarı kararlı

durumunda ulaşılmıştır. Kryzstopa ve arkadaşlarının CIGSe tabanlı güneş pili üzerine yapılan Modüle edilmiş Foto Akım (Modulated Photo Current - MPC) ve Foton-indükleme Akım Geçiş Spektroskopisi (Photo-induced Current Transient Spectroscopy – PICTS) çalışmasında N1 sinyalinin REL durumunda tuzak enerji seviyesi değerini, 300 ± 20 meV ve yayımlanma katsayısını $\approx 4 \times 10^8 s^{-1}K^{-2}$ olarak hesaplamıştır (Kryzstopa vd., 2013). Bu değerin CIGSe tabanlı aygıt için REL yarı kararlı durumunda bulunan aktivasyon değeri ile uyum halinde olduğu görülmektedir.

Çizelge 6.1. Farklı yarı kararlı durumlar altında AS'den elde edilen tuzak aktivasyon enerji değerleri

| Uygulanan Yarı Kararlı Durum | E_A (meV) | | |
|------------------------------|----------------------|----------------------|---------------------|
| | Ga % 18 - Cu_P CIGSe | Ga % 18 - Cu_R CIGSe | Ga % 0 - Cu_P CIGSe |
| REL | 140.0 | 95.8 | 309.8 |
| REV -2V | 124.9 | 112.1 | 255.1 |
| WLSS | 116.9 | 102.7 | 208.4 |
| RLSS | 83.3 | 64.0 | 233.4 |
| WLSO | 60.8 | 56.8 | 163.1 |
| RLSO | 59.4 | 33.6 | 174.8 |

Çizelge 6.2. Farklı yarı kararlı durumlar altında AS'den elde edilen yayımlanma katsayı değerleri

| Uygulanan Yarı Kararlı Durum | ξ_0 ($s^{-1}K^{-2}$) | | |
|------------------------------|--|--|---|
| | Ga % 18 - Cu_P CIGSe $\approx \times 10^4$ | Ga % 18 - Cu_R CIGSe $\approx \times 10^4$ | Ga % 0 - Cu_P CIGSe $\approx \times 10^6$ |
| REL | 2.44 | 1.00 | 9.28 |
| REV -2V | 1.61 | 2.69 | 0.99 |
| WLSS | 1.33 | 2.44 | 0.24 |
| RLSS | 0.36 | 0.49 | 0.80 |
| WLSO | 0.32 | 0.71 | 0.05 |
| RLSO | 0.23 | 0.12 | 0.10 |

Uygulanan yarı kararlı duruma göre aktivasyon enerji değerlerinde farklılıklar görülmektedir. Sanal p^+ tabakasındaki negatif yük dağılımının değişimi azınlık taşıyıcıların sebep olduğu N1 sinyalini ve elektrik alan şiddetini (REV koşulunu sonrasında artmakta / LS koşulu sonrasında azalmakta) etkilemektedir. Böylelikle CIGSe/CdS arayüzü civarındaki Fermi enerji seviyesinin konumu değişmektedir. LS altında incelenen bütün örneklerde Fermi enerji seviyesinin iletkenlik bandına doğru kaydığı hesaplanan aktivasyon enerji değerlerinden anlaşılabilir. REV koşulu altında ise sadece Ga içeriği % 18 olan Cu_R tabanlı örnekte Fermi enerji seviyesi valans bandına doğru kaymakta, diğer örneklerde ise LS'de olduğu gibi iletkenlik bandına yaklaşmaktadır (Zabierowski, 2011).

Literatürde yapılan çalışmalar sonucunda N1 sinyalinin CIGSe/CdS arayüzünde bulunan arayüz durumlarının sürekli dağılımından kaynaklandığı varsayımı kabul görmektedir (Niemegeers vd., 1998). AS Sonuçları incelendiğinde tüm örnekler ve uygulanan bütün yarı kararlı durumlar için hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri 4 farklı grup içinde toplanabilmektedir. Bunlar;

- $E_T \in (300 - 310) \text{ meV}$; CIGSe aygıtta @ REL koşulunda gözlemlendi,
- $E_T \in (230 - 260) \text{ meV}$; CIGSe aygıtta @ REV -2V ve @ RLSS koşulunda gözlemlendi,
- $E_T \in (140 - 210) \text{ meV}$; CIGSe aygıtta @ WLSS koşulunda ve CIGSe aygıtta @ REL koşulunda gözlemlendi,
- $E_T \in (40 - 110) \text{ meV}$; CIGSe aygıtta uygulanan bütün yarı kararlı durumlarda gözlemlendi,

şeklinde gruplandırılabilir. Burada gruplandırılan E_T enerji aralıkları için tek bir aktivasyon enerji seviye değeri ile tanımlanabilmektedir:

- $E_{T_A} \approx 310 \text{ meV}$
- $E_{T_B} \approx 250 \text{ meV}$
- $E_{T_C} \approx 190 \text{ meV}$
- $E_{T_D} \approx 40 - 110 \text{ meV}$

Zabierowski ve Edoff yukarıda belirlenen bu enerji değerlerinin, TAT modeli kullanılarak Arrhenius eğrilerine yapılan fit analizinde en güvenilir değerler

olduğunu rapor etmiştir (Zabierowski ve Edoff, 2005). Burada A, B, C ve D olarak tanımlanan enerji seviye değerlerinin, kendinden tutarlı elektronik yapı teorisinin ilk kuralı baz alınarak hesaplanan CIGSe tabanlı aygıtta var olan boşluk kusuru ve onun kompleksinin geçiş enerji değerleri ile uyuşum halinde olduğu söylenebilir. Burada A, B ve C grupları arasındaki aktivasyon enerji değerlerinin değişiminin sırasıyla In_{Cu} yer değiştirme kusuru ve $In_{Cu}+V_{Cu}$ kompleks kusurunun yük durumlarındaki değişimin sebep olduğu yorumu yapılabilir. Burada sadece D grubu için tek bir enerji değeri verilememiştir. D ile tanımlanan enerji seviye değeri ise V_{Se}^{++} kusuru ile ilintili olan arayüz durumlarının sürekli dağılımı ile elektron yakalanma işlemi olduğu söylenebilir. Çizelge 6.3.'de ele alınan örnekler için hesaplanan aktivasyon enerji değerleri (A, B, C ve D) ile elektronik yapı teorisinin ilk kuralından hesaplanan teoriksel değerler verilmektedir (Zhang vd., 1998; Wei vd., 1999).

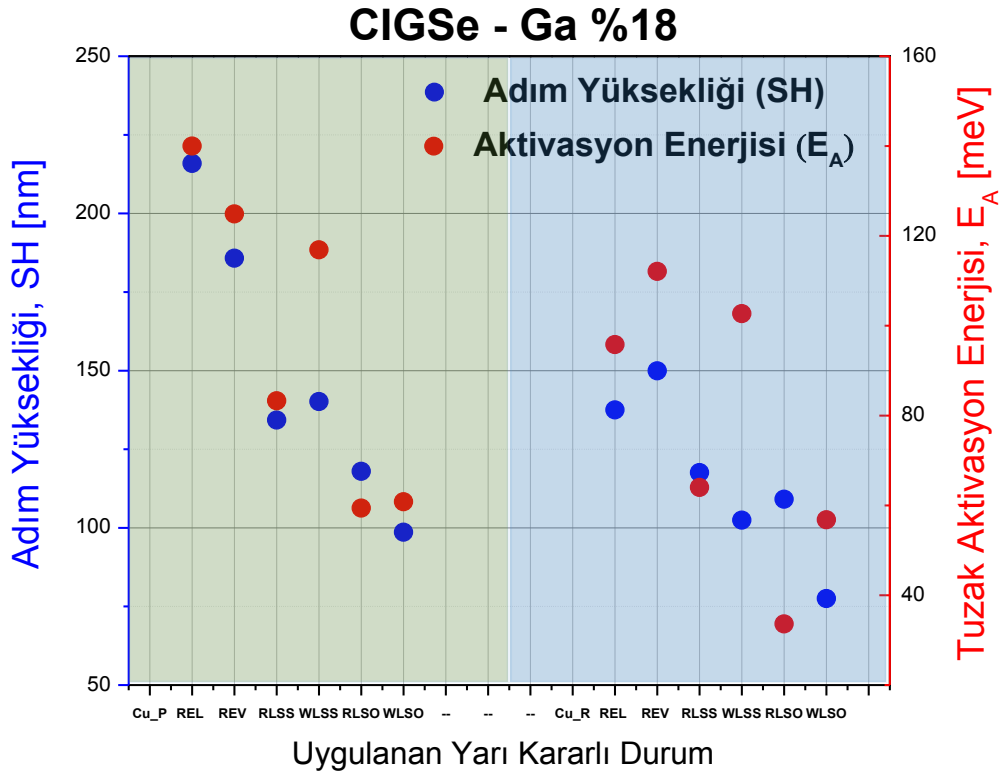
Çizelge 6.3. Ele alınan örnekler için hesaplanan tuzak aktivasyon enerji değerleri (A, B, C ve D) ile elektronik yapı teorisinin ilk kuralından hesaplanan teoriksel değerler

| | $E_{T_{Deneyssel}} (meV)$ | $E_{T_{Teoriksel}} (meV)$ | <i>Kusur</i> |
|----------|---------------------------|---------------------------|--------------------|
| A | 310 | 340 | In_{Cu}^{++} |
| B | 250 | 250 | In_{Cu}^+ |
| C | 190 | 200 | $In_{Cu} + V_{Cu}$ |
| D | 40-110 | 100 | V_{Se}^{++} |

AS analizlerinde gözlemlenen N1 sinyalinin kaynağının arayüz durumlarının sebep olduğu model ele alınırsa, uygulanan yarı kararlı duruma göre CIGSe/CdS arayüz bölgesindeki yüklerin yeniden dağılması ile Fermi enerji seviyesinin iletkenlik/valans bandına doğru kaydığını ve dolayısıyla bariyer yüksekliğinin değiştiği yorumu yapılabilir. Eğer N1 sinyali kompanse olmuş gövde verici durumlarından kaynaklandığı varsayılırsa, bariyer yüksekliğindeki değişimin sebebi kusur yük durumlarının veya kompleks kusur oluşumunun değişimi ile açıklanabilmektedir (Zabierowski ve Edoff, 2005). Bu model ele alınarak deneysel olarak hesaplanan tuzak aktivasyon enerji değerleri ile CIGSe aygıttaki boşluk kusurları için teoriksel

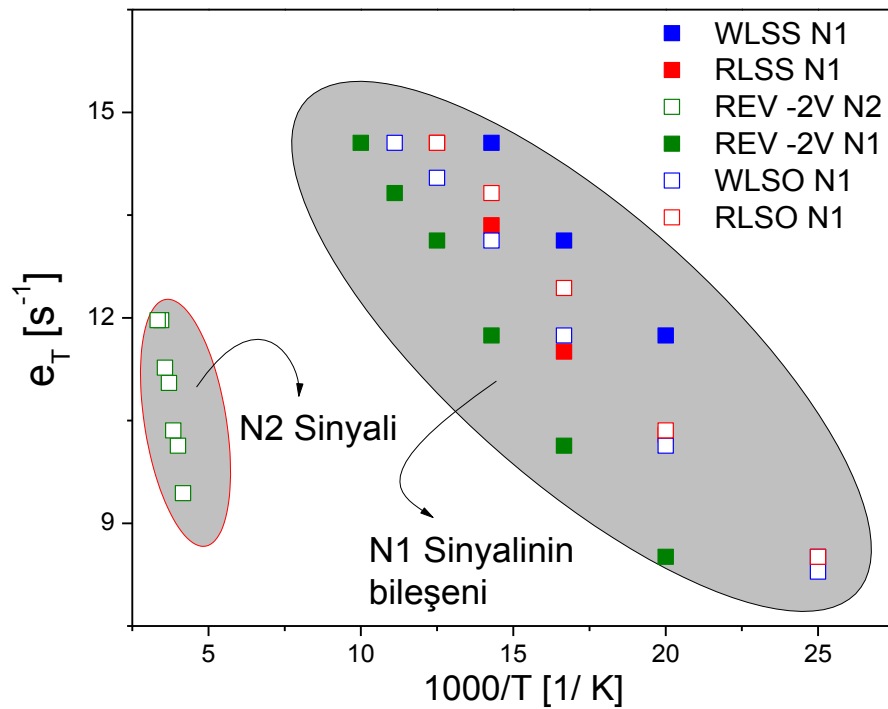
olarak hesaplanan geçiş enerji değerlerinin örtüştüğü görülmektedir. A, B, C ve D olarak tanımlanan enerji değerlerine bakıldığında yukarıda verilen bu iki modelinde geçerli olduğu söylenebilir. Aktivasyon enerji değerleri 310, 250 ve 190 meV olan enerji durumları sırasıyla In_{Cu}^{++} , In_{Cu}^+ ve $In_{Cu} + V_{Cu}$ kompanse olmuş gövde vericiler ile uyuşum halinde iken, son grup olan D durumu V_{Se} durumlarının sürekli dağılımı ile tanımlanabilir.

Ayrıca burada dikkat çeken diğer bir husus ise Ga içeriği % 18 olan CIGSe tabanlı aygıt için uygulanan yarı kararlı duruma göre hesaplanan aktivasyon enerji değerlerinde azalma eğilimi, adım yüksekliği değerlerinde olduğu gibi aynı davranış içindedir. Şekil 6.27.'de AS hesaplanan kapasitans adım yüksekliği değerleri ile N1 tuzak enerji seviyesinden hesaplanan aktivasyon enerjilerinin uygulanan yarı kararlı duruma göre eğilimi görülmektedir. Burada da Cu_P örnek için hesaplanan aktivasyon enerji değerleri, Cu_R örneğinkinden daha yüksek çıktığı gözlemlenmektedir. Tuzak aktivasyon enerji değerlerinde ki eğilim ise adım yüksekliğinde olduğu gibi; $E_{AREL} > E_{AREV} > E_{ALSS} > E_{ALSO}$ şeklindedir.



Şekil 6.27. AS yöntemi yardımıyla hesaplanan SH değerleri ile N1 tuzak enerji seviyesi arasındaki uygulanan yarı kararlı duruma göre eğilimi

Şekil 6.28.'de Ga içeriği % 0 olan Cu_P örnek için admittans spektroskopisinden elde edilen ikinci sinyal için çizilen Arrhenius eğrisi görülmektedir. Burada sadece REV yarı kararlı durumu altında daha derin bir tuzak seviyesi olan N2 sinyalin gözlemlendiği yorumu yapılabilmektedir (Igalson vd., 2002; Urbaniak vd., 2015). Diğer yarı kararlı durumlarda gözlemlenen ikinci sinyalin N2 sinyali olmadığı hesaplanan aktivasyon enerjilerinden söylenebilmektedir. Daha düşük sıcaklıklarda ($T < 100$ K) gözlemlenen bu sinyalin N1 tuzak seviyesinin farklı bileşenleri olduğu yorumu yapılabilmektedir (Zabierowski vd., 2011). N1 sinyalinin bileşenleri hakkında daha geniş bilgi bölüm 6.3.'de ayrıntılı bir biçimde anlatılmıştır.



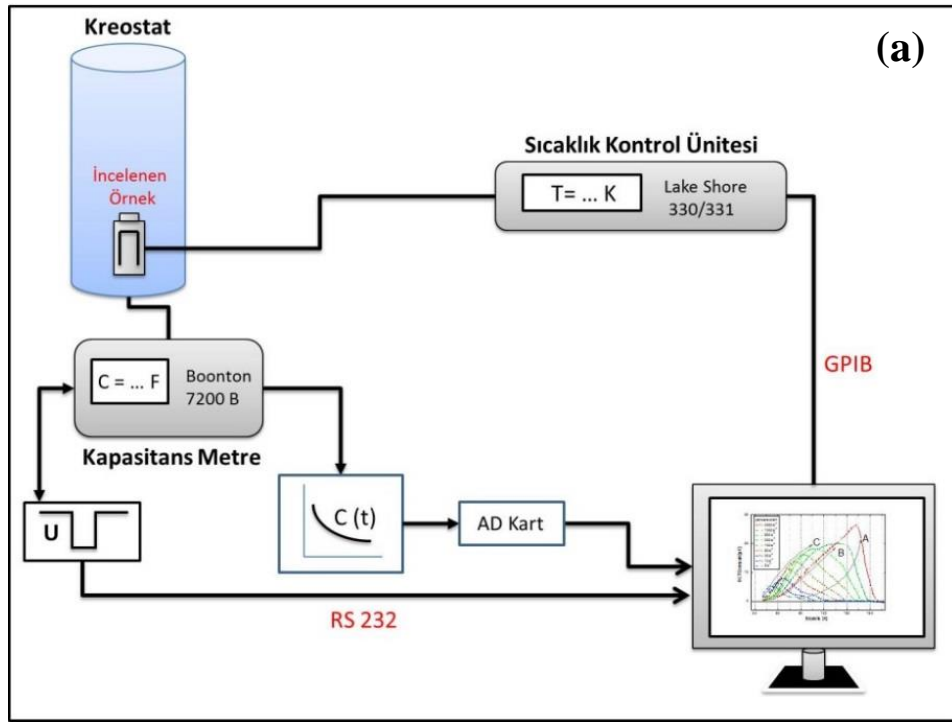
Şekil 6.28. Farklı yarı kararlı durumlarda Ga % 0 ve Cu_P örnek için AS yöntemi yardımıyla hesaplanan $e_T - 1000/T$ değişimleri

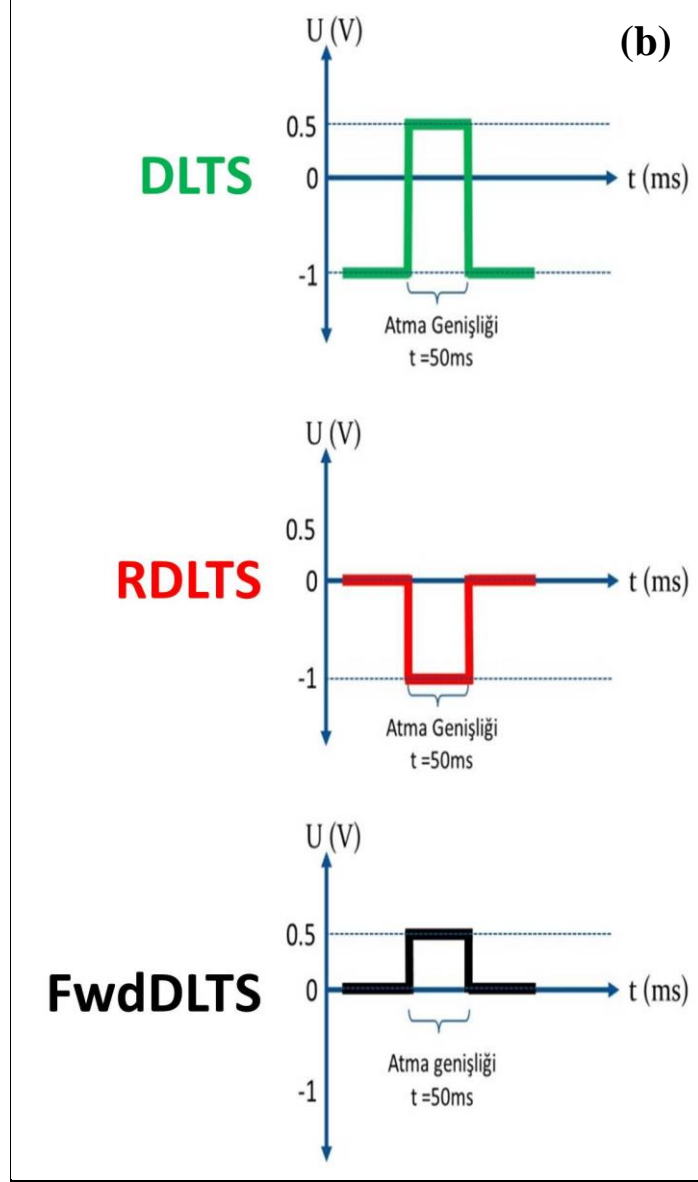
6.3. Farklı Yarı Kararlı Durumlarda Derin Seviye Geçiş Spektroskopisi (DLTS)

Çizelge 5.1.'de Cu/(In+Ga) ve Ga/(In+Ga) oranları verilen Set 1 örnek grubu üzerinde farklı yarı kararlı (REL, LS ve REV) durumlarda sıcaklık bağımlı (40 K - 300 K) Derin seviye geçiş spektroskopisi (DLTS) ölçümleri yapılmıştır. Kapasitans geçişleri ($C-t$), kapalı sistem helyum kreostat, Pfeiffer marka turbo moleküler vakum

pompası, Boonton 7200 kapasitans metre (ac frekans 1 MHz), National Instrument PCI-6521M DAQ (digital – analog sinyal dönüştürücü) kartı, Lake Shore 331 marka sıcaklık kontrol ünitesi kullanılarak bilgisayar kontrollü olarak ölçülmüştür. DLTS spektrumu, CONTIN adlı Laplace-DLTS yazılımı kullanılarak hesaplanmıştır. Derin seviye geçiş spektroskopisi ölçüm sisteminin şematik diyagramı Şekil 6.29a’da gösterilmiştir.

FwdDLTS, RDLTS ölçümleri için uygulanan sabit gerilim değeri $U_R = 0$ V, DLTS ölçümleri için sabit gerilim değeri $U_R = -1$ V olarak belirlenmiştir. Gerilim atma genişliği tüm ölçümlerde 50 ms seçilmiştir. Uygulanan gerilim atmaları RDLTS için $\Delta U = -1$ V, DLTS için $\Delta U = +1.5$ V ve FwdDLTS için $\Delta U = +0.5$ V’dir. Şekil 6.29b’de DLTS ölçümlerinde uygulanan gerilim atmalarının şematik gösterimi verilmektedir. DLTS spektrumu için pencere oranı değeri, 5 s⁻¹ ile 2000 s⁻¹ arasında seçilmiştir. Aygıt üzerinde uygulanan REL, LSO ve REV yarı kararlı durumları oluşturmak için izlenen prosedürler Bölüm 5.3.1. ve 6.1.’de anlatılmıştır.



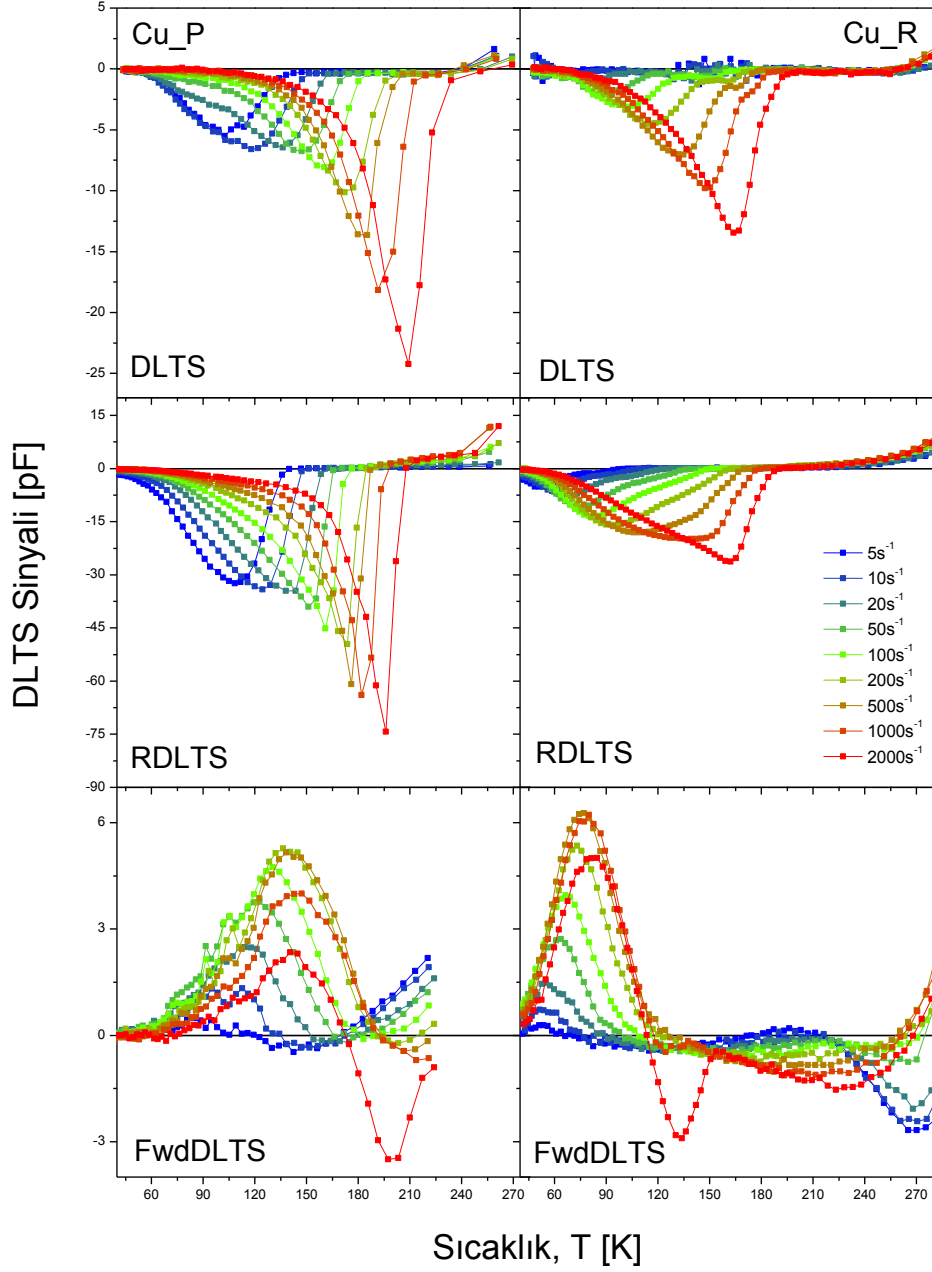


Şekil 6.29. a) Derin Seviye Geçiş Spektroskopisi (DLTS) ölçüm sisteminin şematik diyagramı b) DLTS ölçümlerinde uygulanan gerilim atmalarının şematik gösterimi verilmektedir

6.3.1. Farklı pencere oranlarında Derin Tuzak Geçiş Spektroskopisi (DLTS) ölçüm sonuçları

Şekil 6.30., 6.31., 6.32. ve 6.33.'de F113 ve F112 kodlu örneklere ait farklı pencere oranlarında alınan REL ve REV-2V koşulundaki sıcaklık bağımlı DLTS spektrumları görülmektedir. Uygulanan bütün gerilim atmalarına, yarı kararlı duruma ve Ga / Cu içeriğine bakılmaksızın elde edilen DLTS spektrumlarından oluşan tepe noktalarının artan pencere oranı değeri ile yüksek sıcaklıklara doğru kaydığı gözlemlenmektedir.

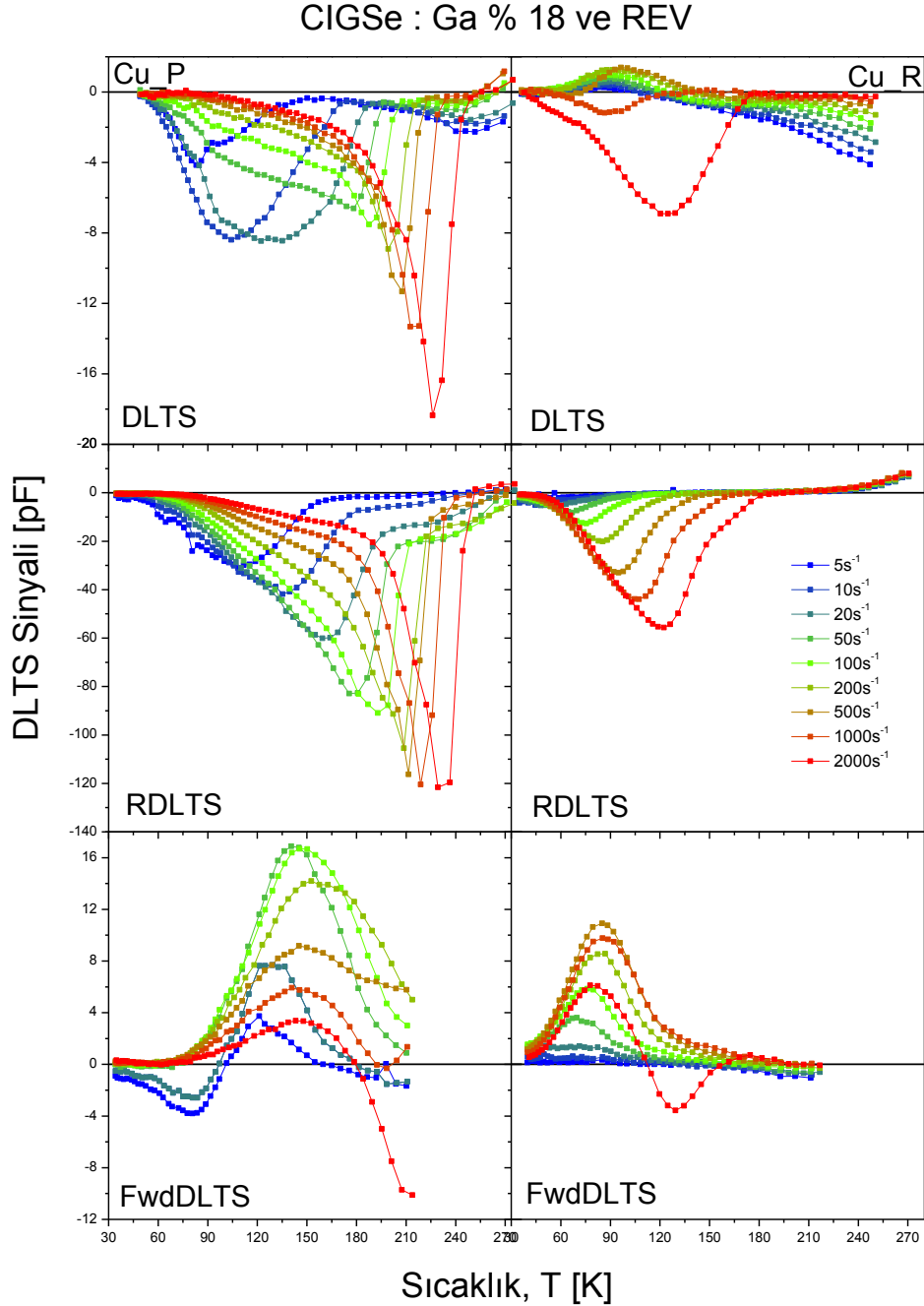
CIGSe : Ga % 18 ve REL



Şekil 6.30. F113 kodlu CIGSe tabanlı aygıt için REL durumunda alınan DLTS/RDLTS/FwdDLTS ölçümleri

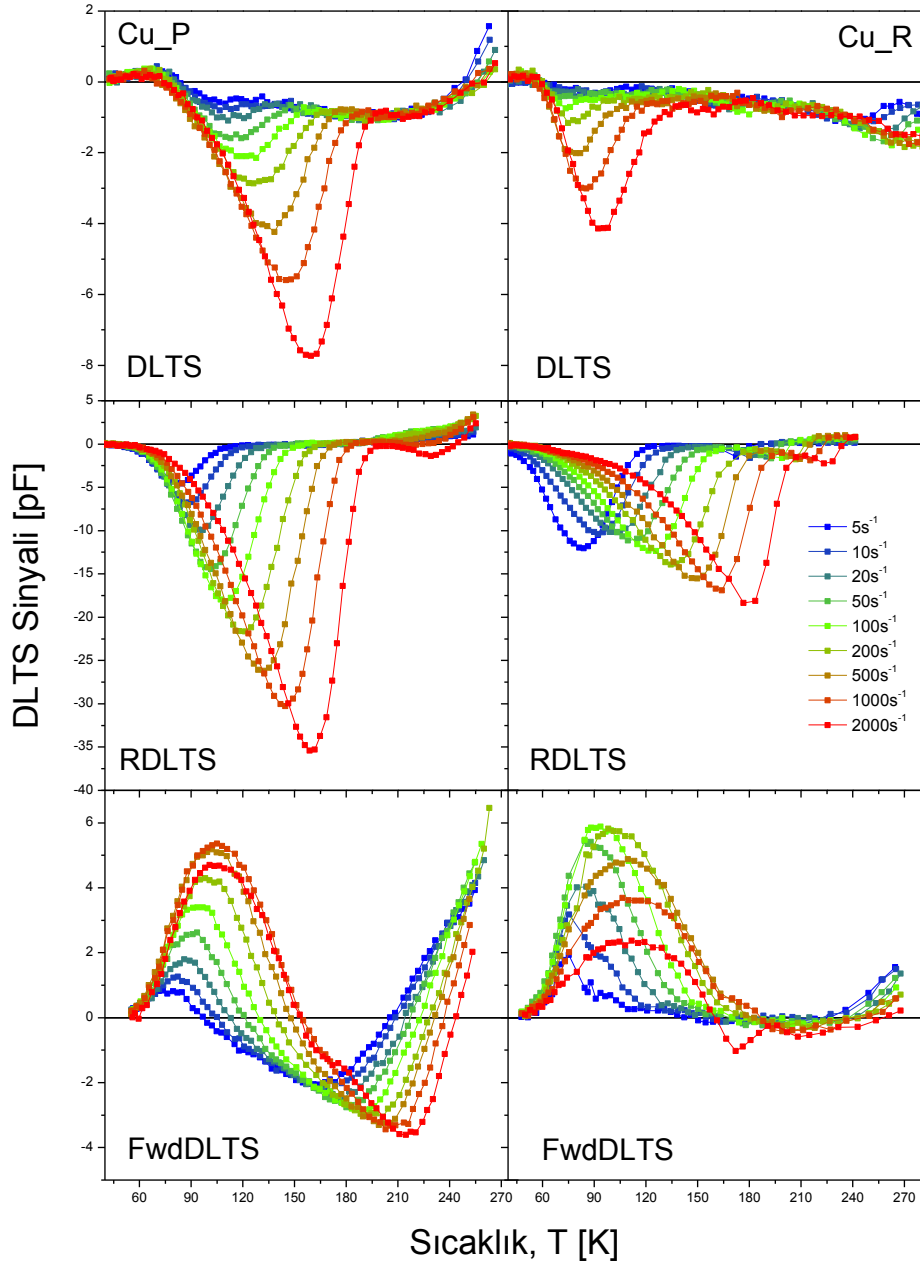
Admittans spektrumunda N1 sinyali olarak adlandırılan tuzak enerji seviyesi için tek bir tepe noktası oluşurken, DLTS spektrumunda en az iki veya daha fazla tepe noktasının oluşumu görülmektedir. Gözlemlenen bu tepe noktaları, uygulanan yarı kararlı duruma, gerilim atmasına, seçilen pencere oranına ve incelenen örneğe bağlı olarak değişmektedir. Cu_P tabanlı örneklerde elde edilen DLTS sinyal yüksekliği,

Cu_R tabanlı örneklerden daha büyük olduğu Şekil 6.30-6.33.'de açıkça görülmektedir. REL koşulu sonrasında DLTS ve RDLTS analizleri sonucunda oluşan sinyal bütün pencere oranı değerlerinde negatiftir. FwdDLTS sonucunda ise hem pozitif (düşük sıcaklıklarda) hem de negatif (yüksek sıcaklıklarda) sinyal elde edilmektedir.



Şekil 6.31. F113 kodlu CIGSe tabanlı aygıt için REV -2V durumunda alınan DLTS/RDLTS/FwdDLTS ölçümleri

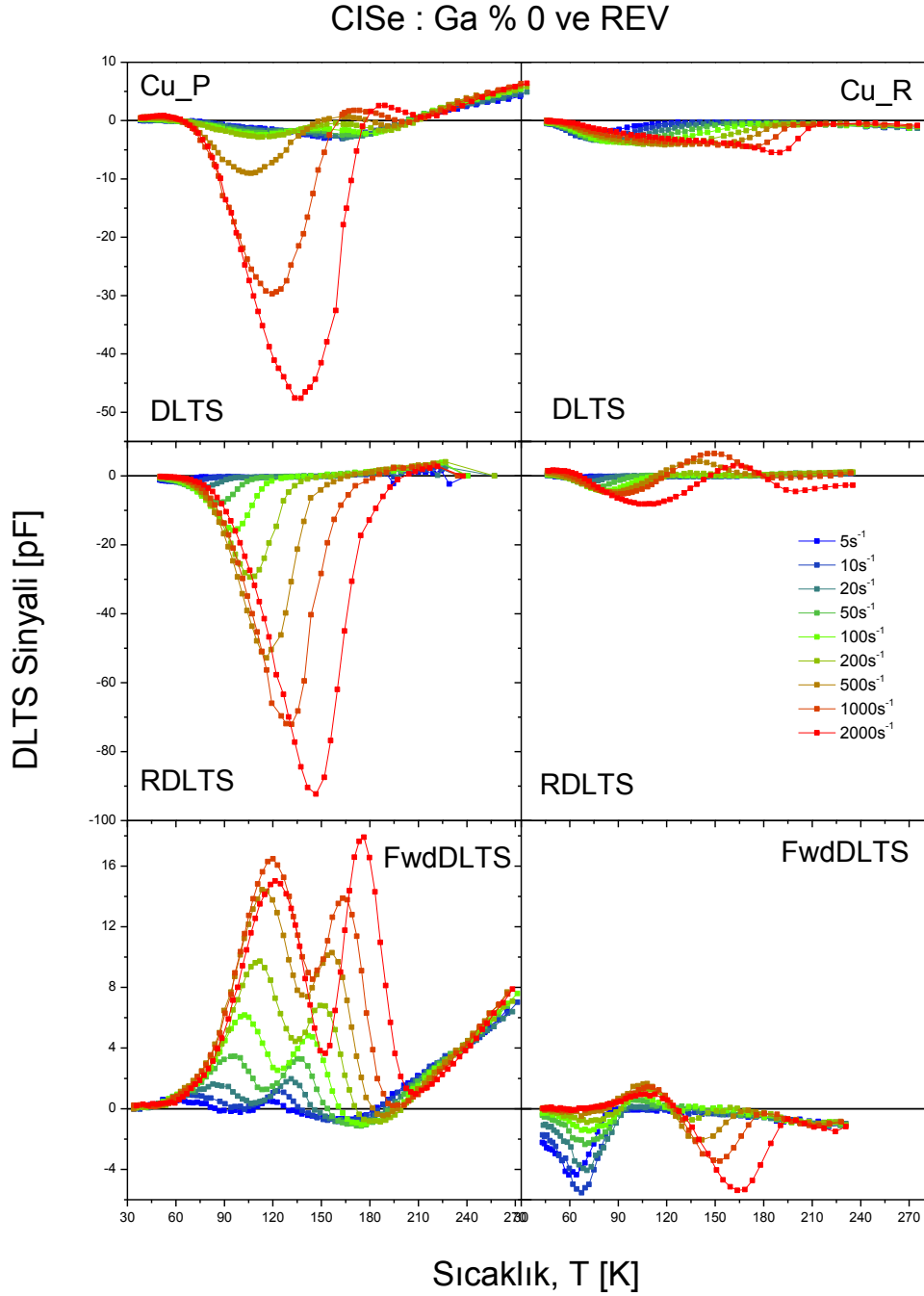
CiSe : Ga % 0 ve REL



Şekil 6.32. F112 kodlu CiSe tabanlı aygıt için REL durumunda alınan DLTS/RDLTS/FwdDLTS ölçümleri

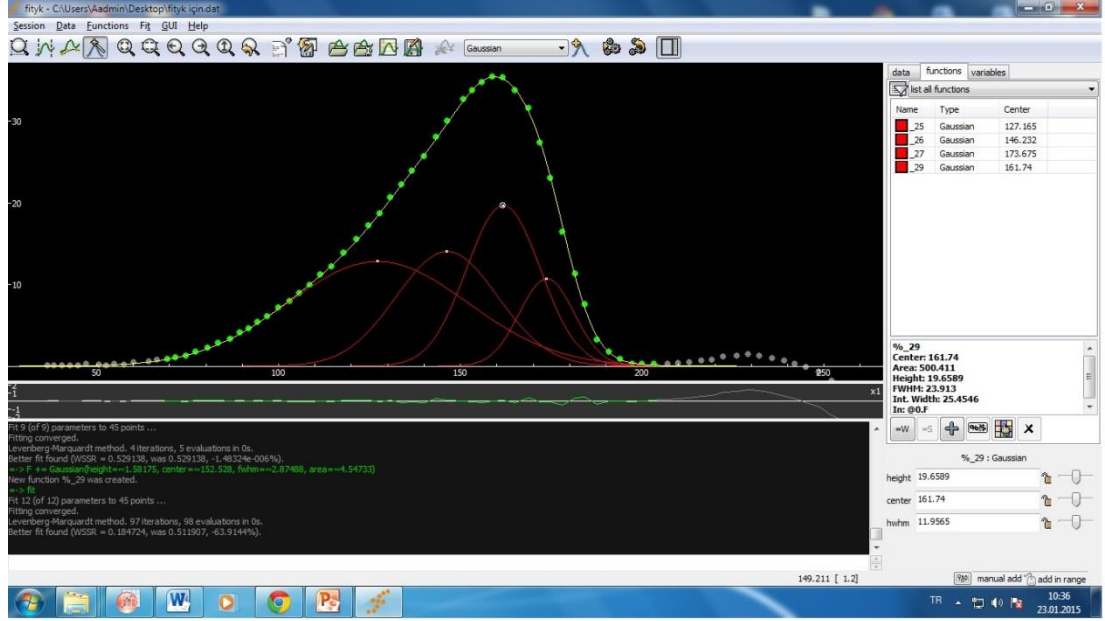
REV yarı kararlı durum sonucunda da hemen hemen aynı davranış sergilenmektedir. REL durumu ile karşılaştırıldığında sadece üç farklı durumun oluştuğu gözle çarpmaktadır. Bunlardan ilki Ga içeriği % 18 olan Cu_R aygıt için yapılan DLTS analizinden düşük pencere oranı değerlerinde sinyal pozitif iken pencere oranı değeri yükseldikçe sinyalin yönü değişmektedir. Diğer ikincisi ise Ga içeriği % 0 olan

Cu_R aygıt için yapılan RDLTS analizinden düşük sıcaklıklarda ($T < 150$ K) oluşan sinyal negatif iken yüksek sıcaklıklarda oluşan sinyalin işareti pozitif yöndedir. Diğer bir gözlemlenen farklılık ise yine Ga içeriği % 0 olan CİSe tabanlı aygıt için yapılan FwdDLTS analizinde Cu_P örnek için oluşan bütün sinyaller pozitif iken, Cu_R örnek için gözlemlenen sinyaller bütün sıcaklık aralığında negatif yöndedir.



Şekil 6.33. F112 kodlu CİSe tabanlı aygıt için REV -2V durumunda alınan DLTS/RDLTS/FwdDLTS ölçümleri

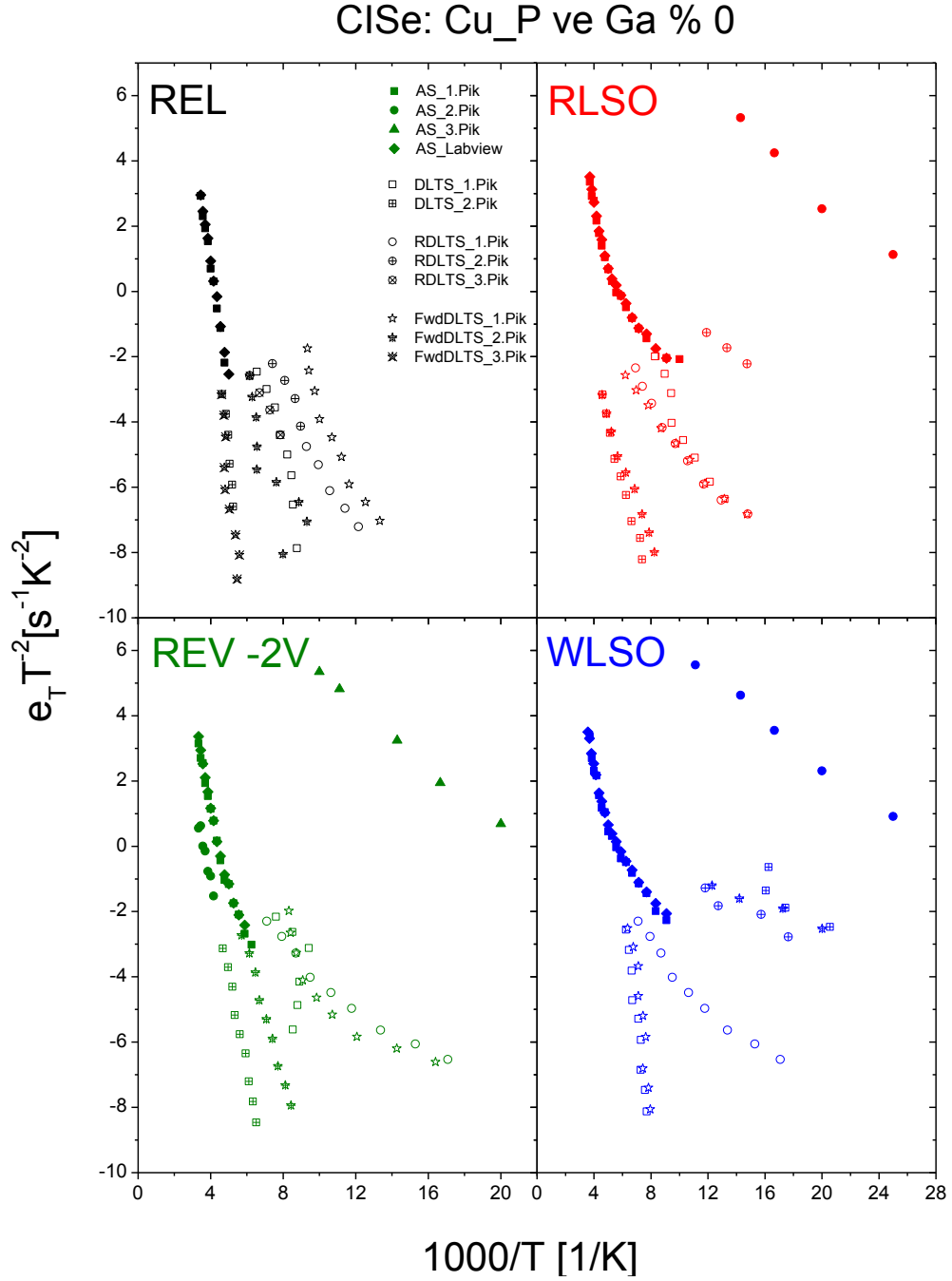
Ele alınan DLTS spektrumlarından faydalanarak Bölüm 5.1.4.2.'de anlatıldığı gibi Arrhenius eğrileri ($e_T T^2 - 1000/T$) elde edilmiştir. Fityk.exe fit programı kullanılarak elde edilen DLTS spektrumlarına fit eğrileri çizilmiştir. Ga içeriği % 0 ve Cu içeriği az olan CİSe tabanlı örnek için 2000 s^{-1} pencere oranı değerinde alınan RDLTS sonucunda ve elde edilen eğri için yapılan fit, Şekil 6.34.'te örnek olarak gösterilmiştir.



Şekil 6.34. Fityk.exe programı ile yapılan fit eğrisinin gösterimi (F112+ kodlu CİSe tabanlı aygıt için RDLTS sinyali)

Burada fit sonucunda elde edilen tepe noktalarının karşılık geldiği sıcaklık değerleri her bir pencere oranı değeri için kaydedilmiş ve sonrasında ise Arrhenius eğrileri incelenen her bir örnek, uygulanan yarı kararlı durum ve gerilim atması için çizilmiştir. Şekil 6.35.'de Ga içeriği % 0 ve Cu_P olan CİSe tabanlı aygıt için farklı yarı kararlı durumlar altında yapılan AS ve DLTS yönteminden bulunan Arrhenius eğrileri ($e_T T^2 - 1000/T$) gösterilmiştir. Uygulanan her bir yarı kararlı duruma ve aygıtta gönderilen gerilim atmasına bağlı olarak Arrhenius eğrilerinin değişimi açıkça görülmektedir. Bu durum aktivasyon enerji değerlerinin değişimi ve dolayısıyla CIGSe/CdS arayüz civarında Fermi enerji seviyesinin konumunun iletkenlik/valans bandına doğru kaydığı anlamına gelmektedir (Igalson ve Zabierowski, 2003; Eisenbarth vd., 2010; Zabierowski, 2011). Burada göze çarpan diğer bir husus ise DLTS yöntemiyle hesaplanan Arrhenius eğrilerinin her bir gerilim atması için en az

iki veya daha fazla olmasıdır. Bazı durumlarda uygulanan yarı kararlı duruma ve gerilim atmosferine bağlı olarak DLTS analizinden elde edilen Arrhenius eğrisi, AS analizinden elde edilen Arrhenius eğrisini izlemektedir (Şekil 6.35.).



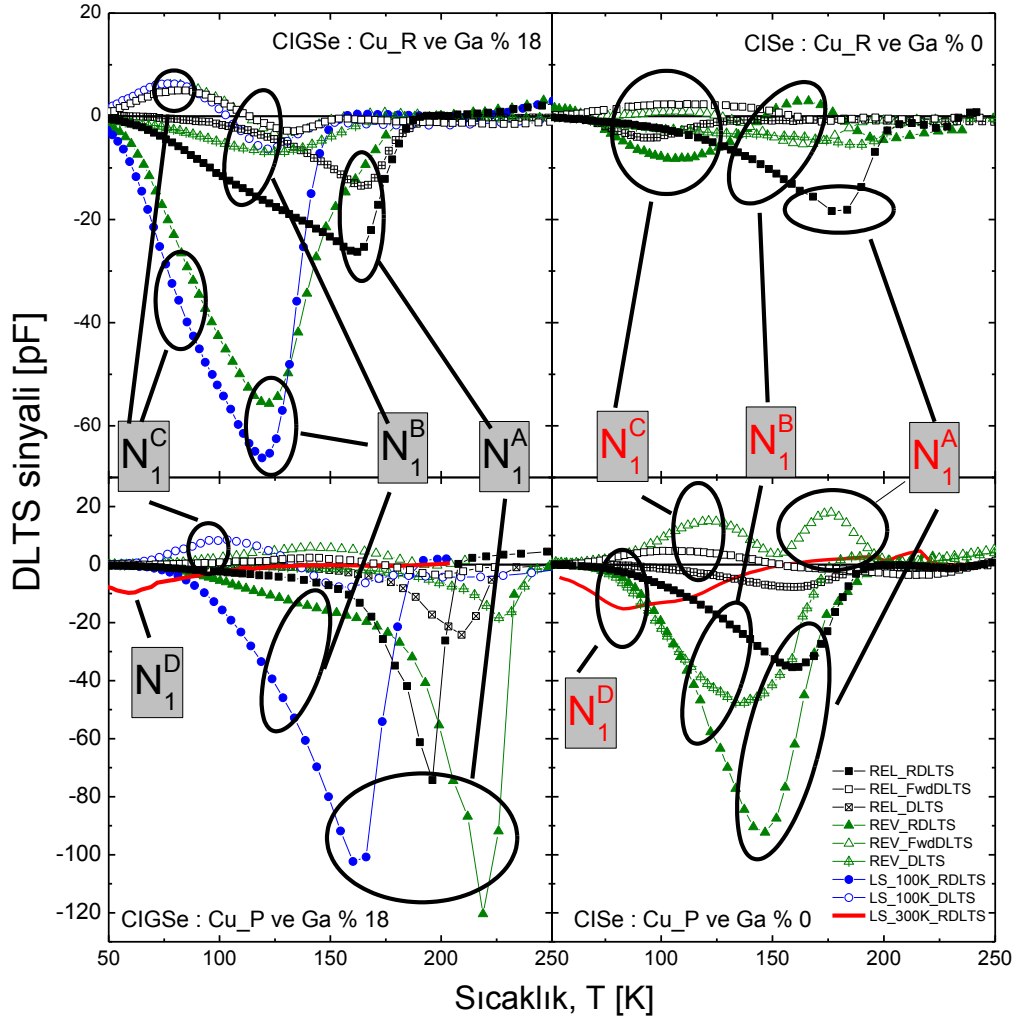
Şekil 6.35. Ga içeriği % 0 ve Cu içeriği az olan CiSe aygıt için farklı yarı kararlı durumlar altında AS ve DLTS analizinden hesaplanan $e_T T^{-2} - 1000/T$ değişimleri

DLTS / RDLTS / FwdDLTS analizleri sonucunda ortaya çıkan Arrhenius eğrilerinin uygulanan yarı kararlı duruma, gönderilen gerilim atmasına ve incelenen örneğe göre farklılıklar göstermesinden dolayı N1 sinyalinin kaynağının nereden geldiği ve bu sinyale hangi kusurların yol açtığını söyleyebilmek oldukça zor olmaktadır.

Literatürde CIGSe tabanlı aygıtlar üzerine yapılan DLTS analizleri sonucunda N1 olarak adlandırılan pozitif yöndeki sinyalin (AS analizinde gözlemlenen kapasitans adım değişiminin) azınlık taşıyıcılardan kaynaklandığı rapor edilmektedir (Igalson ve Zabierowski, 2000). Fakat bu tez çalışmasında incelenen bütün örnekler için yapılan DLTS analizleri sonucunda ortaya çıkan sinyallerin negatif yönde olduğu gözlemlenmektedir. Bazı durumlarda ise AS analizinde de rastlanan N2 sinyali olarak adlandırılan tuzak enerji seviyesinin DLTS analizi sonucunda negatif sinyale sahip olduğu görülmektedir (Igalson vd., 2002; Urbaniak vd., 2013). Dolayısıyla ele alınan örnekler için sistematik olarak yapılan DLTS ve AS analizleri, literatürde N1 ve N2 sinyalleri için yapılan yorumların yanıltıcı olabileceğini göstermektedir (Urbaniak vd., 2013). Sistematik olarak yapılan DLTS analizleri sonucunda incelenen örneklerde N1 sinyalinin 4 farklı bileşeni görülmektedir. Şekil 6.36.'da F113 ve F112 kodlu CIGSe ve CIGSe tabanlı ince film güneş pilleri üzerinde yapılan DLTS, RDLTS ve FwdDLTS spektrumu görülmektedir. Bütün spektrumlar 2000 s^{-1} pencere oranı değerinde verilmiştir. Şekil 6.36.'da REL (kare sembol), REV-2V (üçgen sembol), LS_100 (daire sembol) ve LS_300 (çizgi sembol) yarı kararlı durumları gösterilmektedir. Elde edilen DLTS, RDLTS ve FwdDLTS spektrumlarının analizleri aşağıda verilen maddeler göz önüne alınarak hassas bir biçimde incelenmiştir. Bunlar;

- FwdDLTS spektrumunda oluşan sinyallerin maksimum değerleri sıcaklık ile ani biçimde değişmektedir. Bu yüzden gözlemlenen N1 sinyalinin bazı bileşenleri, ancak bir veya iki farklı pencere oranı değerinde birbirleri ile ayırt edilebilmektedir.
- Gözlemlenen N1 sinyal bileşenlerinin maksimumları arasındaki mesafeler bir birine çok yakındır. DLTS analizinin düşük çözünürlüğünden dolayı, DLTS modu ortaya çıkan bileşenleri birbirinden ayırt etmeye olanak vermemektedir.

- Gözlemlenen bileşenlerin tümü tek bir gerilim atma değerinde (DLTS, RDLTS veya FwdDLTS modu) görülememektedir.
- Oluşan sinyallerin işaretleri gerilim atma genişliğine bağlıdır.
- DLTS’de oluşan sinyallerin sıcaklık eksenine karşılık gelen maksimumlarının konumları sabit değildir. Uygulanan yarı kararlı duruma ve örneğe bağlı olarak değişim göstermektedir.



Şekil 6.36. F113 ve F112 kodlu CIGSe ve CIGSe tabanlı aygıtlar için DLTS, RDLTS ve FwdDLTS spektrumları

Yapılan sistemik çalışmalar ışığında literatürde var olan N1 sinyalinin gözlemlenen dört farklı bileşeni aşağıda sıralanan karakteristik özelliklere sahiptir (Zabierowski vd., 2011);

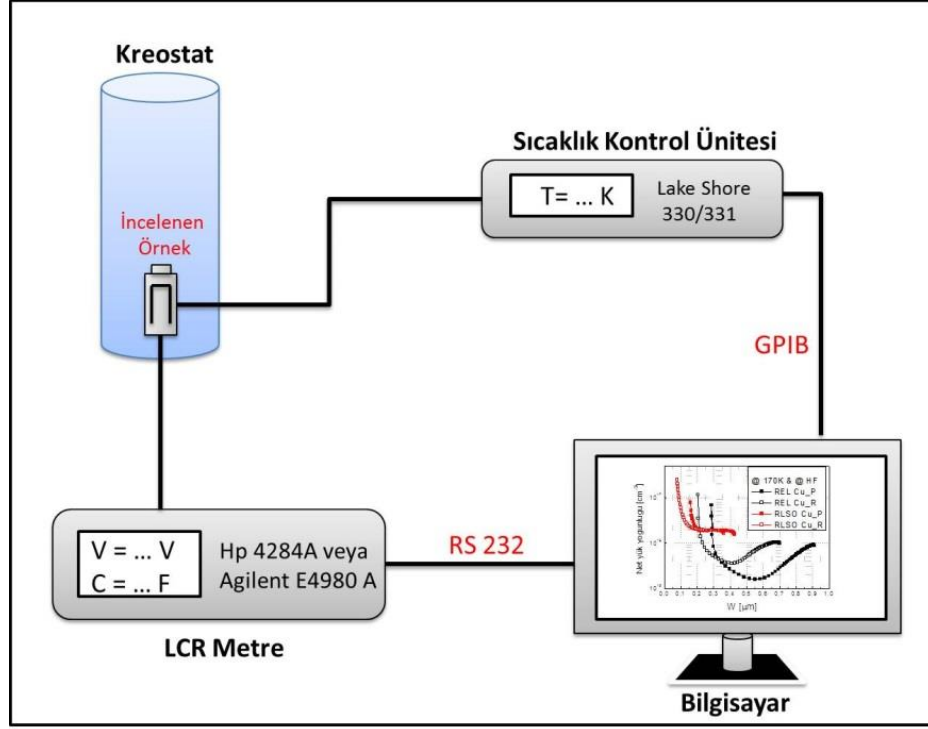
- N_1^A : Genellikle 150 K – 225 K sıcaklıkları arasında görülmektedir. RDLTS modunda daha iyi görülebilmektedir. Bu bileşenin en önemli karakteristik özelliği, incelenen örnek ters besleme gerilimi altında olmadığı durumda çok zor belirlenebilmektedir. FwdDLTS modunda 150 K – 225 K sıcaklıkları arasında oluşan sinyalin genliği (REV FwdDLTS hariç) hemen hemen sıfırdır. Ancak DLTS modu için sabit gerilim değeri $U_R = -1$ V seçildiğinde Ga içeriği % 18 olan CIGSe aygıt için oluşan sinyalin genliği artmaktadır. Bu durumda uygulanan gerilim atmosferinin büyüklüğü $\Delta U = +1,5$ V'dir. Bütün analizlerde bu sinyalin işareti gerilim atmosferinden bağımsız bir biçimde negatif (sadece REV FwdDLTS modunda pozitif) olarak gözlemlenmiştir. 75 K'lik sıcaklık aralığında tüm N_1^A bileşenin maksimumları görülmektedir. Bu farklılık örneğe ve uygulanan yarı kararlı duruma göre değişmektedir. Oluşan sinyalin maksimum değeri, Ga içeriği % 18 olan Cu_P örnek için REV yarı kararlı durumda 225 K'den Ga içeriği % 0 olan Cu_P örnek için REV yarı kararlı durumunda 150 K sıcaklığa kadar değişmektedir. Ga içeriği % 18 olan Cu_R örnek için ise oluşan sinyalin maksimum değeri 160 K'de (REL ve REV) sabit kalmaktadır. Cu_R örnek için LS_100 yarı kararlı durumunda bu sinyal ortadan kaybolmaktadır. LS_300 yarı kararlı durumunda ise incelenen bütün örnekler için bu sinyal gözlemlenmemektedir (Şekil 6.36).
- N_1^B : 125 K – 145 K sıcaklığı aralığında izlenmektedir. RLDTTS modunda daha iyi görülmektedir. Bütün yarı kararlı durumlarda Ga içeriği % 18 olan CIGSe tabanlı aygıt için oluşan sinyalin maksimumu hemen hemen sabit sıcaklıkta (125 K) gerçekleşmektedir. Ölçülen bütün spektrumlarında bu sinyalin işareti negatiftir. Sadece sırasıyla Ga içeriği % 18 olan Cu_P ve Ga içeriği % 0 olan Cu_R örnekler için REV yarı kararlı durumda FwdDLTS ve RDLTS modunda sinyal pozitiftir. Oluşan sinyalin karakteristiği uygulanan yarı kararlı duruma göre değişmektedir. RDLTS modunda REV ve LS_100 yarı kararlı durumunda bu sinyalin baskın olduğu görülmektedir (Şekil 6.36.).
- N_1^C : Genellikle 80 K – 120 K sıcaklıkları arasında görülmektedir. N_1^C sinyali DLTS modunda N_1^A ve N_1^B bileşenleri ortadan kaybolduğunda farklı maksimum değerinde oluşmaktadır. Ancak bu bileşenin maksimumu, zıt

işaretleli N_1^B sinyali tarafından etkilenmektedir (tedirgenmektedir). N_1^C sinyalinin işareti gerilim atma genişliğine bağlıdır. $t_p < 1 \text{ ms}$: pozitif, $t_p > 1 \text{ ms}$: negatiftir.

- N_1^D : Genellikle 60 K – 80 K sıcaklıkları arasında görülmektedir. Bu sinyal sadece LS_300 yarı kararlı durumunda görülmektedir. RDLTS modunda sinyalin işareti negatif, DLTS modunda ise pozitifdir.

6.4. Farklı Yarı Kararlı Durumlarda Kapasitans-Gerilim Profili (CV Profili)

Çizelge 5.1.'de Cu/(In+Ga) ve Ga/(In+Ga) oranları verilen Set 1 örnek grubu üzerinde farklı yarı kararlı (REL, RLS, WLS ve REV) durumlarda kapasitans-gerilim (CV) ölçümleri yapılmıştır. Kapasitans-gerilim ölçümleri standartlara uygun olarak üretilen vakum altında çalışan ev yapımı sıvı azot kreostat ve kapalı sistem helyum kreostat, Pfeiffer marka turbo moleküler vakum pompası, Hp 4284A ve Agilent E4980 A Precision marka LCR Metre, Lake Shore 330 ve 331 marka sıcaklık kontrol üniteleri kullanılarak bilgisayar kontrollü olarak gerçekleştirilmiştir. Kapasitans-gerilim ölçüm sisteminin şematik diyagramı Şekil 6.37.'de gösterilmiştir. İncelenen aygıt üzerine gönderilen ac osilatör sinyal genliği sinüsoidal ve 50 mV olarak seçilmiştir. Ele alınan CIGSe tabanlı örnekler üzerine yapılan kapasitans – gerilim ölçümleri, -2.0 V ile +1.2 V gerilim değerleri aralığında ve CF analizinde kapasitans adımının gözlemlendiği yüksek frekans ve düşük frekans bölgelerinden alınmıştır. Ele alınan kapasitans-gerilim verilerinden Denklem 5.39 kullanılarak, konuma bağlı olarak yerel yük yoğunluğu $N_{CV}(x)$ değeri türetilmiştir. Burda x değerleri düzlem kapasitör modeli ele alınarak hesaplanmıştır ($\epsilon \in \epsilon_0 A/C$). Bu varsayımla ilgili yetersizlikler kısım 5.1.5'de (sayfa 84) tartışılmıştır. Aygıt üzerinde uygulanan REL, LS ve REV yarı kararlı durumları oluşturmak için izlenen prosedürler Bölüm 5.3.1. ve 6.1.'de anlatılmıştır.



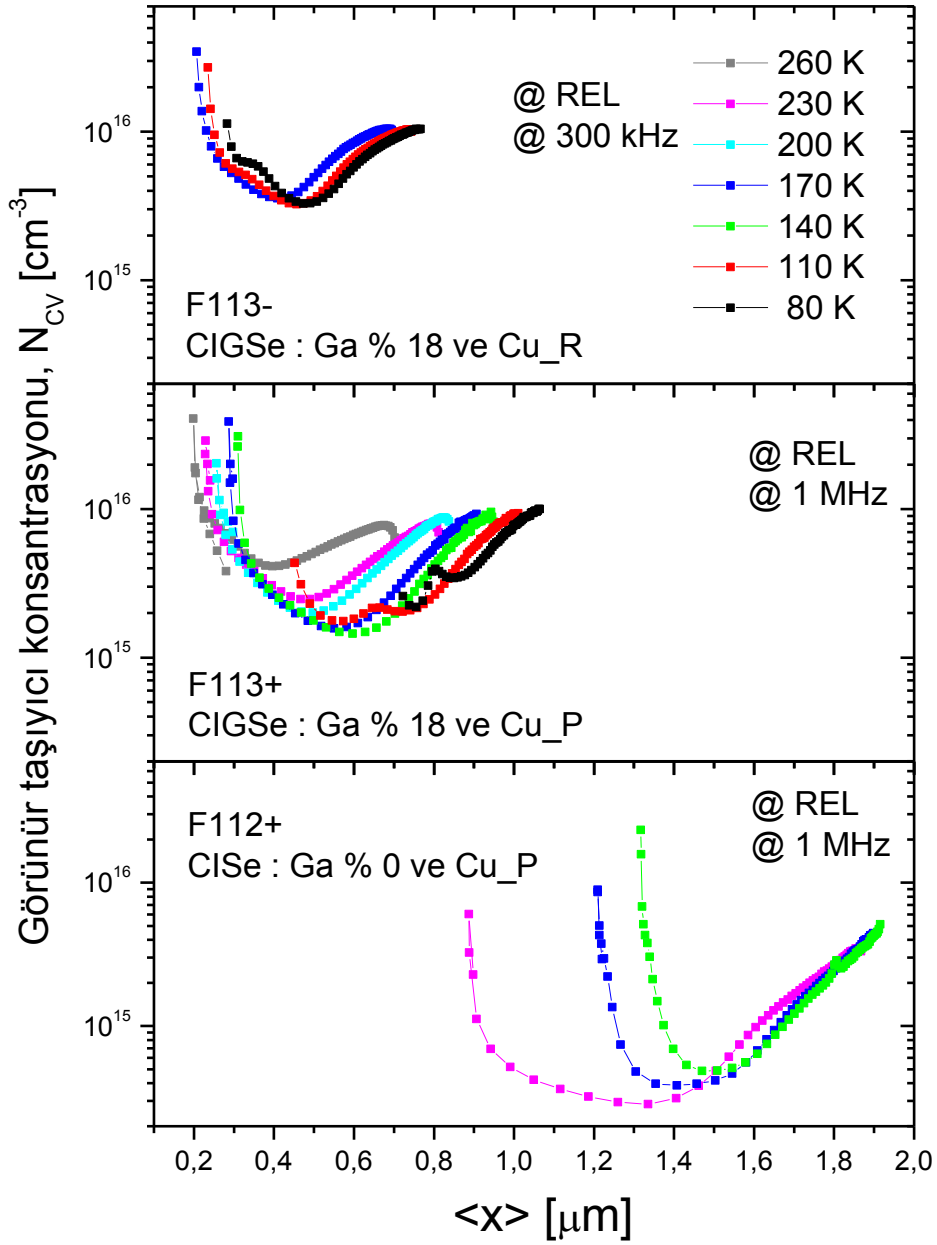
Şekil 6.37. Kapasitans–Gerilim (CV) ölçüm sisteminin şematik diyagramı

6.4.1. Yüksek frekans ve düşük frekans bölgelerinde CV profili

Şekil 6.38.'de sırasıyla F113+, F113- ve F112+ kodlu örnekler için REL yarı kararlı durum altında ve göreceli yüksek frekans bölgesinde (10^5 Hz – 10^6 Hz) ölçülen kapasitans-gerilim verileri kullanılarak çıkarılan sıcaklık bağımlı CV profil ($N_{CV} - \langle x \rangle$) değişimleri görülmektedir. Kapasitans–gerilim ölçümleri -2.0 V ile +1.2 V besleme voltajı aralığında 0.05 V adım sıklığında alınmıştır. CV ölçümlerinden elde edilen uzay yük profili eğrilerindeki voltaj bağımlılık ise eğrinin sağ kısmından sol kısma doğru gittikçe gerilim değerinin artması biçimindedir. Yani CV profil eğrisinin sağ kısmı ters besleme bölgesine, sol kısmında ileri besleme bölgesine karşılık gelmektedir. CV profili değişimindeki, $\langle x \rangle = 0$ durumu CIGSe/CdS eklem arayüzünü işaret ederken, $\langle x \rangle$ değeri arttıkça gövde CIGSe bölgede bulunduğu anlamına gelmektedir. $\langle x \rangle$ değeri yaklaşık olarak incelenen aygıtın soğurucu tabaka kalınlığına (incelenen aygıtlar için yaklaşık olarak $t_{CIGSe} = 2 \mu\text{m}$) yaklaştığında Mo/CIGSe arka kontak arayüz yakınlarını temsil etmektedir.

Şekil 6.38.'den uzay yük profillerinin, yaklaşık U-biçimde olduğu ve profillerde gözlenen bozunumun örnekten örneğe farklılık gösterdiği görülmektedir. Fakat soğurucu tabaka materyal yüzde oranlarına bağlı olmaksızın incelenen bütün aygıtların CV profillerinde bir homojensizlik (non-uniformity) durumunun varlığı söz konusudur. İncelenen aygıtları birbiri ile karşılatılabilmek için CV profil eğrilerindeki görünür taşıyıcı konsantrasyonunun minimum değerleri göz önüne alınmıştır. CF analizinde kapasitans adımının en düzgün biçimde gözlemlendiği sıcaklık değeri baz alındığında, Ga içeriği % 18 olan Cu_P örnek için 170 K sıcaklığında görünür taşıyıcı konsantrasyonu $1.6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ seviyesindedir. Soğurucu tabaka içindeki bakır içeriği arttırıldığında (Cu_R) taşıyıcı konsantrasyonu 2 kat artarak yaklaşık $3.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ değerine ulaşmaktadır. Soğurucu tabakanın Ga içeriği % 0 olduğunda ise Cu_P örnek için elde edilen taşıyıcı konsantrasyonu değeri 220 K sıcaklığında 10 kat düşerek yaklaşık $2.8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ değerine gerilemektedir (Nadenau vd., 2000; Philip vd., 2004). Elde edilen bu farklılıklar literatürle uyum içindedir.

AS ve DLTS analizleri sonucunda gözlemlenen tuzak enerji seviyelerindeki taşıyıcılar oda sıcaklığında iyonize olmasına rağmen, düşük sıcaklıklarda bu durum farklı olmakta ve bu durumun taşıyıcı konsantrasyonu üzerine etkisi sıcaklık bağımlı CV profil değişiminde net biçimde görülebilmektedir (Şekil 6.38). Ölçüm sıcaklığına bağlı olarak, incelenen aygıtta uygulanan ac gerilim frekansı tuzakların yayımlanma oranlarından büyük (yüksek frekans koşulu, HF) veya küçük (düşük frekans koşulu, LF) olmaktadır. Yani yüksek frekans koşulunda sadece sığ seviyelerdeki taşıyıcılar kapasitansa katkı sağlayabilmekte ve görünür taşıyıcı konsantrasyonu profilini bu seviyelerdeki taşıyıcılar belirlemektedir. Düşük frekans koşulunda ise sığ seviyelerde bulunan taşıyıcılara ek olarak derin tuzak seviyelerinde tuzaklanan taşıyıcılar da kapasitansa katkı sağlayabilmekte ve dolayısıyla CV profil eğrileri yüksek frekanslarda alınan CV profil eğrisine nazaran farklı olmaktadır (Urbaniak vd., 2013).



Şekil 6.38. F113+, F113- ve F112+ kodlu örnekler için REL yarı kararlı durumda yapılan, yüksek frekans bölgesinde (10^5 Hz – 10^6 Hz) alınan kapasitans-gerilim ölçümlerinden elde edilen sıcaklık bağımlı CV profil (N_{CV} - $\langle x \rangle$) değişimleri

Örnek olarak Ga içeriği % 18 olan ve bakır içeriği fazla olan CIGSe tabanlı aygıt için elde edilen sıcaklık bağımlı CV profil eğrileri göz önüne alındığında; sıcaklık değeri 170 K'den 80 K'ye düştüğünde, AS ve DLTS analizinde gözlemlenen N1 tuzak durumu CV profilini etkileyerek, CV profil eğrisini yaklaşık olarak 100 nm gövde bölgeye doğru kaydırmaktadır. AS ve DLTS'de gözlemlenen diğer bir sinyal ise CV

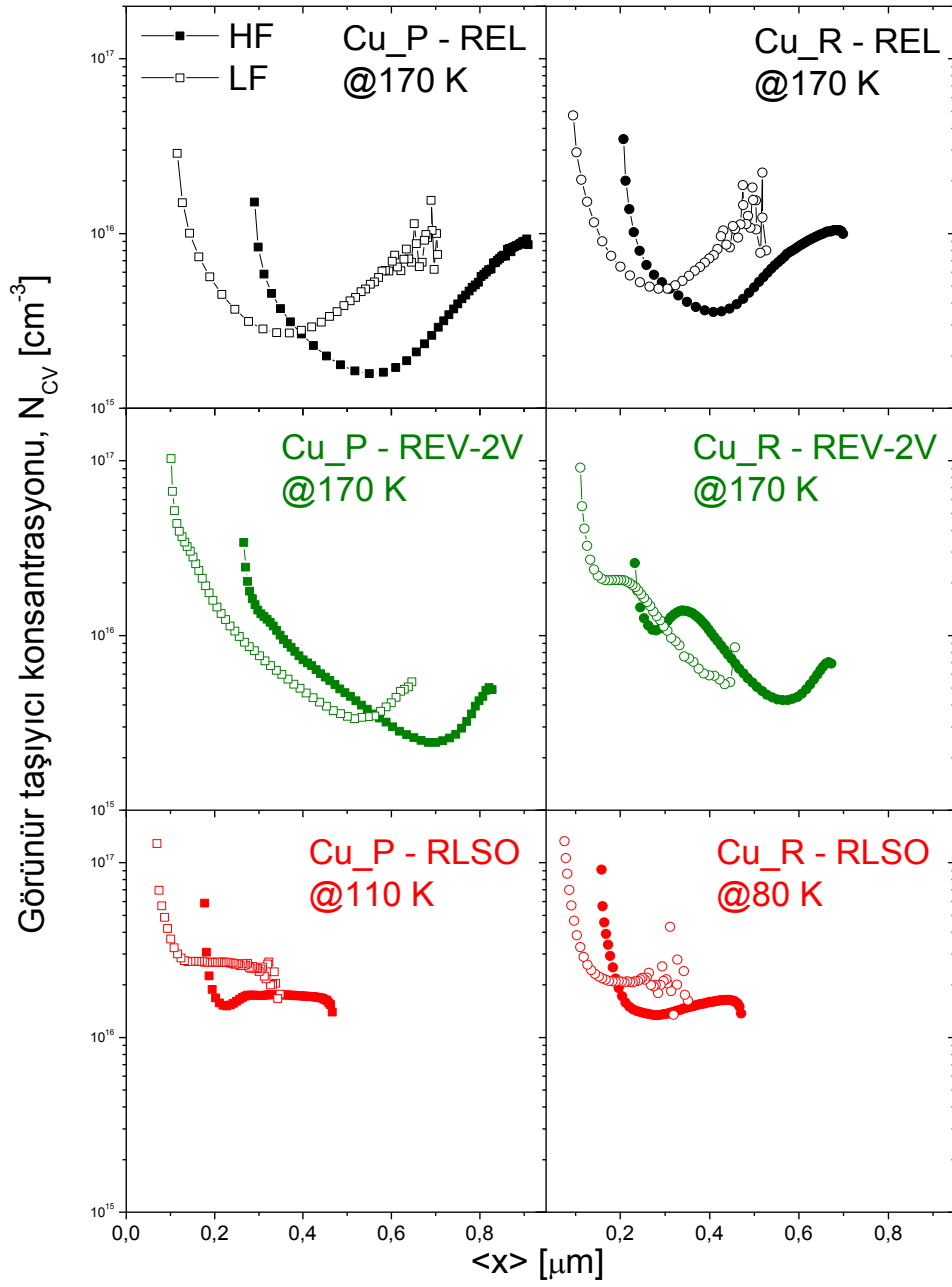
profilini gövde CIGSe bölgeye doğru kaydırmakla birlikte, CV profil eğrisinin ileri besleme bölgesinde taşıyıcı konsantrasyonunun artmasına da neden olmaktadır.

Literatürde, AS ve DLTS analizinde gözlemlenen N1 sinyali ve olası bileşenleri hakkında yapılan yorumlar oldukça karmaşık ve belirsizdir. Yapılan çeşitli çalışmalarda N1 sinyalinin; elektron arayüz tuzağı (Herberholz vd., 1998), gövde kompanse edilmiş In_{Cu} kusuru (Igalson vd., 2003; Igalson ve Edoff, 2005) veya boşluk gövde tuzağı (Heath, 2004) olduğu ön görülmektedir. Arayüz ve gövde bölgedeki tuzakların neden olduğu N1 sinyali için alınan CV profil eğrilerinin birbirinden farklı olması beklenmektedir.

Gövde alıcı tuzak durumlarının varlığı söz konusu ise yüksek frekans bölgesinde sadece sığ seviyeler kapasitansa katkı sağlamakta ve elde edilen kapasitans değeri C_{HF} , gerçek tükenmiş bölge genişliği ile uyum içinde olmaktadır. Aygıt içinde konumsal olarak homojen bir yük dağılımı olsa bile CV profili, dc voltaj tarama sırasında statik yüklerin birikmesiyle etkilenmekte ve U-biçiminde olmaktadır. Eğer CV ölçümü tuzak enerji seviyesindeki bulunan yüklerin yayımlanma oranından daha düşük olan düşük frekans bölgesinde yapılırsa, bu durumda tuzaklarda gönderilen test sinyalini izleyebilmektedir. Elde edilen CV profili ise hem sığ seviyelerde hem de derin tuzak seviyelerde bulunan yük taşıyıcılarından etkilenmektedir. Bu durumda ise elde edilen kapasitans değeri C_{LF} , tükenmiş bölge genişliğinin gerçek değeri ile örtüşmemektedir (Kimerling, 1974; Cwil vd., 2008).

Diğer bir yandan arayüz tuzak durumlarının varlığı söz konusu ise metal-yalıtkan-yarıiletken (MIS) yapı içindeki kapasitans teriminin farklı olması beklenmektedir. Niemegeers'e göre arayüz tuzak durumlarının varlığı durumunda yüksek ve düşük frekans bölgesinde elde edilen CV profil eğrileri arasındaki fark, n-tip katkılı eklemün tükenmiş bölge genişliği ile uyum halinde olmalıdır. Niemegeers, CV profillerinde gözlemlenen bu farkın arayüz durum konsantrasyonu ile ilintili olmadığını ön görmektedir (Niemegeers vd., 1998).

Literatürde var olan bu karmaşıklığı daha basit ve açıklayıcı hale getirebilmek için N1 sinyalinin gözlemlendiği düşük sıcaklık değerlerinde, Ga içeriği % 18 olan Cu_R ve Cu_P tabanlı örnek için farklı yarı kararlı durumlar altında yüksek ve düşük frekans bölgelerinde CV ölçümleri alınmıştır (Şekil 6.39).



Şekil 6.39. F113 kodlu örnek için REL, REV-2V ve RLSO yarı kararlı durumlarda, düşük sıcaklıklarda N1 adımının gözlemlendiği yüksek frekans, HF (10^5 Hz – 10^6 Hz) ve düşük frekans, LF (10^3 Hz) bölgesinde alınan kapasitans-gerilim ölçümlerinden elde edilen CV profil (N_{CV} - $\langle x \rangle$) değişimleri

İlk bakışta Cu_P ve Cu_R örnekler için REL yarı kararlı durum altında yüksek frekans ve düşük frekanslardaki CV profilleri göz önüne alındığında, her iki örnek ve frekans değeri (HF ve LF) için ters besleme bölgesinde hemen hemen benzer taşıyıcı konsantrasyon ($N_A + N_T = 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) değeri gözlemlenmiştir. CV profil eğrilerinin

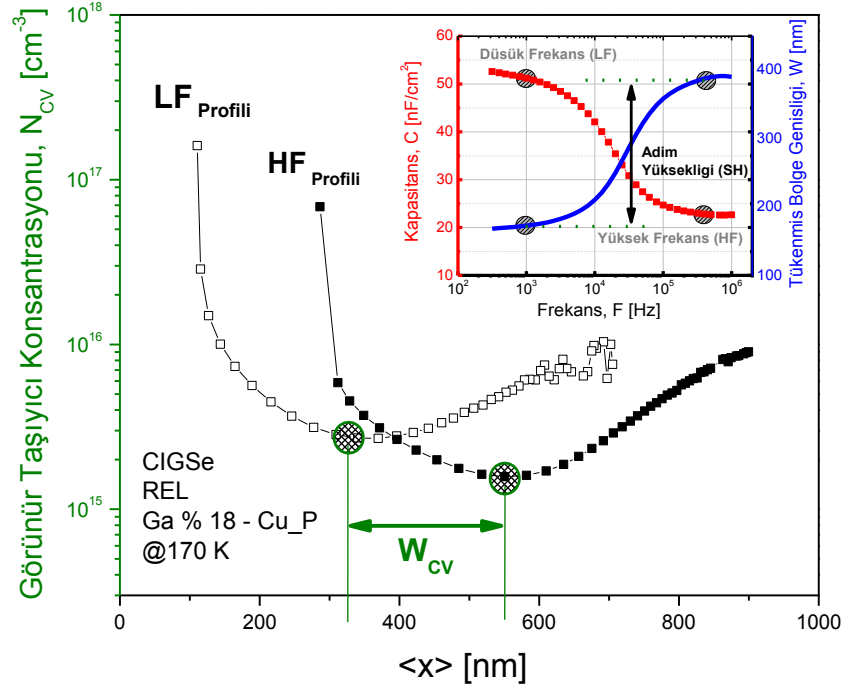
minimum noktalarına bakıldığında, uygulanan bütün yarı kararlı durumlar altında yüksek frekans bölgesinde elde edilen N_A değeri, düşük frekans bölgesinden elde edilen N_A değerinden daha yüksek çıkmıştır (Çizelge 6.4). Uygulanan bütün yarı kararlı durumlarda yüksek frekans değerlerinde ileri besleme bölgesinde Cu_P örnek, Cu_R örneğe nazaran her zaman daha önce yükselişi geçmiştir. Düşük frekanslarda ise Cu_P ve Cu_R örneğin yükselişleri hemen hemen aynı andadır.

Diğer yandan düşük frekanslarda alınan CV profillerin de homojen olmayıp U-biçiminde olduğu gözlemlenmiştir. Düşük frekans bölgesinde alınan CV profillerinde de yüksek frekanslarda olduğu gibi ters besleme bölgesinde Mo/CIGSe arka kontak civarında taşıyıcı konsantrasyonu artmaktadır. Böylelikle N1 sinyalinin, dc voltaj tarama sırasında statik yüklerin birikmesiyle ortaya çıkmadığı ve dolayısıyla gövde alıcı tuzak durumlarından kaynaklanmadığı anlaşılmaktadır (Cwil vd., 2008).

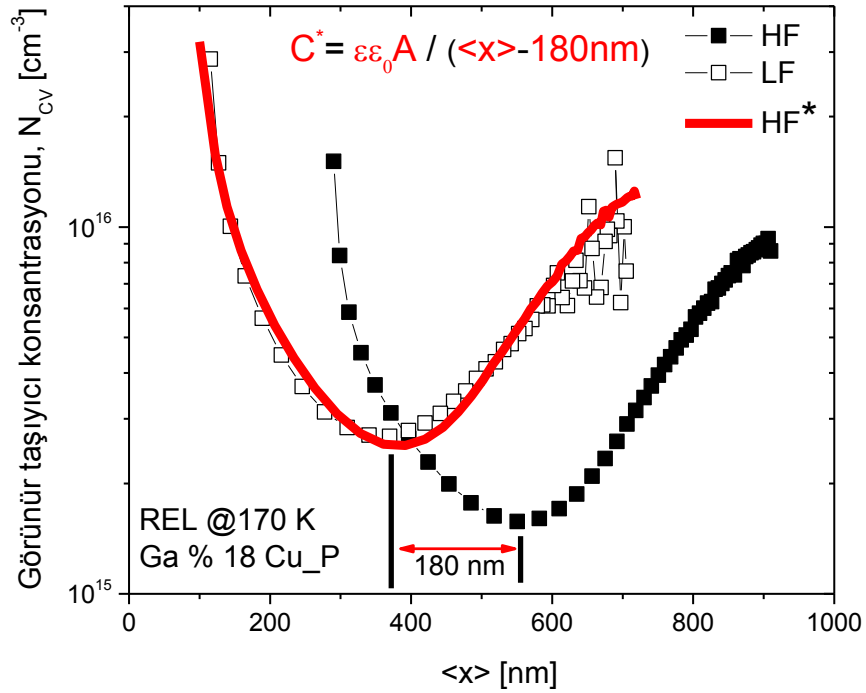
N1 sinyalinin gözlemlendiği kapasitans adım yüksekliği değeri, yüksek frekans (HF) ve düşük frekans (LF) bölgesinde alınan CV profil eğrilerinin minimumlarının arasındaki tükenmiş bölge genişliğine eşit ve yüksek frekans bölgesinde alınan CV verilerinin her birinden, ele alınan LF ve HF profil eğrilerinin arasında kalan tükenmiş bölge genişliği değeri çıkartıldığında hesaplan HF* profili, LF profili ile örtüşüyor ise N1 sinyali arayüz tuzak durumu olarak yorumlanabilmektedir.

Şekil 6.40.'da Ga içeriği % 18 olan Cu_P olan F113+ kodlu örnek için REL yarı kararlı durumu altında 170 K'de yüksek frekans (HF) ve düşük frekans (LF) bölgesinde alınan CV profil eğrileri görülmektedir. Burada HF ve LF bölgelerinde alınan CV profil eğrilerinin minimumları arasındaki tükenmiş bölge genişliğinin hesaplama yöntemi gösterilmiştir.

Şekil 6.41.'de ise yüksek frekanslarda alınan CV verilerinin her birinden, HF ve LF'de alınan CV profillerinin minimumlarının farkı olan tükenmiş bölge genişliği değeri çıkartılıp HF* CV profil eğrisi elde edilmiştir. Burada türetilen HF* eğrisinin, LF bölgesinde elde edilen CV profil eğrisi ile örtüştüğü gözlemlenmiştir. Bu durum incelenen bütün yarı kararlı durumlar altında hesaplanmış ve elde edilen HF* ve LF CV profil eğrilerinin üst üste çakıştığı görülmüştür. Burada sadece REL yarı kararlı durumu altında Ga içeriği % 18 olan Cu_P tabanlı örnek için gösterilmiştir (Şekil 6.41.).

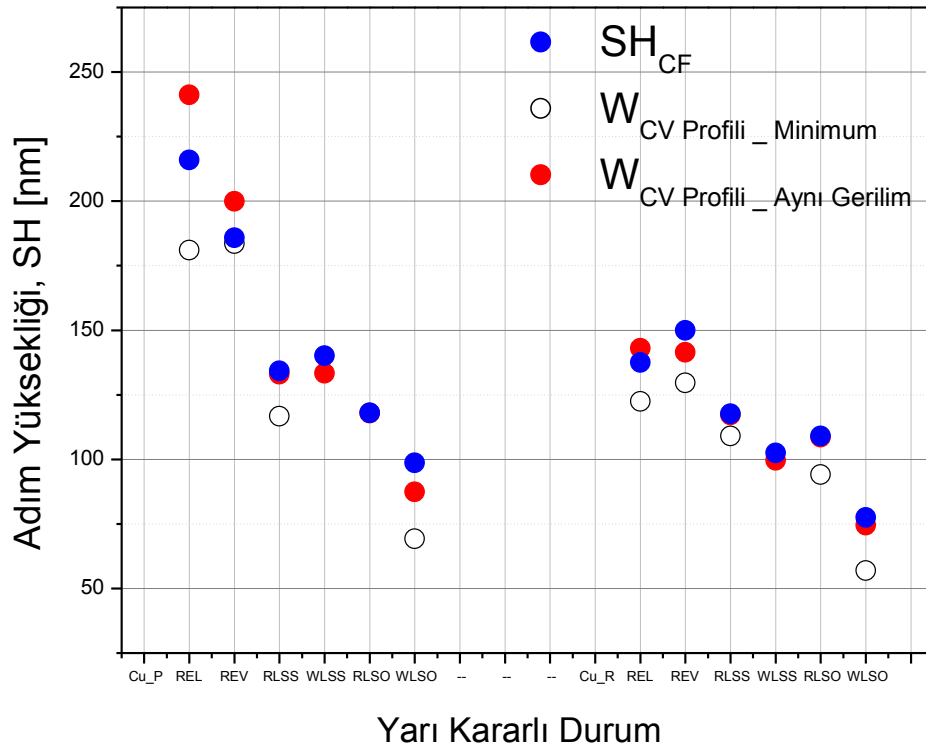


Şekil 6.40. F113+ kodlu örnek için REL yarı kararlı durumu altında 170 K’de yüksek frekans (HF) ve düşük frekans (LF) bölgesinde alınan CV profil eğrileri. W_{cv} : CV profil eğrilerinin minimumları arasındaki tükenmiş bölge genişliği



Şekil 6.41. F113+ kodlu örnek için REL 170 K’de yüksek frekans (HF) ve düşük frekans (LF) bölgesinde alınan CV profil eğrileri. Kırmızı ile gösterilen eğri; tekrardan hesaplanan (HF*) CV profili

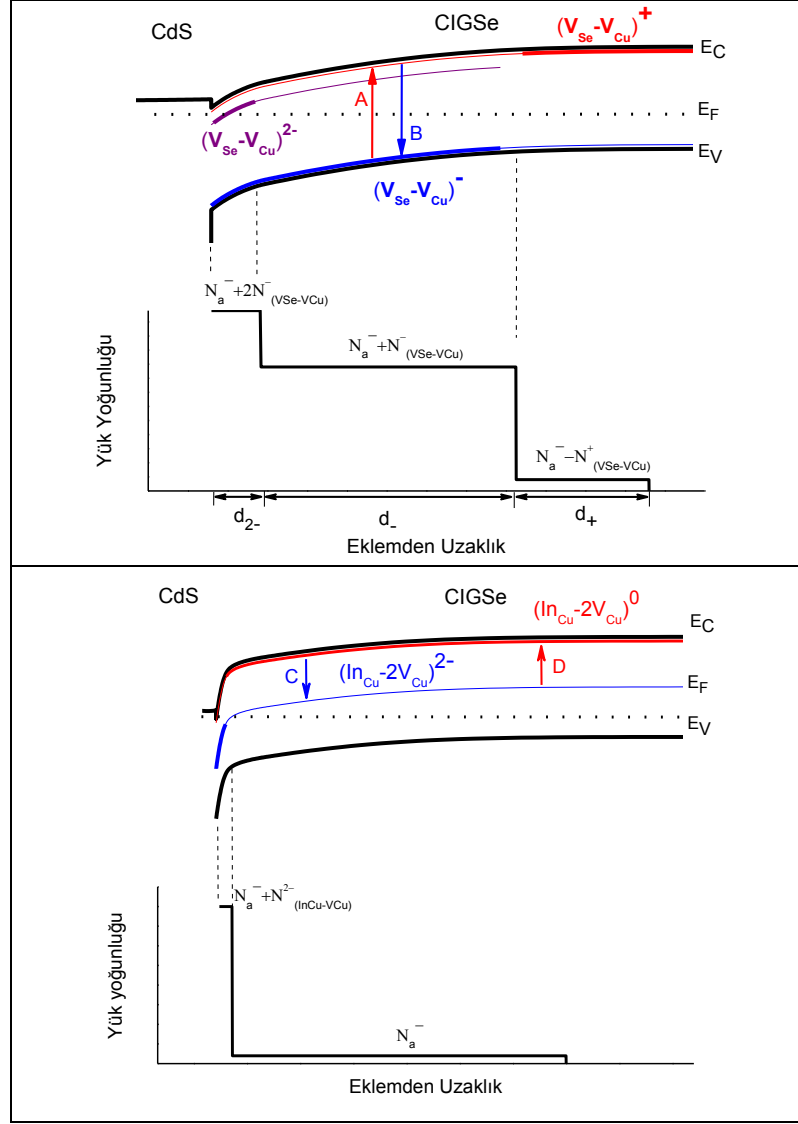
Farklı yarı kararlı durumlar altında ölçülen kapasitans-frekans verilerinin analizi sonucu hesaplanan adım yükseliği (SH) değeri ile LF ve HF bölgesinde alınan CV profil eğrilerinin minimumları arasındaki tükenmiş bölge genişlikleri bir biriyle karşılaştırılmıştır (Şekil 6.42). Bununla beraber burada HF’de alınan CV profil eğrisinin minimum noktasının karşılık geldiği gerilim değeri baz alınarak HF ve LF’de alınan CV profil eğrilerinin seçilen gerilim değerine karşılık gelen tükenmiş bölge genişlikleri arasındaki farkta kapasitans adım yüksekliği değeri ile karşılaştırılmıştır. Yapılan hesaplamalar sonucunda SH_{CF} , $W_{CV\text{ Profili_Minimum}}$ ve $W_{CV\text{ Profili_Aynı Gerilim}}$ gibi 3 farklı parametrenin yaklaşık birbirine eşit çıktığı gözlemlenmiştir. Sonuç olarak arayüz tuzak durum modeli ele alınarak yüksek frekans ve düşük frekans bölgelerinde gözlemlenen CV profil eğrilerindeki konumsal farklılık, herhangi bir gerçek kusur konsantrasyonu ile ilintili değildir. Bu durum sadece n-tip tükenmiş bölgenin genişliği ile tanımlanmaktadır (Cwil vd., 2008; Zabierowski, 2011).



Şekil 6.42. F113+, F113- kodlu örnekler için farklı yarı kararlı durumlar altında AS yöntemi yardımıyla hesaplanan SH değerleri ile HF ve LF’de alınan CV profil eğrilerinden hesaplanan W_{CV} değerleri

Lany ve Zunger'in yaptığı teoriksel modellemeler sonucunda, negatif korelasyon enerjili yüksek-değerli kusur durumlarının varlığından dolayı CIGSe/CdS arayüzüne yakın bölgelerdeki alıcı konsantrasyonunun, soğurucu tabakanın geri kalan kısmından daha fazla olduğu ön görülmektedir (Lany ve Zunger, 2006; Lany ve Zunger, 2008). Böylelikle CV profillerinde de gözlemlenen arayüz bölgeye yakınlaştıkça ($\langle x \rangle \rightarrow 0$) artan görünür taşıyıcı konsantrasyonu, yarı kararlı kusur durumlarının varlığı ile açıklanabilmektedir. CIGSe tabanlı aygıtta var olan saf V_{Se} ve In_{Cu} kusurları ve kompleks formları için yapılan teoriksel hesaplamalar sonucunda bu tür kusurların, negatif korelasyon enerjisine sahip olduğu rapor edilmektedir. Yani geniş örgü relaksasyonu ile enerji seviyelerinin değişimi sonucunda yük durumlarında değişmektedir. Bu durumun sonucunda var olan bu tür kusurlar CIGSe soğurucu tabaka içindeki yük dağılımlarının homojensizliğinin artmasına neden olmaktadır. Lany ve Zunger modeli baz alınarak varsayılan $V_{Se}-V_{Cu}$ ve $In_{Cu}-2V_{Cu}$ yük durumlarının dağılımları ve bununla beraber şematik enerji bant diyagramları şekil 6.43.'de verilmiştir (Zabierowski, 2011). Saf In_{Cu} ve V_{Se} kusurlarının özellikleri bakır boşlukları ile yapılan kompleks formdaki kusurlar ile benzer özelliğe sahiptir (Lany ve Zunger, 2005; Lany ve Zunger, 2006; Lany ve Zunger, 2008). Bu yüzden burada In_{Cu} ve V_{Se} kusurlarının kompleks formları için yük dağılımları ve enerji bant diyagramları ele alınmıştır.

$V_{Se}-V_{Cu}$ kompleks kusur modeli ele alındığında, soğurucu tabaka içinde Fermi enerji seviyesinin valans bandına yakın olduğu konumda (eklem bölgesinden çok uzak, d_+ bölgesi) bu kusur pozitif yüklü kompense olmuş verici olarak davranmaktadır. Bu kompleks kusur Fermi enerji seviyesinin yükseldiği uzay yük bölgesinin ortalarında (d_+ bölgesi) negatif yüklü sığ alıcı durumu olarak davranmaktadır. CIGSe/CdS arayüzündeki Fermi enerji seviyesinin çakılı olmasından dolayı bu kusur arayüz civarında çok ince bir tabakada derin tuzak durumu olarak ortaya çıkmaktadır. Bu durumda Fermi enerji seviyesi valans bandına göre aşırı biçimde yukarıda olmakta (d_+ bölgesi) ve burada yüksek negatif değerli ($(V_{Se}-V_{Cu})^{2-}$ veya $(V_{Se}-V_{Cu})^{3-}$) kusur formu oluşmaktadır. Sonuç olarak taşıyıcı konsantrasyonu profili homojen olmamaktadır.



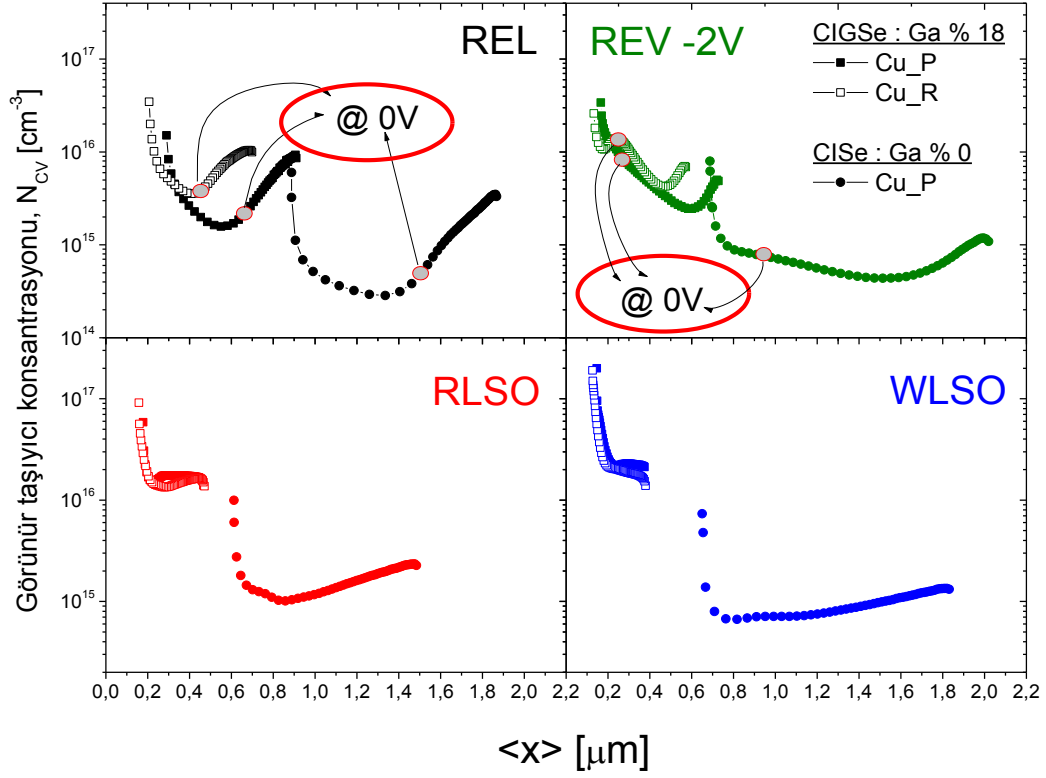
Şekil 6.43. a) $V_{Se}-V_{Cu}$ ve b) $In_{Cu}-2V_{Cu}$ yük durumlarının dağılımları ile CIGSe/CdS arayüz bölgesinin şematik enerji bant diyagramı (Zabierowski, 2011)

Lany ve Zunger'in öngördüğü teoriksel modellemenin aksine gözlemlenen CV profil eğrilerinin sağ kısmında negatif yük yoğunluğunun Mo/CIGSe arayüzüne doğru arttığı görülmektedir (Şekil 6.38). Bölüm 5.1.6.'da da anlatılan Kimerling modeline göre homojen olmayan bu tür CV profilleri, gönderilen test sinyalini takip edemeyen fakat voltaj tarama sırasında derin seviyelerde biriken yüklerden kaynaklanabilmektedir (Kimerling, 1974). Yeterince düşük frekans değerlerinde ise tuzaklar uygulanan test sinyalini takip edebilmekte ve böylelikle sığ katkılama seviyesi olarak davranmaktadır. Bu durumda CV profillerindeki homojensizlik ortadan kalkmaktadır (Şekil 5.18.) (Cwil vd., 2008).

Şekil 6.44.'de F113+, F113- ve F112+ kodlu örnekler için farklı yarı kararlı durumlar altında N1 sinyaline ilişkin yüksek frekans bölgesinde düşük sıcaklıklarda alınan CV profil karakteristikleri görülmektedir. REL koşulu için alınan CV profil değişimleri baz alındığında, gözlemlenen eğrilerin minimum noktalarına karşılık gelen görünür taşıyıcı konsantrasyonu Ga içeriği % 18 olan Cu_P örnekte yaklaşık olarak $1.6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ düzeyindedir. CIGSe tabaka içindeki bakır miktarının artması (Cu_R) ile görünür taşıyıcı konsantrasyonu yaklaşık olarak 2 kat artarak $3.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ seviyesine çıkmaktadır. Ga içeriği % 0 olan Cu_P tabanlı aygıtta ise taşıyıcı konsantrasyonu miktarı yaklaşık 10 kat düşerek $2.8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ düzeyine gerilemektedir. Taşıyıcı konsantrasyonundaki bu büyük farklılıklar CIGSe/CdS arayüzünden daha uzak olan gövde bölgede gözlemlenmiştir. Bunun anlamı ise derin seviyelerdeki kusur konsantrasyonunun gövde CIGSe bölgesindeki net sığ taşıyıcı konsantrasyonundan daha yüksek olmasıdır (Cwil vd., 2008). Farklı yarı kararlı durumlar altında yapılan CV ölçümleri sonucunda profil eğrilerinin minimum noktalarına karşılık gelen taşıyıcı konsantrasyonu değerleri Çizelge 6.4.'te verilmiştir.

Çizelge 6.4. Farklı yarı kararlı durumlar altında yapılan CV ölçümleri sonucunda profil eğrilerinin minimum noktalarına karşılık gelen taşıyıcı konsantrasyonu (N_{CV}) değerleri

| Yarı Kararlı Durum | $N_{CV} (\text{cm}^{-3})$ | | | | | |
|--------------------|---------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| | Ga % 18 - Cu_P F113+ | | Ga % 18 - Cu_R F113- | | Ga % 0 - Cu_P F112+ | |
| | HF | LF | HF | LF | HF | LF |
| REL | 1.6×10^{15} | 2.7×10^{15} | 3.5×10^{15} | 4.8×10^{15} | 2.8×10^{14} | 4.2×10^{14} |
| REV-2V | 2.4×10^{15} | 3.3×10^{15} | 4.3×10^{15} | 5.3×10^{15} | 4.4×10^{14} | 5.8×10^{14} |
| RLSO | 1.5×10^{16} | 2.7×10^{15} | 1.4×10^{16} | 2.1×10^{15} | 1.0×10^{15} | 1.7×10^{15} |
| WLSO | 2.2×10^{16} | 2.8×10^{15} | 2.0×10^{16} | 2.9×10^{15} | 7.0×10^{14} | 1.3×10^{15} |



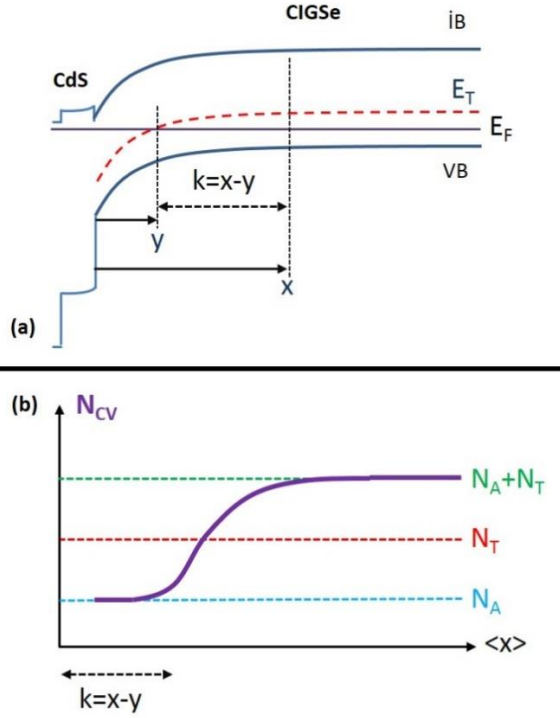
Şekil 6.44. F113+, F113- ve F112+ kodlu örnekler için farklı yarı kararlı durumda yapılan, yüksek frekans bölgesinde (10^5 Hz – 10^6 Hz) elde edilen CV profil (N_{CV} - $\langle x \rangle$) değişimleri

Kimerling modeline göre derin alıcı seviyesine sahip homojen katkılanmış n^+p eklemi için yapılan yüksek frekans bölgesinde (tuzak seviyeleri termal yayımlanma oranından yüksek) alınan CV ölçümü sonucunda elde edilen görünür taşıyıcı konsantrasyonu N_A 'ya eşit olmaktadır (Şekil 6.45). Bu durum sadece aygıt uygulanan gerilim küçük ise geçerlidir ($x < k$). Yani bantların bükülmesi tuzaklardaki taşıyıcıları iyonize edebilmek için yeterli değildir. Eğer $x > k$ ise ölçülen görünür taşıyıcı konsantrasyonu değeri;

$$N_{CV}(x)_{ölçülen} = N_T(y) [1 - k/x] + N_A(x) \quad (6.2)$$

şeklinde yazılabilmektedir. Yeterince düşük frekans bölgesinde (1-100 Hz), sığ alıcı ve derin tuzak seviyeleri sığ seviyeler gibi davranarak CV profil değişimleri homojen olmakta ve elde edilen görünür taşıyıcı konsantrasyonu sığ alıcı seviyeler ile derin tuzak seviyelerin toplamına karşılık gelmektedir ($N_{CV} = N_A + N_T$). Böylelikle düşük frekans (C_{LF}) değerinden hesaplanan tükenmiş bölge genişliği x ve y noktalarının

ağırlıklı/aritmetik ortalaması olmaktadır (Şekil 6.45.). Denklem 6.2.'den elde edilen teoriksel CV profil değişimi incelenen örneklerden elde edilen sonuçlar ile niteliksel olarak uyuşum halindedir. N1 kapasitans adımının gözlemlendiği yüksek frekans ve düşük frekans bölgesinden alınan CV profil eğrileri hemen hemen aynı olduğundan N1 tuzak seviyesi, derin alıcı tuzaklar gibi kapasitans terimine katkı sağlayamazdır.

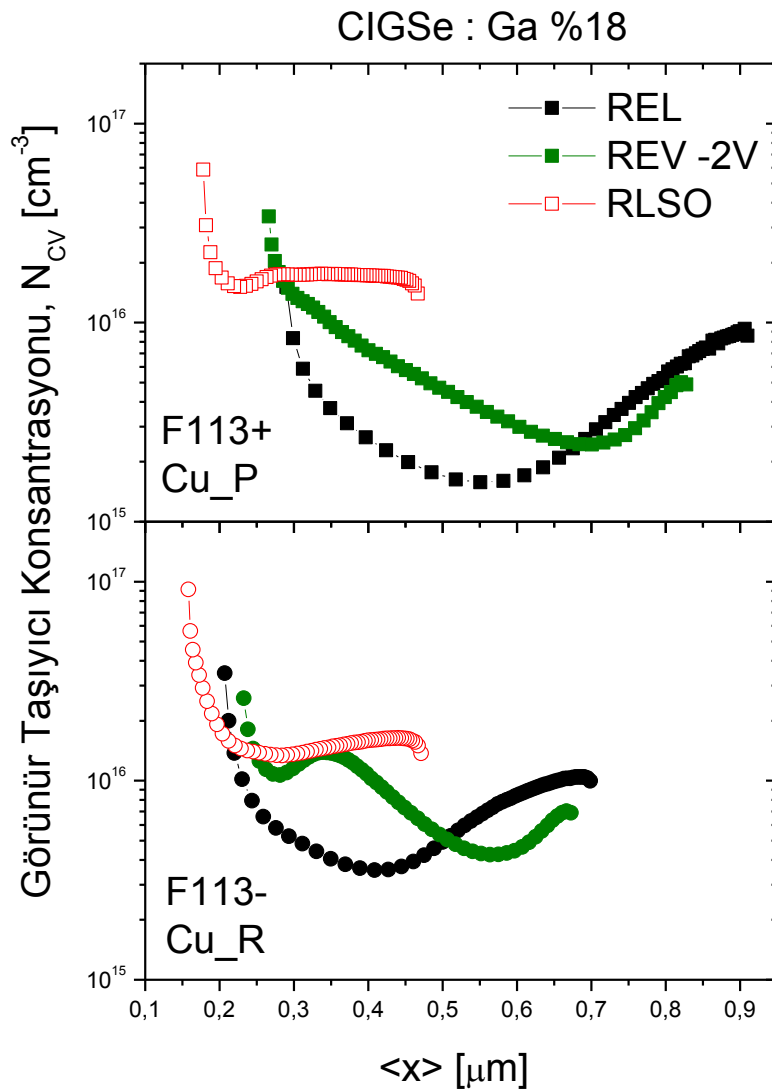


Şekil 6.45. Kimerling modeline göre n^+p eklem yapısı için derin çoğunluk tuzakları için; (a) CIGSe aygıtın şematik enerji bant diyagramı, (b) eklemden uzaklığın bir fonksiyonu olarak taşıyıcı konsantrasyonunun değişimi (CV profili) (Kimerling, 1974)

CV ölçümlerinden hesaplanan CV profilleri, sığ katılama seviyesinin gerçek dağılımını vermediği şekilde yorumlamak gerekmektedir. Burada derin seviyelerin iyonize olmadığı ileri besleme bölgesinde görünür taşıyıcı konsantrasyonu sığ alıcı seviyesi değerine karşılık gelirken, geri besleme bölgesinde derin tuzak seviyelerin iyonize olması ile görünür taşıyıcı konsantrasyonu sığ ve derin tuzak konsantrasyon değerlerinin toplamı ($N_{CV}=N_A+N_T$) olmaktadır.

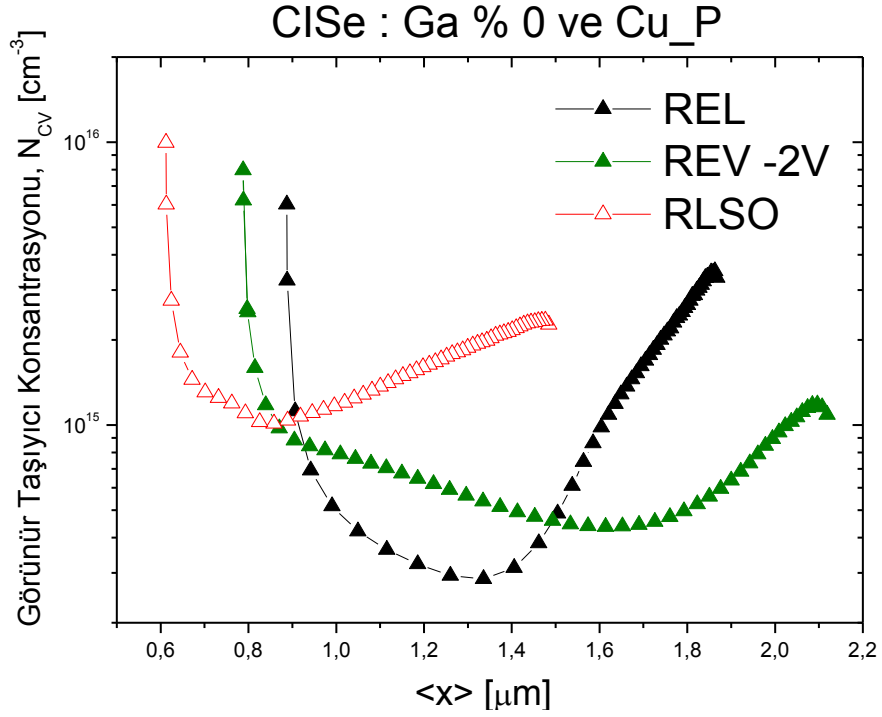
REL yarı kararlı durumunda incelenen bütün örneklerde gözlemlenen diğer önemli bir husus ise görünür taşıyıcı konsantrasyonunun artışının bükülme noktası Şekil 6.44.'de büyük içi dolu daireler ile gösterilen 0 V gerilim değeri ile uyuşmaktadır. Bunun anlamı küçük bir ileri besleme gerilimi uygulanmasından sonra bütün

tuzakların kuasi-Fermi enerji seviyesinin üzerinde olduğu bölgeye girdiğimizdir. Böylelikle burada bulunan bütün tuzaklar oldukça derin seviyelerde olmak zorundadır. Cwil ve arkadaşlarının yaptığı simülasyon çalışması sonucunda bükülme noktasının konumunun derin alıcı tuzak seviyesinin derinliğine bağlı olduğunu göstermişlerdir (Cwil vd., 2008). Yalnızca çok derin alıcı tuzak enerji seviyesinin ($E_T = E_V + 0.55$ eV veya daha yüksek) varlığında, yapılan deneysel çalışmaların simülasyon çalışması ile uyum içinde olduğu gösterilmiştir. Bu durum Lany ve Zunger tarafından öngörülen modelde CV profillerin U-biçiminde olmasına neden olan yüklerin, çok derin bağ yapmayan alıcı seviyelerde birikmesi ile açıklanabilir.



Şekil 6.46. F113 kodlu Cu_P ve Cu_R örnek için REL, REV-2V ve RLSO yarı kararlı durumlar altında HF bölgesinde ölçülen CV profil eğrileri

Oda sıcaklığında yüksek ışık şiddetine veya ters besleme gerilimine maruz kalan CIGSe tabanlı aygıtlar düşük sıcaklıklarda kararlı olmakta ve aygıt performansı LS altında gelişmekte veya REV-2V altında gerilemektedir (Zabierowski vd., 2001; Igalson vd., 2003). Farklı yarı kararlı durumlar altında HF bölgesinde alınan CV profil eğrileri, sırasıyla F113 ve F112 kodlu CIGSe ve CIGSe tabanlı örnekler için Şekil 6.46. ve 6.47.'de gösterilmiştir.



Şekil 6.47. F112 kodlu Cu_P örnek için REL, REV-2V ve RLSO yarı kararlı durumlar altında HF bölgesinde ölçülen CV profil eğrileri

Elde edilen CV profil eğrilerinden hem LS hem de REV -2V yarı kararlı durum sonrasında net sığ alıcı konsantrasyonunun arttığı gözlemlenmiştir. Taşıyıcı konsantrasyonundaki bu artış REV -2V yarı kararlı durumunda yerel olarak gözlenirken, LS altında hemen hemen bütün bölgede artış göstermiştir. LS altında CV profil eğrileri daha homojen biçimde olmakta ve REL koşulu ile karşılaştırıldığında CV profil eğrileri tükenmiş bölgenin daralmasından dolayı CIGSe/CdS arayüzüne doğru kaymaktadır. Gözlemlenen bu davranışlar incelenen farklı stokiometrik oranlara sahip CIGSe tabanlı aygıtlarda benzer değişim içindedir. Lany ve Zunger'in $V_{Se} - V_{Cu}$ kompleks modeline (Şekil 6.43) göre yüksek şiddette ışığa ve geri beslemeye maruz bırakılma sonucunda yük durumlarının

geçişleri sonucunda oluşan reaksiyonlar (Lany ve Zunger, 2005; Lany ve Zunger, 2006);

- A : $(V_{Se} - V_{Cu})^- + 2h^+ \xrightarrow{\Delta E_{HC}} (V_{Se} - V_{Cu})^+ : \Delta E_A \approx 0.3 \text{ eV}$
- B : $(V_{Se} - V_{Cu})^+ + e^- \xrightarrow{\Delta E_{EC}} (V_{Se} - V_{Cu})^- + h^+ : \Delta E_B \approx 0.1 \text{ eV}$
- C : $(V_{Se} - V_{Cu})^+ - 2h^+ \xrightarrow{\Delta E_{HE}} (V_{Se} - V_{Cu})^- : \Delta E_C \approx 0.8 \text{ eV}$

şeklinde tanımlanmaktadır. LS altında, elektronların olmadığı gövde bölgede derin seviyelerde verici \rightarrow alıcı geçişi (B durumu: d_+ bölgesi ve d_- bölgesinin d_+ bölgesine yakın bir kısmı) baskındır. Diğer yandan hemen hemen bütün $V_{Se} - V_{Cu}$ kompleks kusurunun alıcı konfigürasyonunda olduğu CIGSe/CdS arayüzüne yakın bölgede A durumu baskındır. A durumunda boşluk yakalanma işlemi baskın olup d_- bölgesinde negatif yük yoğunluğu azalmaktadır. Bu durumun sonucunda $(V_{Se} - V_{Cu})^-$ ile ilintili olan negatif taşıyıcı konsantrasyonu tüm CIGSe tabakasında daha homojen hale gelmektedir.

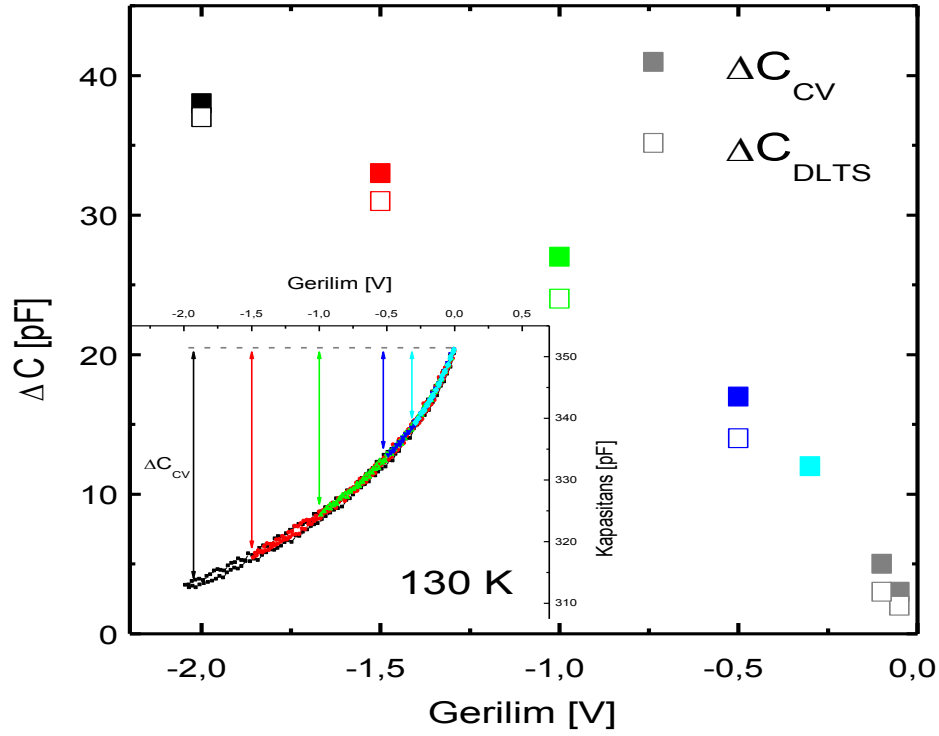
REV -2V yarı kararlı sonucunda elde edilen CV profili eğrisinde, REL koşuluna göre daha büyük bir homojensizlik görülmektedir. Görünür taşıyıcı konsantrasyonu REL koşulu ile karşılaştırıldığında eklem arayüze yakın bölgede artarken, arka kontak civarında önemli derecede azalmaktadır (Şekil 6.46 ve 6.47). Artan yük yoğunluğu ile tükenmiş bölge genişliği, incelenen aygıtı soğutma sırasında ters besleme gerilimine tutulduğu değer ile ilintilidir (Igalson vd., 2003). Aygıtı uygulanan ters besleme gerilimi d_- bölgesinin yakınlarındaki d_+ bölgesindeki serbest boşlukları ortadan kaldırmaktadır. Eğer sıcaklık yeterince büyük ise C durumu baskın hale gelmekte ve $(V_{Se} - V_{Cu})^+$ kusuru, iki tane boşluk yayımladıktan sonra $(V_{Se} - V_{Cu})^-$ sığ alıcı konfigürasyonuna dönüşmektedir. Büyük bariyer yüksekliğinden dolayı (ΔE_C), bu durum 250 K gibi yüksek sıcaklıklarda oluşabilmektedir. Kusur konfigürasyon dönüşümü d_-/d_+ geçiş bölgesinde meydana geldiğinden, negatif yük artışı LS durumu ile karşılaştırıldığında daha yerel olmaktadır. Burada hem LS ve hem de REV yarı kararlı durum altında incelenen örnek, 200 K sıcaklık değeri

altında kararlı haldedir. 250 K'den yüksek sıcaklıklarda örneği tavladığımızda, CV profil eğrilerinde REL duruma geri dönüş sağlanmaktadır. LS ve REV durumundan REL durumuna geçiş sırasında boşluk yakalanma işlemi gerçekleşmekte ve gerekli olan ΔE_A enerji bariyeri 250 K veya daha yüksek sıcaklıklarda aşılabilmektedir.

$In_{Cu} - 2V_{Cu}$ kompleks kusuru Fermi enerji seviyesinin konumuna bağlı olarak iki farklı yük durumunda var olabilmektedir (Lany ve Zunger, 2008). $E_F < 1$ eV değeri için, iletkenlik bandı minimumunun hemen altında $(In_{Cu} - 2V_{Cu})^0$ sığ seviyesi olarak davranmaktadır. Fermi enerji seviyesi 1 eV'nin üzerine yükseldiğinde iki elektron ile doldurulmakta ve negatif U korelasyon enerjisinden dolayı $(In_{Cu} - 2V_{Cu})^{2-}$ derin DX kusur durumuna dönüşmektedir. Hemen hemen bütün CIGSe tabakasında $(In_{Cu} - 2V_{Cu})^0$ sığ kompanse verici olarak davranırken, CIGSe/CdS arayüz civarında $(In_{Cu} - 2V_{Cu})^{2-}$ kompleks kusurundan dolayı çok çok ince tabakada fazla negatif yük yoğunluğu oluşmaktadır. LS altında soğurucu tabaka içinde konumlanan sığ alıcıların işgali, DX merkezlerinde iki elektron yakalanarak değişebilmektedir. Burada $In_{Cu} - 2V_{Cu}$ durumunda, $V_{Se} - V_{Cu}$ kompleks kusurunun özelliğinden farklı olarak LS altında DX merkezleri tarafından yakalanan boşluklar için herhangi bir bariyer oluşmamaktadır (Lany ve Zunger, 2008). Böylelikle $In_{Cu} - 2V_{Cu}$ kusur dönüşümü herhangi bir sıcaklık altında meydana gelebilmektedir. Dolayısıyla DX merkezlerde elektronların birikmesinden dolayı yük dağılımındaki herhangi bir kalıcı değişikliği gözlemleyebilmek için serbest boşluklar ile DX merkezlerinde tuzaklanan elektronların yeniden birleşmesinden kaçınılması gerekmektedir. Bu durum CIGSe soğurucu tabakasını fotonlar ile ışığa maruz bırakırken aynı anda ters besleme gerilimi uygulanarak yapılabilmektedir. Bu durum gerilim altında kırmızı ışık ile aydınlatma (Red On Bias – ROB) adı verilen yarı kararlı davranışı açıklamaktadır (Zabierowski, 2011). Daha açık bir şekilde ifade etmek gerekirse, eğer incelenen örnek aydınlatma kapatıldıktan sonra geri besleme gerilimi altında tutulursa elektronlar derin DX merkezlerinde tuzaklanmış olarak duracak ve böylelikle REL koşulu ile karşılaştırıldığında negatif yük yoğunluğunun artışına sebep olacaktır (Şekil 6.49). ROB etkisinde incelenen örneğin aydınlatma süresi arttırıldığında negatif yük yoğunluğunda arttığı bilinmektedir.

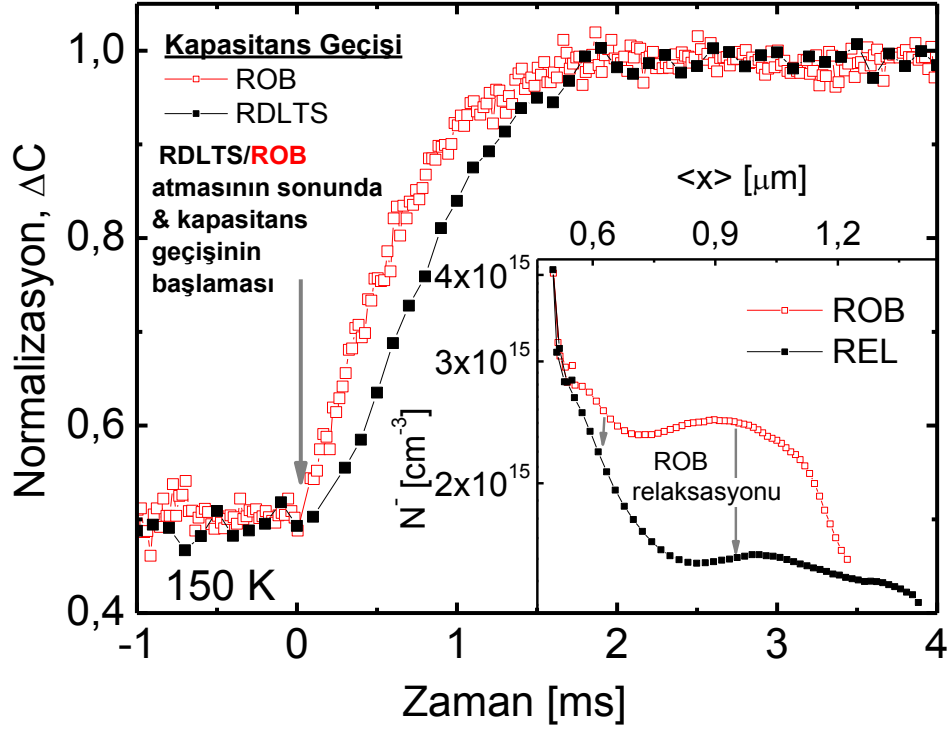
6.4.2. DLTS ölçümleri ile CV ölçümleri arasındaki uyumluluk

DLTS analizleri sonucunda gözlemlenen 4 farklı bileşenin uygulanan yarı kararlı duruma ve incelenen örneğe göre karakteristik özelliklerini tanımlanmıştır. N_1^A ve N_1^B olarak isimlendirilen sinyallerin daha iyi tanımlanması amacıyla, DLTS sinyalinin tepe değerleri, aynı koşullarda ölçülen ters besleme altındaki kapasitans-gerilim karakteristiklerinden elde edilen kapasitans değişim değerleri ile karşılaştırılmıştır. DLTS sinyali için maksimum yükseklik ΔC_{DLTS} olarak ifade edilirken, kapasitans-gerilim analizinden türetilen kapasitans değişimi $\Delta C_{CV} = C(0V) - C(-U_R)$ biçiminde ifade edilmiştir. Yapılan hesaplamalarda tüm negatif gerilim değerlerinde $\Delta C_{DLTS}/\Delta C_{CV} \cong 1$ olduğu bulunmuştur (Şekil 6.48). Bu durum gözlemlenen kapasitans geçişinin, uzay yük bölgesindeki bütün yüklerin relaksasyonu sonucu oluştuğunu kuvvetle gösterir. Hatta geçişin başladığı kapasitans değeri, gerilim atmasının sonunda elde edilen kapasitans değeriyle tamamen örtüşmektedir (Şekil 6.48.'de oklarla gösterilmektedir). RDLTS N_1^A ve N_1^B sinyallerinin tepe noktaları, ROB yarı kararlı halin uygulandığı durumda derin kusur seviyelerinde biriken negatif yükler için belirlenen relaksasyon süreleri ile hemen hemen aynı değerdedir (Igalson ve Stolt, 2000; Zabierowski, 2011). ROB yarı kararlı durumunun CV uzay yük profiline olan etkisi Şekil 6.49.'da yer alan iç grafikte gösterilmiştir. İncelenen örnek gerilim altında tutulurken kırmızı ışık ile aydınlatıldığında, elektronlar derin DX merkezlerinde tuzaklanmış olarak kalmaktadır. Böylelikle bu durum başlangıç koşulu ile karşılaştırıldığında (siyah renkteki kare sembol), negatif yük yoğunluğunun artışına neden olmaktadır (kırmızı renkteki açık kare sembol). Denge durumu oluştuğunda (0V), fazla olan negatif yük taşıyıcıları azalmaktadır (Şekil 6.49.'da oklarla gösterilmiştir).

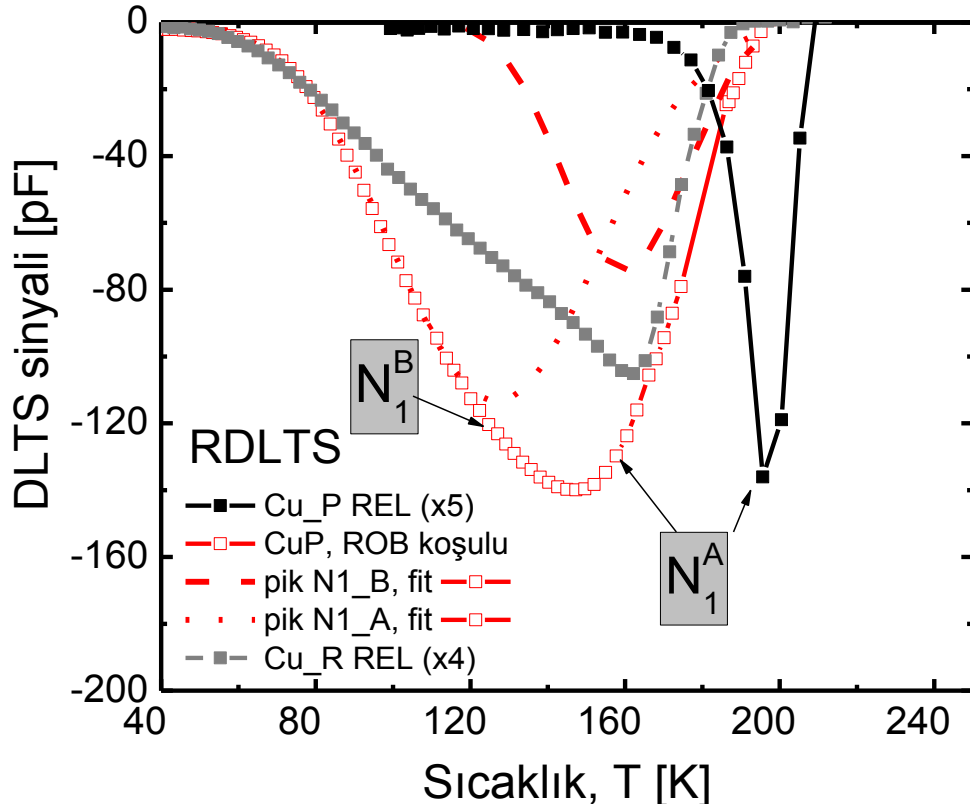


Şekil 6.48. RDLTS sonucu N1 sinyal genliğinin büyüklüğü ile aynı ters besleme gerilim altında eklem kapasitans değişimi arasındaki ilişki

Bu durum için relaksasyon süreci gözlemlenmiş ve ROB yarı kararlı durumu için kapasitans geçişi Şekil 6.49.'da verilmiştir. ROB yarı kararlı durumundaki kapasitans geçişinin, RDLTS modunda elde edilen kapasitans geçişi ile hemen hemen aynı karakteristiği sahip oldukları gözlemlenmiştir. Gözlemlenen RDLTS sinyal bileşenlerinden (N_1^A veya N_1^B) hangisinin ROB yarı kararlı durumunda ortaya çıktığının daha iyi anlaşılması amacıyla, Ga içeriği % 18 olan Cu_P örnek, RDLTS spektrumu ölçümü sırasında ışınım şiddeti çok düşük olan kırmızı ışık ile aydınlatılmıştır. Her iki örnek için REL yarı kararlı durumu için çizilen RDLTS spektrumları Şekil 6.50.'de gösterilmiştir. Burada N_1^B tepe noktasının genliği daha büyük olmak üzere her iki tepe noktasında görülebilmektedir. Burada Cu_P örneğinin ROB yarı kararlı durumu için alınan RDLTS spektrumunun, Cu_R örnek için REL yarı kararlı durumunda alınan RDLTS spektrumu ile benzer olduğu da göze çarpmaktadır. Diğer bir deyişle ROB etkisinden ortaya çıkan iki farklı tepe noktaları (N_1^A ve N_1^B), Cu_R örnekte ortaya çıkan RDLTS N1 tepe noktası ile uyuşmaktadır.



Şekil 6.49. RDLTS gerilim atması ile ROB yarı kararlı durumdaki normalize edilmiş kapasitans geçişleri



Şekil 6.50. F113+ kodlu Cu_P örnek için RDLTS ve ROB durumu

ROB yarı kararlı durumu sonucu uzay yük bölgesinde kusur seviyelerinde negatif yük yoğunluğu artmaktadır. ROB etkisini ortadan kaldırmak için 0 V'de aygıt boşluk enjekte edilmelidir. Bu durumda gövde bölgeden arayüze enjekte edilen serbest boşluklar, biriken negatif yükler ile yeniden birleşmeye uğramaktadır. Düşük sıcaklıklarda aydınlatma kapatıldıktan sonra ters beslemede herhangi bir relaksasyon olmamaktadır. Bu yüzden elektron yayımlanması göz ardı edilmektedir. N1 RDLTS sinyali ile ROB relaksasyonu arasındaki bu uyumun sebebi, her iki tepe noktasında (N_1^A ve N_1^B) aynı fiziksel sürecin sebep olduğu kanısıdır. Eğer bu varsayım (öngörü) doğru ise;

- N1 sinyaline sebep olan kusurların, ters besleme gerilim altında negatif yüklü olması gerekmektedir. Genellikle bu kusurların, $In_{Cu} - DX$ merkezleri olduğu rapor edilmektedir (Lang vd., 1979). İşgal edilmemiş tuzak seviyelerin sayısı ile işgal edilmiş In_{Cu} kusur seviyelerin sayısı arasındaki ilişki, bu kusurların boşaltma (boşluk yakalanma) ve doldurma (elektron yakalanma) oranlarının bölümüne bağlıdır. Bu oran ise boşluk konsantrasyonunun, elektron konsantrasyonu oranına eşittir (p/n). Ters besleme gerilim altında p tabaka, n tabakaya nazaran aşırı biçimde bastırılmıştır. Bu süreçte tuzakları doldurma işlemi (elektron gerekliliği), boşaltma işlemine (boşluk gerekliliği) göre daha baskın olmaktadır. Böylelikle derin DX kusur seviyelerinde, negatif yük sayısı artış göstermektedir (Zabierowski, 2011).
- Negatif kapasitans geçişi boşluk yakalanmasından kaynaklanmaktadır. Bu durum genelde yapılan standart DLTS yorumuna tersdir. Çünkü n^+p eklem yapısı için negatif RDLTS sinyali, elektron yakalanma veya boşluk yayımlanma olarak yorumlanmaktadır. Fakat burada yapılan yorum için geçiş bölgesinin genişliğinin, uygulanan gerilim ile değişmediği varsayımı temel alınmıştır. $\lambda = W - y$, W ; tükenmiş bölge genişliği, y ; derin seviye ile kuasi-Fermi enerji seviyesinin çakıştığı noktadır (Lany ve Zunger, 2008). Derin tuzak seviye konsantrasyonu, net alıcı konsantrasyonundan çok büyük ($N_T \gg N_A$) ve bu seviyeler CIGSe/CdS arayüzü civarında yüklü ise, $W \gg y$ olmaktadır. Böylelikle ters besleme altında λ artarak tükenmiş bölge genişliğine eşit hale gelmektedir. Bu değer RDLTS gerilim atması

uygulandığı durumdaki tükenmiş bölge genişliği ile aynıdır. Bu durumun olabilmesi için, gerilim atması sonrasındaki sistemin relaksasyonu için tükenmiş bölge genişliğinin denge durumuna kadar düşmesi gerekmektedir. Bu durumda kapasitans değeri artmak zorunda ve böylelikle negatif kapasitans geçişi gözlemlenmektedir. Boşluk yakalanması sonucu negatif yüklerin yeniden birleşmesi ile bu durum açıklanabilmektedir.

7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışması kapsamında, farklı stokiometrik Cu ve Ga oranlarına sahip CIGSe tabanlı ince film güneş pil grupları ele alınmış ve bazı yarı kararlı durumların aygıt performansına olan etkileri elektriksel karakterizasyon yöntemleri kullanılarak incelenmiştir. İncelenen aygıtların Cu/(In+Ga) oranları; 0.75 / 0.8 (Cu_P) ve 0.9 (Cu_R) ve Ga/(In+Ga) oranları; 0 (CISE) ve 0.18 (CIGSe) olan değişen 4 farklı örnek grubunu oluşturmaktadır. CIGSe tabanlı güneş pillerinin çalışma performansını değiştirerek aygıtların elektronik ve aygıt özelliklerini önemli ölçüde etkileyen REL, LS veya REV olarak tanımlanan yarı kararlı durumlar, incelenen her bir örnek grubu üzerinde uygulanmıştır.

Farklı yarı kararlı durumlar altında karanlık ve aydınlıkta gerçekleştirilen akım – gerilim ölçüm sonuçları, incelenen tüm örnekler için F.F. bozunum (çift diyot-kink) ve akım-çakışması etkisinin düşük sıcaklıklarda daha baskın olduğunu göstermiştir. Kırmızı ışık altında daha güçlü bir akım-çakışması etkisi ve daha fazla dolum faktörü kaybı gözlemlenmiştir. Bu nedenle hetero-eklem bölgesine yakın bir bölgede akımın akışını engelleyici bir bariyer olduğu söylenebilir. Özellikle soğurucu tabaka içinde Cu miktarının azaltılması (Cu_P) sonucunda F.F. bozunum etkisinin daha baskın olduğu gözlemlenmiştir. Diğer bir yandan da Ga oranının azaltılması (CIGSe → CISE) sonucunda ise açık devre gerilim değerlerinin düştüğü kaydedilmiştir (Pudov, 2005; Igalson vd., 2009).

REL durumunda elde edilen F.F. değerinin LS altında elde edilen F.F. değerinden farklı olması, eklem içinde akımın akmasını engelleyen p^+ tabakası olarak adlandırılan gelen fotona duyarlı bir bariyerin varlığı olarak yorumlanmıştır. Fotona hassas olan bu enerji engelinin söz konusu akım-çakışması ve çift diyot etkisinin oluşumuna sebep olduğu düşünülmektedir (Igalson vd., 2001; Zabierowski vd., 2007; Urbaniak, 2010; Rau vd., 2011). Genellikle bu enerji engelinin, CIGSe (CISE) soğurucu tabaka içinde yer alan kusur durumlarının relaksasyonu sırasında ortaya

çıkıldığı ve yük akışını engellediği sonucuna varılmaktadır. Bu kusur durumlarının $V_{Se} - V_{Cu}$ kompleks veya In_{Cu} yer değiştirme kusuru ile tanımlanabileceği literatürde önerilmektedir (Igalson vd., 2013). Bu çalışmada elde edilen sonuçlar Lany ve Zunger'in yaptığı teoriksel hesaplamalar ile karşılaştırılmış ve p^+ modelinin geçerli olduğu biçiminde yorumlanmıştır.

Bakır içeriği fazla olan örneklerdeki F.F. bozunum etkisinin, bakır içeriği az olan örneklerle nazaran daha az baskın/belirgin olması, ileri besleme bölgesinde akımın akmasını engelleyen bariyerin daha düşük seviyede olduğunu işaret etmektedir. F.F. kaybının alıcı konfigürasyonunda bulunan $V_{Se} - V_{Cu}$ kompleks kusurunu temsil eden p^+ tabakası içindeki fazla alıcı konsantrasyonuna ve bu tabakanın kalınlığına bağlı olduğu literatürde yapılan bazı çalışmalarda rapor edilmiştir. İncelenen örnekler üzerinde farklı yarı kararlı durumlarda IV karakteristiklerinin farklı davranışlar sergilemesi, Fermi enerji seviyesinin çakılı olmamasına ve CdS tampon tabakanın katkılama yoğunluğu gibi, alıcı/verici konfigürasyonlardaki $V_{Se} - V_{Cu}$ kompleks veya In_{Cu} yer değiştirme kusurunun dağılımı ile benzer özellik gösteren soğurucu ve pencere tabakası arasındaki voltaj dağılımındaki değişimlerini belirleyen farklı tampon/soğurucu arayüz parametrelerine sahip olması olarak yorumlanmıştır (Igalson vd., 2009; Urbaniak vd., 2011; Igalson vd., 2013).

En yüksek aygıt çalışma performansı beyaz ışık altında gözlemlenmiştir. Bu durum CdS tampon tabakası boyunca materyal yasak enerji aralığından daha büyük enerjiye sahip fotonların soğurulmasından kaynaklanmaktadır. Böylelikle hem tampon tabakada hem de soğurucu tabakada soğurulan fotonlar toplam taşıyıcı konsantrasyonunu değiştirmektedir. Bu fiziksel süreçte, beyaz fotonların soğurumu sonucu üretilen boşlukların, verici durumunda yerleşen $V_{Se} - V_{Cu}$ kompleks kusurunun sayısını arttırarak p^+ tabaka taşıyıcı konsantrasyonunu azalttığı ve aygıt çalışma performansı üzerinde olumlu etkiler bıraktığı yorumu yapılabilir (Igalson vd., 2007).

Yapılan incelemeler sonucunda LSS ve LSO koşullarının uygulandığı örnekler arasında da F.F. değerinin farklı olduğu gözlemlenmiştir. Bunun sebebi olarak da ışık altındaki açık devre ve kısa devre durumunda yaratılan fazlalık elektron/boşluk oranında büyük farklılığının olması ve dolayısıyla $V_{Se} - V_{Cu}$ veya In_{Cu} yük

durumlarının yeniden dağılımı ile ilişkilendirilmiştir (Zabierowski, 2011). Ek olarak, CIGSe/CdS arayüz bölgesinde $V_{Se} - V_{Cu}$ kompleks kusurunun sıg alıcı seviyesi, In_{Cu} yer değiştirme kusurunun da derin nötral merkez olarak davrandığı ve boşluk yakalama süreci sırasında herhangi bir ısısal aktive olan bariyer olmadığı durumun sadece In_{Cu} yer değiştirme kusuru ile mümkün olabileceği yorumu yapılabilir.

Yapılın tüm IV analizleri sonucunda hem V_{Se} ($V_{Se} - V_{Cu}$ kompleks) hem de In_{Cu} yer değiştirme kusurunun CIGSe (CISe) soğurucu tabaka içerisinde arayüze yakın yerde bulunan sanal p^+ tabakasının oluşumuna neden olduğu yorumu kolaylıkla yapılabilir. Akım – gerilim karakteristiklerinde gözlenen akım-çakışması ve F.F. kaybı p^+ tabakasına neden olan bu yarı kararlı kusurların varlığından kaynaklanmaktadır. Bu tez çalışmasında yapılan araştırmalar sonucunda, var olduğu önerilen p^+ tabakasının etkinliğini azaltılmasının ve buna bağlı olarak aygıt çalışma performansının artırılmasının başlıca yolunun; Fermi enerji seviyesinin çakılı olması, CdS tampon tabakasının katkılama yoğunluğunun artırılması ve CIGSe/CdS arayüzünde CBO olmaması ile sağlanabileceği söylenebilir. Bu yaklaşım literatür ile de uyumludur. Diğer bir yandan da bakır ve galyum içeriği fazla olan soğurucu tabakaya sahip örneklerde bu tür davranışların azaldığı ve aygıt performansının arttığı belirlenmiştir.

İncelenen CIGSe (CISe) güneş pillerinde aygıt performansı etkileyebilecek tuzak enerji seviyelerin ve etkinliklerinin daha iyi belirlenmesi için admittans spektroskopisi (AS) tekniği kullanılarak sıcaklık bağımlı kapasitans – frekans ölçümleri yapılmıştır. Admittans spektroskopi ölçümü sonuçları değerlendirildiğinde, Ga içeriği % 18 olan aygıt yapısında tek bir kapasitans adımının varlığı izlenmiştir. Buna karşın Ga içeriği % 0 olan aygıtlarda ise adım biçiminde iki farklı kapasitans değişimi gözlemlenmiştir. Gözlemlenen bu sinyaller literatürde N1 ve N2 olarak adlandırılmaktadır ve belirlenen tuzak aktivasyon enerjileri incelenen örneğe ve örneğin geçmişine (uygulanan yarı kararlı duruma) göre farklılık göstermektedir. Ga içeriği % 18 olan CIGSe tabanlı aygıt için Arrhenius eğrilerinin lineer olmadığı görülmüştür. Bu durumun CIGSe/CdS arayüz civarında oluşun elektrik alan şiddetinin varlığından kaynaklandığı düşünölmektedir (Zabierowski, 2011). Bu nedenle, uygulanan yarı kararlı duruma göre gözlemlenen N1 sinyalinin farklı aktivasyon enerji değerine doğru kayması da bu elektrik alan ile ilişkilendirilmiştir.

Isısal yardımcı tünelleme (TAT) modelinin bu fiziksel süreci açıkladığı düşünülmektedir. Fermi enerji seviyesinin iletkenlik bandına doğru kayması ile ve buna bağlı olarak bariyer yüksekliği ve elektrik alan şiddetinin azalması ile LS sonucunda yayımlanma oranının arttığı yaklaşımla açıklanabilmektedir. REV yarı kararlı durumunda da arayüzde oluşan elektrik alan şiddetinin arttığı, tuzak enerji seviyesinin değişmediği/arttığı söylenebilir. Burada arayüz bölgesinde uygulanan yarı kararlı duruma göre değişen elektrik alan şiddeti p^+ tabakasındaki negatif yüklerin LS sonrasında azalması ve REV sonrasında birikmesi ile ilişkilendirilmiş ve kompleks $V_{Se} - V_{Cu}$ ve In_{Cu} modeli ile açıklanmıştır.

Ga içeriği % 0 olan CISE tabanlı aygıtlarda ise Arrhenius değişimleri CIGSe tabanlı aygıtlara göre daha lineer değiştiği görülmüştür. Bu durumda elektrik alan şiddetinin sıfır olduğu ve ısısal yayımlanma (TE) modelinin geçerli olduğu düşünülmektedir. Yapılan araştırmalar ve literatür taraması sonucunda düşük sıcaklıklarda ısısal yardımcı tünelleme (TAT) modelinin baskın olduğu, yüksek sıcaklıklara çıkıldıkça ısısal yayımlanma (TE) işleminin etkin olduğu görülmüştür.

Admittans karakteristiklerinden hesaplanan tuzak aktivasyon enerji değerleri incelenen örneğe ve uygulanan yarı kararlı duruma bağlı olarak 33 meV ile 310 meV arasında değişim göstermiştir. En yüksek tuzak enerji seviye değeri, REL koşulunda Ga içeriği % 0 olan CISE tabanlı örnek için bulunmuştur. Bu değer CISE tabanlı güneş pili üzerine yapılan modüle edilmiş foto akım (MPC) ve foton indükleme akım geçiş spektroskopisi (PICTS) gibi farklı spektroskopi yöntemleri ile yapılan çalışmalarda hesaplanan aktivasyon enerji değeri ile uyum halindedir. (Krystopa vd. 2013).

Admittans spektroskopisinde gözlemlenen N1 sinyali için, CIGSe/CdS arayüz durumlarının sebep olduğu model baz alındığında; yayımlanma oranına bağlı olarak hesaplanan tuzak aktivasyon enerji değerlerinden de anlaşılacağı üzere incelenen bütün örneklerde LS sonrasında aktivasyon enerji değerlerinin azalması, Fermi enerji seviyesinin iletkenlik bandına doğru kayması ve buna paralel olarak bariyer yüksekliğinin değişmesi anlamına gelmektedir. Sadece Ga içeriği % 18 ve bakır içeriği fazla olan CIGSe tabanlı örnekte REV koşulu sonrasında hesaplanan

aktivasyon enerji değeri REL koşulundakinden büyük çıkmıştır. Bu durumda Fermi enerji seviyesinin valans bandına doğru kaydığı yorumu ortaya atılabilir.

AS sonuçları incelendiğinde tüm örnekler ve uygulanan yarı kararlı duruma bağlı olarak hesaplanan aktivasyon enerji değerleri; A (310 meV), B (250 meV), C (190 meV) ve D (40 – 110 meV) şeklinde 4 farklı grup içinde toplanmıştır. Gözlemlenen N1 sinyali kompanse olmuş gövde verici durumlarından kaynaklandığı model geçerli olması durumunda, hesaplanan ve gruplandırılan bu enerji değerleri CIGSe tabanlı aygıtta var olan boşluk kusuru ve onun kompleksinin geçiş enerji değerleri ile uyumlu olduğu söylenebilir. A, B ve C grupları arasındaki tuzak enerji değerleri arasındaki değişim, In_{Cu} yer değiştirme kusuru ve $In_{Cu} + V_{Cu}$ kompleks kusurunun yük durumlarındaki değişimleri ile ilişkilendirilmiştir. D ile tanımlanan enerji seviye değerinin ise V_{Se}^{++} kusuru ile ilintili olduğu söylenebilir (Zhang vd., 1998; Wei vd., 1999).

Yapılan incelemeler sonucunda bakır içeriği az olan örnekler için hesaplanan adım yüksekliği (SH) ve aktivasyon enerji (E_A) değerlerinin, bakır içeriği fazla olan örneklerden elde edilen değerlere kıyasla daha yüksek olduğu görülmüştür. İncelenen örnek yüksek şiddette ışınımına maruz kaldığında (LS sonrasında) bu iki parametre değerlerinde azalma gözlemlenmiştir. N1 sinyali ile ilintili olan bu adım yüksekliği ($SH_{REL} > SH_{REV} > SH_{LSS} > SH_{LSO}$) ve aktivasyon enerji ($E_{AREL} > E_{AREV} > E_{ALSS} > E_{ALSO}$) parametreleri uygulanan yarı kararlı duruma göre her bir incelenen örnek için aynı eğilim içinde olduğu gösterilmektedir.

Derin seviye geçiş spektroskopisi (DLTS) ölçümleri farklı yarı kararlı durumlar altında (REL, LS ve REV) ve farklı gerilim atma modları (DLTS, RDLTS ve FwdDLTS) uygulanarak $5 s^{-1}$ ile $2000 s^{-1}$ pencere oranı değerleri arasında sıcaklık bağımlı (40 K – 300 K) olarak yapılmıştır.

DLTS spektrumlarından elde edilen ilk sonuç, uygulanan yarı kararlı duruma, gerilim atma modlarına ve Ga (Cu) içeriğine bakılmaksızın oluşan sinyallerin tepe noktalarının artan pencere oranı değeri ile yüksek sıcaklıklara doğru kaydığıdır. Bu durum bize yayılma oranının sıcaklık ile arttığını göstermektedir.

Elde edilen diğerk bir sonuç ise AS'de tek bir tepe noktası oluşurken (Ga % 0 ve Cu_P REV hariç: iki tepe noktası), DLTS'de en az iki veya daha fazla tepe noktasının oluşumudur. DLTS ölçümlerinden elde edilen sinyalin genliği bakır içeriği az olan örneklerde daha büyük görülmüştür. REL koşulu altında hem DLTS hem de RDLTS sinyalleri negatif iken, FwdDLTS için gözlemlenen sinyal sıcaklığa bağlı olarak her iki yönde de çıkmıştır. REV koşulu altında ise Ga içeriğine ve uygulanan DLTS moduna bağlı olarak farklı sıcaklık aralıklarında sinyalin işareti değiştiği gözlemlenmiştir.

DLTS analizi sonucunda çizilen Arrhenius eğrileri her bir gerilim atma modu ve uygulanan yarı kararlı durum için incelendiğinde, CIGSe/CdS arayüzünde var olan N1 tuzak enerji seviyesinin değiştiği ve dolayısıyla bu enerji seviyesinin iletkenlik/valans bandına doğru kaydığı söylenebilir.

Sistematik olarak yapılan DLTS analizleri sonucunda incelenen örneklerde CIGSe/CdS arayüzünde tanımlanan N1 sinyalinin, 4 farklı bileşene sahip olduğu görülmüştür. Gözlemlenen bu sinyaller N_1^A , N_1^B , N_1^C ve N_1^D olarak isimlendirilmiştir. Bu 4 farklı sinyal, incelenen örneğe (Ga ve Cu oranına), uygulanan yarı kararlı duruma, gönderilen gerilim atma moduna, seçilen pencere oranı değerine, CIGSe/CdS arayüz durumlarına ve sıcaklığa bağlı olarak değişim göstermiştir (Zabierowski vd., 2011).

Ele alınan örnekler için yapılan kapasitans-gerilim (CV) ölçümlerinden türetilen konuma bağlı olarak yerel yük yoğunlukları ($N_{CV}(x)$) değişimleri incelendiğinde elde edilen uzay yük profillerinin U-biçimde olduğu görülmüştür. İncelenen örneğe, uygulanan frekansa ve sıcaklığa bağlı olarak uzay yük profillerinde bozunumlar gözlemlenmiştir. CV profillerinde gözlemlenen homojensizlikten dolayı elde edilen uzay yük profillerinin minimum noktaları dikkate alınmıştır. REL koşulu altında, bakır içeriği arttığında taşıyıcı konsantrasyonun da arttığı gözlemlenmiştir (Ga % 18 & Cu_P : $1.6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ve Ga % 18 & Cu_R : $3.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$). Ga içeriği azaldığında ise taşıyıcı konsantrasyonunda düşüş kaydedilmiştir (Ga % 18 & Cu_P : $1.6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ve Ga % 0 & Cu_P : $2.8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$) (Nadenau vd., 2000; Philip vd., 2004). Taşıyıcı konsantrasyonunda bu farklılıkların için, gövde CIGSe bölgede bulunan derin seviye kusur konsantrasyonunun daha yüksek olması yorumu yapılabilir.

Sıcaklık bağımlı CV profil eğrileri incelendiğinde, düşük sıcaklıklara inildiğinde AS ve DLTS analizlerinde gözlemlenen N1 tuzak enerji seviyesinin varlığından dolayı CV profil eğrilerinin gövde bölgeye doğru yaklaşık olarak 100 nm kaydığı görülmüştür. AS'de bazı durumlarda gözlemlenen N2 sinyali veya DLTS analizi sonucunda gözlemlenen N1 sinyaline ait bileşenler ise düşük sıcaklıklarda CV profil eğrilerinin ileri besleme bölgesinde taşıyıcı konsantrasyonunun artışı kaydedilmiştir.

Ga içeriği % 18 olan CIGSe tabanlı aygıt için REL koşulunda yapılan yüksek frekans ve düşük frekanslardaki CV ölçümlerinden, ters besleme bölgesinde yaklaşık olarak net taşıyıcı konsantrasyonu (N_A+N_T) yaklaşık olarak $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ okunmuştur. Uygulanan bütün yarı kararlı durumlar için CV profil eğrilerinin minimumları baz alındığında; $N_{AHF} > N_{ALF}$ çıkmıştır. Düşük frekans bölgesinde alınan CV profil eğrilerinde de Mo/CIGSe arka kontak civarında taşıyıcı konsantrasyonun arttığı görülmüştür. Bu sonuç var olan N1 sinyalinin gövde alıcı tuzak durumlarından kaynaklanmadığı yorumunu yapabilmemize izin vermektedir.

Yüksek frekans ve düşük frekans bölgelerinde alınan CV profil eğrilerinin minimum noktalarına karşılık gelen uzaklıklar arasındaki farkın ($\langle x \rangle_{HF} - \langle x \rangle_{LF}$), n-tip bölgenin tükenmiş bölge kalınlığına yaklaşık olarak eşit olduğu ve $C^* = \epsilon \epsilon_0 A / (\langle x \rangle - (\langle x \rangle_{HF} - \langle x \rangle_{LF}))$ denklemi yardımıyla türetilen HF* profillerinin, LF profili ile örtüştüğü uygulanan bütün yarı kararlı durumlar için görülmüştür. AS analizlerinden hesaplanan adım yüksekliği (SH_{CF}) değeri ile yüksek frekans ve düşük frekans bölgesinde alınan CV profil eğrilerinin minimumları arasındaki tükenmiş bölge genişlikleri ($W_{CV\text{minimum}}$) ve aynı gerilim değerlerindeki tükenmiş bölge farkı ($W_{CV\text{aynı-gerilim}}$) bir biriyle karşılaştırıldığında, farklı yarı kararlı durumlar için hesaplanan 3 farklı parametrenin hemen hemen bir birine yakın çıktığı gözlemlenmiştir. Sonuç olarak N1 sinyalinin arayüz tuzak durumlarından kaynaklandığı düşünüldüğünde, CV profil eğrilerindeki bu konumsal farklılıklar için (HF ve LF arasındaki), herhangi bir kusur ile ilintili olmadığı, bu durumun sadece n-tip tükenmiş bölgenin genişliği ile ilintili olabileceği yorumu yapılabilir (Cwil vd., 2008).

Yapılan araştırmalar ve incelenen literatür taraması sonucunda CV profillerinde CIGSe/CdS arayüz bölgesine yaklaştıkça artan taşıyıcı konsantrasyonu, AS, DLTS

ve IV ölçüm sonuçlarında da gözlemlenen yarı kararlı kusur durumlarının varlığı ile ilişkilendirilmiştir. Bu tür kusurlar, CIGSe soğurucu tabaka içindeki yük dağılımlarının homojensizliğinin artmasına ve dolayısıyla CV profillerinde bozunuma sebep olduğu söylenebilir. Lany ve Zunger'in öngördüğü $V_{Se}-V_{Cu}$ veya $In_{Cu} - 2V_{Cu}$ kompleks kusur modelinde; bir kusur soğurucu tabaka içinde Fermi enerji seviyesinin konumuna bağlı olarak alıcı, verici veya derin tuzak durumu olarak davranabildiğinden CV profil eğrilerinin homojensizliği bu kusur modelleri ile açıklanabilir. Diğer bir taraftan Lany ve Zunger'in rapor ettiği kusur modellerinin aksine, yapılan CV ölçümleri sonucunda arka kontak Mo/CIGSe arayüzüne doğru CV profil eğrilerindeki artan net taşıyıcı konsantrasyonu, aygıt üzerine gönderilen test sinyaline cevap veremeyen fakat voltaj tarama sırasında derin tuzak seviyelerde biriken yüklerden kaynaklanabilir (Kimerling, 1974).

CV profil eğrilerinde gözlemlenen diğer önemli bir sonuç ise görünür taşıyıcı konsantrasyonunun artışı gözlemlendiği bükülme noktası, 0 V gerilim değeri ile uyuşum halinde olduğudur. Bu durum incelenen aygıt üzerine küçük bir ileri besleme gerilimi uygulandığında bütün tuzakların, kuasi-Fermi enerji seviyesinin üzerinde olması ve bu tuzakların derin seviyelerde bulunması ile ilişkilendirilmiştir.

Farklı yarı kararlı durumlar altında CV profil eğrileri incelendiğinde, LS sonrasında hemen hemen bütün bölgede ve REV sonrasında yerel olarak görünür taşıyıcı konsantrasyonu artmıştır. LS sonrasında CV profil eğrileri tükenmiş bölgenin küçülmesinden dolayı arayüz bölgeye doğru kaymakta ve daha homojen hale gelmektedir. REV koşulu sonrasında görünür taşıyıcı konsantrasyonu eklem arayüz bölge yakınlarında artış gösterirken, arka kontak civarında azalmıştır ve böylelikle CV profil eğrilerinde daha büyük bir homojensizlik görülmüştür. LS ve REV koşulu sonrasında değişim gösteren CV profil eğrileri, aygıt içinde var olan yarı kararlı kusurların (V_{Se} , $V_{Se} - V_{Cu}$, In_{Cu} veya $In_{Cu} - 2V_{Cu}$) alıcı, verici ve derin tuzak durumu olarak davranmaları ve gerekli olan enerji bariyerlerini aşarak diğer bir duruma geçiş yapmaları ile ilişkilendirilmiştir.

Yapılan CV ve DLTS ölçüm sonuçları incelendiğinde, DLTS analizi sonucunda ortaya çıkan büyük genliklere sahip N_1^A ve N_1^B sinyallerinin maksimum yükseklikleri (ΔC_{DLTS}) ile CV analizi sonucunda ters besleme altındaki kapasitans değişim (ΔC_{CV})

değerleri hemen hemen birbirine eşit çıkmıştır. Bu durum DLTS analizinde gözlemlenen kapasitans geçişinin ($C(t)$), uzay yük bölgesinde bulunan bütün yüklerin relaksasyonu ile açıklanmıştır. RDLTS analizi sonucunda N_1^A ve N_1^B sinyalleri için gözlemlenen kapasitans geçişlerinin, ROB koşulu sonrasında derin tuzak seviyelerinde biriken negatif yüklerin relaksasyonu ile örtüştüğü görülmüştür. ROB etkisi ile RDLTS arasındaki bu uyum, N_1^A ve N_1^B sinyallerinin kaynağının aynı fiziksel sürecin sebep olması ile açıklanmıştır (Zabierowski vd, 2011; Dönmez vd. 2014; Dönmez vd., 2014). Böylelikle N1 sinyaline sebep olan kusurların ters besleme gerilimi altında negatif yüklü ve bu kusurların $In_{Cu} - DX$ merkezleri olduğu söylenebilir. Önemli olan diğer bir sonuç ise negatif kapasitans geçişinin, boşluk yakalanmasından kaynaklandığı şeklinde yorumlanabilir.

Sonuç olarak incelenen örnekler arasında en yüksek aygıt çalışma performansı bakır içeriği fazla ve galyum içeriği % 18 (Cu_R_CIGSe) orana sahip aygıt için ortaya çıkmıştır. Bakır ve galyum içeriğinin azalması soğurucu tabaka içerisindeki kusur durumlarını daha etkin hale getirmekte, eklem arayüz civarında sanal p^+ tabaksını ortaya çıkarmakta ve dolayısıyla aygıt performansı azalmaktadır. İncelenen aygıtlar üzerine uygulanan yarı kararlı durumlar ise aygıt içinde var olan yarı kararlı kusurları aktif / pasif hale getirerek aygıtın davranışını belirlemektedir. CIGSe/CdS arayüzüne yakın bölgede bulunan sanal p^+ tabakası, yine aygıt performansını etkileyen en önemli etkenlerden biri olarak ortaya çıkmaktadır. Yapılan tez çalışması, yeni çalışmalarda 3 aşamalı büyütme tekniği ile üretilecek olan CIGSe/CdS tabanlı aygıtlardaki bakır içeriğinin $0.9 > y > 0.93$, galyum içeriğinin de $0.18 > x > 0.35$ arasında olması gerektiğini ön görmektedir. Burada bakır ve galyum içerikleri için verilen üst sınırlar literatürde yapılan diğer çalışmalardan alınmıştır (Powalla vd., 2013; Jackson vd., 2014; Buffiere vd., 2015). Bu tez çalışmasında uygulanan elektriksel karakterizasyon yöntemlerinin ise bahsedilen etkilerin ortaya çıkarılması ve iyileştirilmesine rehberlik etmesi açısından en önemli analiz araçlarından olduğu da açıkça ortaya konmuştur.

KAYNAKLAR

- Abou-Elfotouh, F. A., Moutinho, H., Bakry, A., Coutts, T. J. ve Kazmerski, L. L. (1991) Characterization of the defect levels in copper indium diselenide. *Sol. Cells*, 30(1-4), 151–160.
- Alonso, M., Wakita, K., Pascual, J., Garriga, M. ve Yamamoto, N. (2001) Optical functions and electronic structure of CuInSe₂, CuGaSe₂, CuInS₂, and CuGaS₂. *Phys. Rev. B*, 63(7), 075203.
- Anonim (2009) *World Energy Outlook - 2009 International Energy Agency*, <https://www.iea.org/textbase/npsum/weo2009sum.pdf>
- Assmann, L., Bernède, J. C., Drici, A., Amory, C., Halgand, E. ve Morsli, M. (2005) Study of the Mo thin films and Mo/CIGS interface properties. *Appl. Surf. Sci.*, 246(1-3), 159–166.
- Baraff, G., Kane, E. ve Schlüter, M. (1980) Theory of the silicon vacancy: An Anderson negative-U system. *Phys. Rev. B*, 21(12), 5662–5686.
- Barreau, N., Lähnemann, J., Couzinié-Devy, F., Assmann, L., Bertoncini, P. ve Kessler, J. (2009) Impact of Cu-rich growth on the CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ surface morphology and related solar cells behaviour. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 93(11), 2013–2019.
- Birgi, Ö. (2012) *Fotovoltaik aygıt veya malzemelerde modüle foto-admittans spektroskopisi*, Yüksek Lisans Tezi, Muğla Üniversitesi, Muğla, 141s.
- Bodegard, M., Stolt, L. ve Hedstrom, J. (1994) The influence of sodium on the grain structure of CuInSe₂ films for photovoltaic applications, *12th European Conf. on Photovolt. Sol. Energy Con.*, 1743–1746s.
- Buffière, M., Barreau, N., Arzel, L., Zabierowski, P. ve Kessler, J. (2015). Minimizing metastabilities in Cu(In,Ga)Se₂/(CBD)Zn(S,O,OH)/i-ZnO-based solar cells. *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, 23(4), 462–469.
- Burgelman, M., Nollet, P. ve Degraeve, S. (2000) Modelling polycrystalline semiconductor solar cells. *Thin Solid Films*, 361-362, 527–532.
- Burgelman, M., Verschraegen, J., Minnaert, B. ve Marlein, J. (2007) Numerical simulation of thin film solar cells: practical exercises with SCAPS. *Proceedings of NUMOS*, 28-30 March 2007 Gent, Belgium, 357s.

- Chirilă, A., Reinhard, P., Pianezzi, F., Bloesch, P., Uhl, A. R., Fella, C., 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.
- Christian, J. W. ve Vitek, V. (1970) Dislocations and stacking faults. *Reports Prog. Phys.*, 33(1), 307–411.
- Cwil, M., Igalson, M., Zabierowski, P. ve Siebentritt, S. (2008) Charge and doping distributions by capacitance profiling in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells. *J. Appl. Phys.*, 103(6), 063701.
- Decock, K. (2012) *Defect related phenomena in chalcopyrite based solar cells*, Ph. D. Thesis, Universiteit Gent, Gent, 144s.
- Dhere, N. G., Cristina Lourenço, M., Dhere, R. G. ve Kazmerski, L. L. (1984) Composition and structure of CuInSe₂ thin films prepared by vacuum evaporation of the constituent elements. *Sol. Cells*, 13(1), 59–65.
- Dhere, N. G., Waterhouse, D. L., Sundaram, K. B., Melendez, O., Parikh, N. R. ve Patnaik, B. (1995) Studies on chemical bath deposited cadmium sulphide films by buffer solution technique. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 6(1)
- Dirnstorfer, I., Wagner, M., Hofmann, D. M., Lampert, M. D., Karg, F. ve Meyer, B. K. (1998) Characterization of CuIn(Ga)Se₂ Thin Films. *Phys. status solidi*, 168(1), 163–175.
- Dullweber, T., Hanna, G., Shams-Kolahi, W., Schwartzlander, A., Contreras, M. A., Noufi, R. ve Schock, H. W. (2000) Study of the effect of gallium grading in Cu(In,Ga)Se₂. *Thin Solid Films*, 361-362, 478–481.
- Dönmez, A. (2008) *PN ve PIN tipi aygıtlarda empedans analizi*, Yüksek Lisans Tezi, Muğla Üniversitesi, Muğla, 135s.
- Dönmez, A., Bayhan, H., Zabierowski, P. ve Barreau, N. (2014) Deep defects study in CIGSe based thin film solar cells by DLTS spectra in different metastable conditions. *International Semiconductor Science and Technology Conference – ISSTC 2014*. 13-15 January 2014, İstanbul, 425s.
- Dönmez, A., Bayhan, H., Özden, Ş., Zabierowski, P. ve Barreau, N. (2014) Capacitance defect spectroscopy in CIGSe based solar cells. *Turkish Physical Society 31.th International Physics Conference*. 21-24 July 2014, Bodrum.
- Eich, D., Herber, U., Groh, U., Stahl, U., Heske, C., Marsi, M., Umbach, E. (2000) Lateral inhomogeneities of Cu(In,Ga)Se₂ absorber films. *Thin Solid Films*, 361-362, 258–262.

- Eisenbarth, T., Unold, T., Caballero, R., Kaufmann, C. A. ve Schock, H.-W. (2010) Interpretation of admittance, capacitance-voltage, and current-voltage signatures in Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells. *J. Appl. Phys.*, 107(3), 034509.
- Eisgruber, I., Granata, J., Sites, J., Hou, J. ve Kessler, J. (1998) Blue-photon modification of nonstandard diode barrier in CuInSe₂ solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 53(3-4), 367–377.
- Ennaoui, A. (2000) Chemical bath process for highly efficient Cd-free chalcopyrite thin-film-based solar cells. *Can. J. Phys.*, 77(9), 723–729.
- Erslev, P. T., Shafarman, W. N. ve Cohen, J. D. (2011) Metastable properties of Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ with and without sodium. *Appl. Phys. Lett.*, 98(6), 062105.
- Gartsman, K., Chernyak, L., Lyahovitskaya, V., Cahen, D., Didik, V., Kozlovsky, V., Usacheva, V. (1997) Direct evidence for diffusion and electromigration of Cu in CuInSe₂. *J. Appl. Phys.*, 82(9), 4282.
- Green, M. A. (1981) Solar cells fill factors; General graph and empirical expressions. *Solid State Electronics*, 24, 788-789.
- Green, M. A., Emery, K., Hishikawa, Y., Warta, W. ve Dunlop, E. D. (2015) Solar cell efficiency tables (Version 45) *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, 23(1), 1–9.
- Hall, R. (1952) Electron-Hole Recombination in Germanium. *Phys. Rev.*, 87(2), 387–387.
- Hanna, G., Jasenek, A., Rau, U. ve Schock, H. W. (2001) Influence of the Ga-content on the bulk defect densities of Cu(In,Ga)Se₂. *Thin Solid Films*, 387(1-2), 71–73.
- Haug, F. J. (2001) *Development of Cu(In,Ga)Se₂ Superstrate Thin Film Solar Cells*, Ph. D. Thesis, Swiss Federal Institute of Technology, Zurich, 99s.
- Hausmann, H., Pillukat, A. ve Ehrhart, P. (1996) Point defects and their reactions in electron-irradiated GaAs investigated by optical absorption spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 54(12), 8527–8539.
- Hartmann, M., Schmidt, M. ve Jasenek, A. (2000) Flexible and light weight substrates for Cu(In,Ga)Se₂ solar cells and modules, *Proc. 28th IEEE Photovoltaic Specialist Conf.*, Alaska, America, 638–641s.
- Heath, J. T. (2004) Bulk and metastable defects in CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ thin films using drive-level capacitance profiling. *J. Appl. Phys.*, 95(3), 1000.

- Heath, J. ve Zabierowski, P. (2011) Capacitance Spectroscopy of Thin-Film Solar Cells, 81-108, Abou-Ras, D., Kirchartz, T. ve Rau, U.(editörler), *Advanced characterization techniques for thin film solar cells*, Wiley, 547s.
- Hendersen, B. (1972) *Defects in Crsytallina Solids*, Edward Arnold Publishers Ltd., Great Britain, 16-32s.
- Henry, C. ve Lang, D. (1977) Nonradiative capture and recombination by multiphonon emission in GaAs and GaP. *Phys. Rev. B*, 15(2), 989–1016.
- Herberholz, R., Igalson, M. ve Schock, H. W. (1998) Distinction between bulk and interface states in CuInSe₂/CdS/ZnO by space charge spectroscopy. *J. Appl. Phys.*, 83(1), 318.
- Herberholz, R., Nadenau, V., Rühle, U., Köble, C., Schock, H. W. ve Dimmler, B. (1997) Prospects of wide-gap chalcopyrites for thin film photovoltaic modules. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 49(1-4), 227–237.
- Herberholz, R., Rau, U., Schock, H. W., Haalboom, T., Gödecke, T., Ernst, F., Cahen, D. (1999) Phase segregation, Cu migration and junction formation in Cu(In, Ga)Se₂. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, 6(2), 131–139.
- Herberholz, R., Walter, T., Müller, C., Friedlmeier, T., Schock, H. W., Saad, M., Alberts, V. (1996) Meyer–Neldel behavior of deep level parameters in heterojunctions to Cu(In,Ga)(S,Se)₂. *Appl. Phys. Lett.*, 69(19), 2888.
- Holt, D. B. ve Yacobi, B. G. (2007) *Extended Defects in Semiconductors: Electronic Properties, Device Effects and Structures*, Cambridge University Press, UK, 631s.
- Honeyman, W. N. (1969) Preparation and properties of single crystal CuAlS₂ and CuAlSe₂. *J. Phys. Chem. Solids*, 30(8), 1935–1940.
- Igalson, M. (2007) Metastable Defect Distributions in CIGS Solar Cells and Their Impact on Device Efficiency, *2007 MRS Spring Meeting & Exhibit*, 9 – 13 April 2007, San Francisco, Abstract No: 1012, 1012–Y04–01.
- Igalson, M., Bodegård, M. ve Stolt, L. (2003) Reversible changes of the fill factor in the ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se₂ solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 80(2), 195–207.
- Igalson, M., Bodegård, M., Stolt, L. ve Jasenek, A. (2003) The “defected layer” and the mechanism of the interface-related metastable behavior in the ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se₂ devices. *Thin Solid Films*, 431-432, 153–157.

- Igalson, M., Cwil, M. ve Edoff, M. (2007) Metastabilities in the electrical characteristics of CIGS devices: Experimental results vs theoretical predictions. *Thin Solid Films*, 515(15), 6142–6146.
- Igalson, M. ve Edoff, M. (2005) Compensating donors in Cu(In,Ga)Se₂ absorbers of solar cells. *Thin Solid Films*, 480-481, 322–326.
- Igalson, M., Kubiacyk, A. ve Zabierowski, P. (2001) Deep centers and fill factor losses in the CIGS devices. *2001 MRS Spring Meeting & Exhibit*, 16 – 20 April 2001, San Francisco, Abstract No: 668, H9.2.
- Igalson, M. ve Stolt, L. (2000) Deep Levels and Space Charge Distribution in Cu(In,Ga)Se₂ Photovoltaic Devices. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 39(S1), 426.
- Igalson, M., Urbaniak, A. ve Edoff, M. (2009) Reinterpretation of defect levels derived from capacitance spectroscopy of CIGSe solar cells. *Thin Solid Films*, 517(7), 2153–2157.
- Igalson, M., Urbaniak, A., Zabierowski, P., Maksoud, H. A., Buffiere, M., Barreau, N. ve Spiering, S. (2013) Red-blue effect in Cu(In,Ga)Se₂-based devices revisited. *Thin Solid Films*, 535, 302–306.
- Igalson, M., Wimbor, M. ve Wennerberg, J. (2002) The change of the electronic properties of CIGS devices induced by the “damp heat” treatment. *Thin Solid Films*, 403-404, 320–324.
- Igalson, M. ve Zabierowski, P. (2000) Transient capacitance spectroscopy of defect levels in CIGS devices. *Thin Solid Films*, 361-362, 371–377.
- Igalson, M. ve Zabierowski, P. (2003) Electron traps in Cu(InGa)Se₂ absorbers of thin film solar cells studied by junction capacitance techniques. *Optoelectron. Rev.* 4.
- Igalson, M., Zabierowski, P., Prządo, D., Urbaniak, A., Edoff, M. ve Shafarman, W. N. (2009) Understanding defect-related issues limiting efficiency of CIGS solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 93(8), 1290–1295.
- Igalson, M., Zabierowski, P., Romeo, A. ve Stolt, L. (2000) Reverse-bias DLTS for investigation of the interface region in thin film solar cells. *Opto - Electron. Rev.*, Vol. 8, No, 346–349.
- Jackson, P., Hariskos, D., Lotter, E., Paetel, S., Wuerz, R., Menner, R., Powalla, M. (2011) New world record efficiency for Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells beyond 20%. *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, 19(7), 894–897.

- Jackson, P., Hariskos, D., Wuerz, R., Kiowski, O., Bauer, A., Friedlmeier, T. M. ve Powalla, M. (2014) Properties of Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with new record efficiencies up to 21.7%. *Phys. status solidi - Rapid Res. Lett.*, 9999(9999)
- James, W. J. (1976) Theory of defects in solids by A. M. Stoneham. *Acta Crystallogr. Sect. A*, 32(3), 527–527.
- Jasenek, A., Rau, U., Nadenau, V. ve Schock, H. W. (2000) Electronic properties of CuGaSe₂-based heterojunction solar cells. Part II. Defect spectroscopy. *J. Appl. Phys.*, 87(1), 594.
- Jasenek, A., Rau, U., Nadenau, V., Thiess, D. ve Schock, H. (2000) Electronically active defects in CuGaSe₂-based heterojunction solar cells. *Thin Solid Films*, 361-362, 415–419.
- Kemell, M., Ritala, M. ve Leskelä, M. (2005) Thin Film Deposition Methods for CuInSe₂ Solar Cells. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, 30(1), 1–31.
- Kessler, J., Chityuttakan, C., Lu, J., Scholdstrom, J. ve Stolt, L. (2003) Cu(In,Ga)Se₂ thin films grown with a Cu-poor/Cu-rich/Cu-poor sequence: growth model and structural considerations. *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, 11(5), 319–331.
- Kessler, J., Velthaus, K. O., Ruckh, M., Laichinger, R., Schock, H. W., Lincot, D., Ortega, R. ve Vedel, J. (1992) Chemical bath deposition of CdS on CuInSe₂ etching effects and growth kinetics, *Proc. 6th Intern. Photovolt. Science Eng. Conf.*, New Delhi, 1005s.
- Kimerling, L. C. (1974) Influence of deep traps on the measurement of free-carrier distributions in semiconductors by junction capacitance techniques. *J. Appl. Phys.*, 45(4), 1839.
- Klein, A. ve Jaegermann, W. (1999) Fermi-level-dependent defect formation in Cu-chalcopyrite semiconductors. *Appl. Phys. Lett.*, 74(16), 2283.
- Kniese, R., Powalla, M. ve Rau, U. (2007) Characterization of the CdS/Cu(In,Ga)Se₂ interface by electron beam induced currents. *Thin Solid Films*, 515(15), 6163–6167.
- Kronik, L., Cahen, D. ve Schock, H. W. (1998) Effects of Sodium on Polycrystalline Cu(In,Ga)Se₂ and Its Solar Cell Performance. *Adv. Mater.*, 10(1), 31–36.
- Krysztopa, A., Igalson, M., Gütay, L., Larsen, J. K. ve Aida, Y. (2013) Defect level signatures in CuInSe₂ by photocurrent and capacitance spectroscopy. *Thin Solid Films*, 535, 366–370.

- Kukimoto, H., Henry, C. ve Merritt, F. (1973) Photocapacitance Studies of the Oxygen Donor in GaP. I. Optical Cross Sections, Energy Levels, and Concentration. *Phys. Rev. B*, 7(6), 2486–2499.
- Lang, D., Logan, R. ve Jaros, M. (1979) Trapping characteristics and a donor-complex (DX) model for the persistent-photoconductivity trapping center in Te-doped $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. *Phys. Rev. B*, 19(2), 1015–1030.
- Lang, D. V. (1974) Deep-level transient spectroscopy: A new method to characterize traps in semiconductors. *J. Appl. Phys.*, 45(7), 3023.
- Lany, S. ve Zunger, A. (2005) Anion vacancies as a source of persistent photoconductivity in II-VI and chalcopyrite semiconductors. *Phys. Rev. B*, 72(3), 035215.
- Lany, S. ve Zunger, A. (2006) Light- and bias-induced metastabilities in $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ based solar cells caused by the $(V_{\text{Se}} - V_{\text{Cu}})$ vacancy complex. *J. Appl. Phys.*, 100(11), 113725.
- Lany, S. ve Zunger, A. (2008) Intrinsic DX Centers in Ternary Chalcopyrite Semiconductors. *Phys. Rev. Lett.*, 100(1), 016401.
- Leonard, E., Arzel, L., Tomassini, M., Zabierowski, P., Fuertes Marrón, D. ve Barreau, N. (2014) $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ absorber thinning and the homo-interface model: Influence of Mo back contact and 3-stage process on device characteristics. *J. Appl. Phys.*, 116(7), 074512.
- Li, A. L. ve Shih, I. (1993) Majority and minority carrier traps in monocrystalline CuInSe_2 . *J. Electron. Mater.*, 22(2), 195–199.
- Li, G. P. ve Wang, K. L. (1983) The use of spatially-dependent carrier capture rates for deep-level-defect transient studies. *Solid. State. Electron.*, 26(9), 825–833.
- Li, G. P. ve Wang, K. L. (1985) Detection sensitivity and spatial resolution of reverse-bias pulsed deep-level transient spectroscopy for studying electric field-enhanced carrier emission. *J. Appl. Phys.*, 57(4), 1016.
- Lindzen, R. S. (2008) *EPA – Global Warming What Is It All About*, [http://yosemite.epa.gov/EE%5Cepa%5Ceed.nsf/webpages/2C86F5BF9D7744BB85257601005982A0/\\$file/Lindzen-12-9-08.pdf](http://yosemite.epa.gov/EE%5Cepa%5Ceed.nsf/webpages/2C86F5BF9D7744BB85257601005982A0/$file/Lindzen-12-9-08.pdf)
- Lomborg, B. (2001) *The Skeptical Environmentalist: Measuring the Real State of the World*, Cambridge University Press, Cambridge, 510s.
- Löher, T., Jaegermann, W. ve Pettenkofer, C. (1995) Formation and electronic properties of the $\text{CdS}/\text{CuInSe}_2$ (011) heterointerface studied by synchrotron-induced photoemission. *J. Appl. Phys.*, 77(2), 731.

- Luque, A. ve Hegedu, S. (2005) *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, Wiley Online Library, 1138s.
- Lyahovitskaya, V., Feldman, Y., Gartsman, K., Cohen, H., Cytermann, C. ve Cahen, D. (2002) Na effects on CuInSe₂; Distinguishing bulk from surface phenomena. *J. Appl. Phys.*, 91(7), 4205.
- Mass, J., Bhattacharya, P. ve Katiyar, R. . (2003) Effect of high substrate temperature on Al-doped ZnO thin films grown by pulsed laser deposition. *Mater. Sci. Eng. B*, 103(1), 9–15.
- Mattila, T. ve Nieminen, R. (1995) Direct Antisite Formation in Electron Irradiation of GaAs. *Phys. Rev. Lett.*, 74(14), 2721–2724.
- Mertens, V. (2005) *Capacitance Spectroscopy on Copper Indium Diselenide Based Solar Cells*, Ph. D. Thesis, Universitat Oldenburg, Oldenburg, 78s.
- Meyer, T., Engelhardt, F., Parisi, J. ve Rau, U. (2002) Spectral dependence and Hall effect of persistent photoconductivity in polycrystalline Cu(In,Ga)Se₂ thin films. *J. Appl. Phys.*, 91(8), 5093.
- Meyer, T., Schmidt, M., Engelhardt, F., Parisi, J. ve Rau, U. (1999) A model for the open circuit voltage relaxation in Cu(In,Ga)Se₂ heterojunction solar cells. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, 8(1), 43–52.
- Mooney, G. D., Hermann, A. M., Tuttle, J. R., Albin, D. S. ve Noufi, R. (1991) Formation of CuInSe₂ thin films by rapid thermal recrystallization. *Appl. Phys. Lett.*, 58(23), 2678.
- Nadenau, V., Rau, U., Jasenek, A. ve Schock, H. W. (2000) Electronic properties of CuGaSe₂ -based heterojunction solar cells. Part I. Transport analysis. *J. Appl. Phys.*, 87(1), 584.
- Nakada, T., Furumi, K. ve Kunioka, A. (1999) High-efficiency cadmium-free Cu(In,Ga)Se₂ / thin-film solar cells with chemically deposited ZnS buffer layers. *IEEE Trans. Electron Devices*, 46(10), 2093–2097.
- Neumann, H. (1986) *Electronic Properties of Materials. An Introduction for Engineers*. Springer, New York, 1360p.
- Nguyen, Q., Orgassa, K., Koetschau, I., Rau, U. ve Schock, H. W. (2003) Influence of heterointerfaces on the performance of Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with CdS and In(OH_x,S_y) buffer layers. *Thin Solid Films*, 431-432, 330–334.
- Nichterwitz, M. (2012) *Charge carrier transport in Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar-cells studied by electron beam induced current and temperature and*

illumination dependent current voltage analyses, Ph. D. Thesis, Helmholtz-Zentrums Berlin, Berlin, 138s.

- Niemegeers, A., Burgelman, M., Herberholz, R., Rau, U., Hariskos, D. ve Schock, H.-W. (1998) Model for electronic transport in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells. *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, 6(6), 407–421.
- Nishiwaki, S., Kohara, N., Negami, T. ve Wada, T. (1998) MoSe₂ layer formation at Cu(In,Ga)Se₂/Mo Interfaces in High Efficiency CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ Solar Cells. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 37(Part 2, No. 1A/B), L71–L73.
- Noufi, R., Axton, R., Herrington, C. ve Deb, S. K. (1984) Electronic properties versus composition of thin films of CuInSe₂. *Appl. Phys. Lett.*, 45(6), 668.
- Özden, Ş. (2015) *Farklı sürelerde CdCl₂ ortamında ısıtılma işlemi görmüş ince film CdTe/CdS güneş pillerinin elektriksel karakterizasyon yöntemleriyle incelenmesi*, Doktora Tezi, Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla, 161s.
- Philip, R. R., Pradeep, B., Okram, G. S. ve Ganesan, V. (2004) Investigations of the electrical properties in CuInSe₂ and the related ordered vacancy compounds. *Semicond. Sci. Technol.*, 19(7), 798–806.
- Polyakov, A. Y., Smirnov, N. B., Govorkov, A. V., Shin, M., Skowronski, M. ve Greve, D. W. (1998) Deep centers and their spatial distribution in undoped GaN films grown by organometallic vapor phase epitaxy. *J. Appl. Phys.*, 84(2), 870.
- Powalla, M., Jackson, P., Witte, W., Hariskos, D., Paetel, S., Tschamber, C. ve Wischmann, W. (2013) High-efficiency Cu(In,Ga)Se₂ cells and modules. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 119, 51–58.
- Pudov, A. (2005) *Impact of secondary barriers in CIGSe solar cell operation*, Ph. D. Thesis, Colorado State University, Colorado, 107s.
- Rau, U. ve Schmidt, M. (2001) Electronic properties of ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se₂ solar cells — aspects of heterojunction formation. *Thin Solid Films*, 387(1-2), 141–146.
- Rau, U. ve Schock, H. W. (1999) Electronic properties of Cu(In,Ga)Se₂ heterojunction solar cells-recent achievements, current understanding, and future challenges. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, 69(2), 131–147.
- Rau, U., Weinert, K., Nguyen, Q., Mamor, M., Hanna, G., Jasenek, A. ve Schock, H. W. (2011) Device Analysis of Cu(In,Ga)Se₂ Heterojunction Solar Cells - Some Open Questions. *MRS Proc.*, 668, H9.1.

- Redfield, D. ve Bube, R. H. (2006) *Photo-induced Defects in Semiconductors*, Cambridge University Press, UK, 217s.
- Repins, I., Contreras, M. A., Egaas, B., DeHart, C., Scharf, J., Perkins, C. L., Noufi, R. (2008) 19.9 %-efficient ZnO/CdS/CuInGaSe₂ solar cell with 81.2% fill factor. *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, 16(3), 235–239.
- Ruckh, H., Schmid, D., Kaiser, M., Schaffler, R., Walter, T. ve Schock, H. W. (1994) Influence of substrates on the electrical properties of Cu(In,Ga)Se₂ thin films. *1994 IEEE 1st World Conference Photovoltaic Energy Conversion – WCPEC*, 5 – 9 December 1994, Hawaii, Abstract No: C. 1, 156–159s
- Rudmann, D., Bilger, G., Kaelin, M., Haug, F.-J., Zogg, H. ve Tiwari, A. N. (2003) Effects of NaF coevaporation on structural properties of Cu(In,Ga)Se₂ thin films. *Thin Solid Films*, 431-432, 37–40.
- Scheer, R. ve Schock, H. W. (2011) *Chalcogenide Photovoltaics Physics, Technologies, and Thin Film Devices*, Wiley-VCH, 368s.
- Schmid, D., Ruckh, M., Grunwald, F. ve Schock, H. W. (1993) Chalcopyrite/defect chalcopyrite heterojunctions on the basis of CuInSe₂. *J. Appl. Phys.*, 73(6), 2902.
- Schroder, D. K. (2006) *Semiconductor Material and Device Characterization*, 3. Baskı, Wiley IEEE press, 800s.
- Schuler, S., Siebentritt, S., Nishiwaki, S., Rega, N., Beckmann, J., Brehme, S. ve Lux-Steiner, M. (2004) Self-compensation of intrinsic defects in the ternary semiconductor CuGaSe₂. *Phys. Rev. B*, 69(4), 045210.
- Schulmeyer, T., Hunger, R., Klein, A., Jaegermann, W. ve Niki, S. (2004) Photoemission study and band alignment of the CuInSe₂(001)/CdS heterojunction. *Appl. Phys. Lett.*, 84(16), 3067.
- Scofield, J. H., Duda, A., Albin, D., Ballard, B. L. ve Predecki, P. K. (1995) Sputtered molybdenum bilayer back contact for copper indium diselenide-based polycrystalline thin-film solar cells. *Thin Solid Films*, 260(1), 26–31.
- Shafarman, W. N., Klenk, R. ve McCandless, B. E. (1996) Device and material characterization of Cu(InGa)Se₂ solar cells with increasing band gap. *J. Appl. Phys.*, 79(9), 7324–7328.
- Shafarman, W. N. ve Zhu, J. (2000) Effect of substrate temperature and deposition profile on evaporated Cu(InGa)Se₂ films and devices. *Thin Solid Films*, 361-362, 473–477.

- Shay, J. L. ve Wernick, J. H. (2013) *Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties, and Applications: International Series of Monographs in The Science of The Solid State*, Pregemon Press, UK, 264s.
- Shockley, W. ve Read, W. (1952) Statistics of the Recombinations of Holes and Electrons. *Phys. Rev.*, 87(5), 835–842.
- Siegel, R. W. (1981) Atomic defects and diffusion in metals, *Yamada Conference V Point Defects and Defect Interactions in Metals*, 16 –20 November 1981, Japan, Abstract No: Conf-811150-17.
- Singh, P. ve Ravindra, N. M. (2012) Temperature dependence of solar cell performance – an analysis. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 101, 36–45.
- Stolt, L., Hedström, J., Kessler, J., Ruckh, M., Velthaus, K.-O. ve Schock, H.-W. (1993) ZnO/CdS/CuInSe₂ thin-film solar cells with improved performance. *Appl. Phys. Lett.*, 62(6), 597.
- Sze, S. M. (1981) *Physics of Semiconductor Devices*, 3. Baskı, John Wiley & Sons., 868s.
- Tell, B., Shay, J. ve Kasper, H. (1971) Electrical Properties, Optical Properties, and Band Structure of CuGaS₂ and CuInS₂. *Phys. Rev. B*, 4(8), 2463–2471.
- Turcu, M., Kötschau, I. M. ve Rau, U. (2002) Composition dependence of defect energies and band alignments in the Cu(In_{1-x}Ga_x)(Se_{1-y}S_y)₂ alloy system. *J. Appl. Phys.*, 91(3), 1391.
- Turcu, M., Kötschau, I. M. ve Rau, U. (2001) Band alignments in the Cu(In,Ga)(S,Se)₂ alloy system determined from deep-level defect energies. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, 73(6), 769–772.
- Turkenburg, W. C. (2000) Renewable Energy Technologies, 219-272, Goldemberg, J., Baker, J. W ve Hisman, K. (editörler), *World Energy Assesment – Energy and Challenge of Sustainability*, 1. Baskı Newyork , USA, 508s.
- Tuttle, J. R., Albin, D. S. ve Noufi, R. (1991) Thoughts on the microstructure of polycrystalline thin film CuInSe₂ and its impact on material and device performance. *Sol. Cells*, 30(1-4), 21–38.
- Urbaniak, A. (2010) *Metastabilne rozkłady defektów w materiałach fotowoltaicznych Cu(In,Ga)Se₂*, Ph. D. Thesis, Warsaw University of Technology, Warsaw, 117s.
- Urbaniak, A. ve Igalson, M. (2009) Creation and relaxation of light- and bias-induced metastabilities in Cu(In,Ga)Se₂ .*J. Appl. Phys.*, 106(6), 063720.

- Urbaniak, A. ve Igalson, M. (2011) Metastable Variations of the Fill Factor in CIGS Thin Film Solar Cells. *MRS Proc.*, 1165, 1165–M01–08.
- Urbaniak, A., Igalson, M., Barreau, N. ve Tomassini, M. (2015) Capacitance spectroscopy of Cu(In,Ga)Se₂-based solar cells with a Pt back electrode. *Thin Solid Films*, 574, 120–124.
- Urbaniak, A., Igalson, M., Krysztopa, A., Chirilă, A., Buecheler, S., Pianezzi, F. ve Tiwari, A. N. (2013) Defect spectroscopy of Cu(In,Ga)Se₂-based thin film solar cells on polyimide substrate. *Thin Solid Films*, 535, 314–317.
- Wales, D. J. (2014) Chemistry, geometry, and defects in two dimensions. *ACS Nano*, 8(2), 1081–5.
- Wallin, E., Malm, U., Jarmar, T., Edoff, O. L. M. ve Stolt, L. (2012) World-record Cu(In,Ga)Se₂-based thin-film sub-module with 17.4% efficiency. *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, 20(7), 851–854.
- Wei, S.H., Zhang, S. B. ve Zunger, A. (1998) Effects of Ga addition to CuInSe₂ on its electronic, structural, and defect properties. *Appl. Phys. Lett.*, 72(24), 3199.
- Wei, S.H., Zhang, S. B. ve Zunger, A. (1999) Effects of Na on the electrical and structural properties of CuInSe₂. *J. Appl. Phys.*, 85(10), 7214.
- Wei, S.-H. ve Zunger, A. (1995) Band offsets and optical bowings of chalcopyrites and Zn-based II-VI alloys. *J. Appl. Phys.*, 78(6), 3846.
- Wolf, D., Muller, G., Stetter W. ve Karg, F., (1998) In-situ investigation of Cu-In-Se reactions: impact of Na on CIS formation, *2nd World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion*, 6 – 10 July 1998, Vienna, Austria, 2426–2430s.
- Würfel, P. (2009) *Physics of Solar Cells: From Basic Principles to Advanced Concepts*, John Wiley & Sons., 244s.
- Wysocki, J. J. ve Rappaport, P. (1959) Effect of temperature on photovoltaic solar energy conversion, *J. Appl. Phys.*, 31(3), 571-578.
- Young, D. L. ve Crandall, R. S. (2003) An electrostatic barrier to trap filling in CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ *Appl. Phys. Lett.*, 83(12), 2363.
- Zabierowski, P. ve Edoff, M. (2005) Laplace-DLTS analysis of the minority carrier traps in the Cu(In,Ga)Se₂-based solar cells. *Thin Solid Films*, 480-481, 301–306.

- Zabierowski, P. ve Igalson, M. (2000) Thermally assisted tunnelling in Cu(In,Ga)Se₂-based photovoltaic devices. *Thin Solid Films*, 361-362, 268–272.
- Zabierowski, P. (2011) Electrical Characterization of Cu(In,Ga)Se₂ – Based Thin Film Photovoltaic Devices, 91-135, Basio, A. ve Romeo, A. (editörler), *Thin Film Solar Cells: Current Status and Future Trends*. Nova Science, 299s.
- Zabierowski, P. ve Platzer-Björkman, C. (2007) Influence of metastabilities on the efficiency of CIGSe-based solar cells with CdS, Zn(O,S) and (Zn,Mg)O buffers. *22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, 3 – 7 September 2007, Milan, Abstract No:C. 5395, 3–7s.
- Zabierowski, P., Rau, U. ve Igalson, M. (2001) Classification of metastabilities in the electrical characteristics of ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se₂ solar cells. *Thin Solid Films*, 387(1-2), 147–150.
- Zabierowski, P., Stankiewicz, K., Dönmez, A., Couzinie-Devy, F. ve Barreau, N. (2011) Systematic study of the complex structure of N1 Deep Level Transient Spectroscopy signal in Cu(In,Ga)Se₂ based heterojunctions. *Thin Solid Films*, 519(21), 7485–7488.
- Zhang, S. B., Wei, S.-H. ve Zunger, A. (1997) Stabilization of Ternary Compounds via Ordered Arrays of Defect Pairs. *Phys. Rev. Lett.*, 78(21), 4059–4062.
- Zhang, S., Wei, S.-H., Zunger, A. ve Katayama-Yoshida, H. (1998) Defect physics of the CuInSe₂ chalcopyrite semiconductor. *Phys. Rev. B*, 57(16), 9642–9656.
- Zhao, Y.-J., Persson, C., Lany, S. ve Zunger, A. (2004) Why can CuInSe₂ be readily equilibrium-doped n-type but the wider-gap CuGaSe₂ cannot? *Appl. Phys. Lett.*, 85(24), 5860.
- Zunger, A. ve Zhang, S. B. (1997) Revisiting the defect physics in CuInSe₂ and CuGaSe₂. *Conference Record Twenty Sixth IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 29 September – 03 October 1997, California, 313–318s.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Ad Soyad : Adem DÖNMEZ

Uyruk : T.C.

Doğum Yeri ve Tarihi : 10/10/1983

Medeni Hali : Bekar

Telefon : +90 507 925 7176

E-posta : adonmez@mu.edu.tr / cuingaseadem@gmail.com

Eğitim

| Alınan Derece | Aldığı Kurum/Üniversite | Mezuniyet Yılı |
|-----------------|---|----------------|
| Lise | Yahya Kemal Beyatlı Lisesi / Ankara | 2000 |
| Lisans/Hazırlık | Yabancı Diller Yüksek Okulu / Muğla Üniversitesi / Muğla | 2001 |
| Lisans | Fizik Bölümü Fen-Edebiyat Fakültesi / Muğla Üniversitesi / Muğla | 2005 |
| Yüksek Lisans | Fizik A.B.D. Fen Bilimleri Enstitüsü / Muğla Üniversitesi / Muğla | 2008 |

İş Tecrübesi

| Yıl | Yer | Pozisyon/görev |
|------------|---------------------------------|---------------------|
| 2005 – ... | Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi | Araştırma Görevlisi |

Yabancı Dil(ler)

| Dil (İngilizce, vs) | Başlangıç | Orta | İleri |
|---------------------|-----------|------|-------|
| Yazma | | X | |
| Konuşma | | | X |
| Anlama | | X | |
| Okuma | | X | |

Bu tez çalışmasında elde edilen bulgular ve sonuçlara dayanarak hazırlanan yayınların listesi aşağıda sunulmuştur.

SCI-SSCI-AHCI Kapsamındaki Uluslararası Makaleler

- 1- Zabierowski, P., Stankiewicz, K., **Dönmez, A.**, Couzinie-Devy, F. and Barreau, N. (2011) Systematic study of the complex structure of N1 Deep Level Transient Spectroscopy signal in Cu(In,Ga)Se₂ based heterojunctions. *Thin Solid Films* 519 (21), 7485-7488

Uluslararası Konferanslarda Sunulan Sözlü Bildiriler

- 1- **Dönmez, A.**, Bayhan, H., Özden, Ş., Zabierowski, P. and Barreau, N (2014) Capacitance Defect Spectroscopy in CIGSe Based Solar Cells. *Turkish Physical Society 31 th International Physics Conference*. 21-24 July 2014. Bodrum – Turkey

Uluslararası Konferanslarda Sunulan Poster Bildiriler

- 1- **Dönmez, A.**, Özden, Ş., Bayhan, H., Zabierowski, P. and Barreau, N. (2015) Comparison Admittance and DLTS Spectra in Thin Film CuInSe₂ Based Solar Cells. *3 rd Turkish Solar Electricity Conference and Exhibition – SolarTR3*. 27-29 April 2015. Ankara – Turkey
- 2- **Dönmez, A.**, Bayhan, H., Zabierowski, P. and Barreau, N. (2014) Deep defects study in CIGSe based thin film solar cells by DLTS spectra in different metastable conditions. *International Semiconductor Science and Technology Conference – ISSTC 2014*. 13-15 January 2014. İstanbul – Turkey
- 3- **Dönmez, A.**, Bayhan, H., Zabierowski, P., Barreau, N. Özden, Ş., Turan, E. and Bayhan, M.(2013) Bakırın CIGSe tabanlı ince film güneş piline olan etkisinin admittans spektroskopisi yardımıyla incelenmesi. *Turkish Physical Society 30th International Physics Conference*. 2-5 September 2013. İstanbul – Turkey
- 4- **Dönmez, A.**, Bayhan, H., Zabierowski, P., Barreau, N. Özden, Ş., Turan, E. and Bayhan, M. (2013) Akım gerilim ölçümleri yardımıyla bakırın CIGSe tabanlı aygıt yapısının devre parametrelerine olan etkisinin incelenmesi. *Turkish Physical Society 30th International Physics Conference*. 2-5 September 2013. İstanbul – Turkey
- 5- **Dönmez, A.**, Bayhan, H., Zabierowski, P., Stankiewicz, K., Couzinie-Devy, F. and Barreau, N. (2011) DLTS measurements on CIGSe solar cells in different metastable states. *Turkish Physical Society 28th International Physics Conference*. 6-9 September 2011. Bodrum – Muğla – Turkey
- 6- **Dönmez, A.**, Zabierowski, P., Stankiewicz, K., Couzinie-Devy, F. and Barreau, N. (2009) Correlation between metastable defect distributions and carrier transport mechanisms in CIGSe based solar cells. *24th European Photovoltaic Solar Energy Conference*. 21-25 September 2009. Hamburg – Germany

Ulusal Konferanslarda Sunulan Poster Bildiriler

- 1- **Dönmez, A.** ve Bayhan, H. (2015) Kusur Spektroskopisi Yöntemleri ve CIGSe Tabanlı Güneş Pillerindeki Elektronik Kusurlar. *MSKÜ Fen Bilimleri Araştırma Sempozyumu*, 26 Mayıs 2015, Muğla – Türkiye

- 2- **Dönmez, A.**, Bayhan, H., Özden, Ş., Zabierowski, P. ve Barreau, N. (2013) Farklı bakır oranlarına sahip CIGSe tabanlı heteroeklem güneş pilleri için CV profilleri ve Kimerling Model. *Yoğun Madde Fiziği İzmir Toplantısı 2013*, 5 Nisan 2013, İzmir – Türkiye

Akademik Geçmişim Boyunca Yapılan;

Bilimsel Faaliyetler

- 1- TÜBİTAK Formula G Güneş Enerji Arabaları Yarışı 2007 (Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi Takım Üyesi)
- 2- 21st Annual Conference on Liquid Atomization and Spray Systems. 10-12 September 2007, Muğla – Turkey (Yerel Organize Komite Üyesi)
- 3- Condensed Matter Physics Conference of Balkan Countries. 26-28 May 2008, Muğla – Turkey (Yerel Organize Komite Üyesi)
- 4- Fen ve Fizik Eğitim Çalıştayı. 15-16 Mayıs 2009, Muğla – Türkiye (Yerel Organize Komite Üyesi)

Yayımlar

SCI-SSCI-AHCI Kapsamındaki Uluslararası Makaleler

- 1- Drobiazg, T., Arzel, L., **Dönmez, A.**, Zabierowski, P. and Barreau N. (2015) Influence of indium/gallium gradients on the Cu(In,Ga)Se₂ devices deposited by the co-evaporation without recrystallization. *Thin Solid Films* 582, 47-50
- 2- Barreau, N., Zabierowski, P., Arzel, L., Igalson, M., Macielak, K., Urbaniak, A., Lepetit, T., Painchaud, T., **Dönmez, A.** and Kessler, J. (2015) Influence of post-deposition selenium supply on CIGSe-based solar cell properties. *Thin Solid Films* 582, 43-46
- 3- **Dönmez, A.** and Bayhan, H. (2012) Conduction mechanism of an infrared emitting diode: Impedance spectroscopy and current-voltage analysis. *Semiconductors* 46 (2), 251-256
- 4- Zabierowski, P., Stankiewicz, K., **Dönmez, A.**, Couzinie-Devy, F. and Barreau, N. (2011) Systematic study of the complex structure of N1 Deep Level Transient Spectroscopy signal in Cu(In,Ga)Se₂ based heterojunctions. *Thin Solid Films* 519 (21), 7485-7488
- 5- Özden, Ş., Bayhan, H., **Dönmez, A.** and Bayhan, M. (2008) Measurement and comparison of silicon p-i-n photodiodes with ac impedance at different voltages. *Semiconductors* 42 (7), 834-837

SCI-SSCI-AHCI Dışındaki Diğer Uluslararası Makaleler

- 1- **Dönmez, A.**, Birgi Ö. and Bayhan H. (2009) Impedance spectroscopy of some typical circuits. *Balkan Physics Letters* 16, 161038

Uluslararası Konferanslarda Sunulan Bildiriler

- 1- Altınay, Y., Bayhan, M., Özden, Ş., **Dönmez, A.**, and Bayhan, H. (2015) Characterisation of complex modulus by RC equivalent circuit modeling

methodology, *9th International Physics Conference of The Balkan Physics Union – BPU9*. 24 – 27 August 2015. Istanbul / Turkey

- 2- **Dönmez, A.**, Bayhan, H., Özden, Ş., Bayhan, M., Zabierowski, P. and Barreau, N. (2015) A Study of the Kink and Cross-over Phenomena in Ultra-Thin Cu(In,Ga)Se₂ Based Solar Cells, International Semiconductor Science and Technology Conference – ISSTC 2015. 11-13 May 2015. İzmir – Turkey
- 3- Kocakır, B., Bayhan, M., **Dönmez, A.**, Bayhan, H., Özden, Ş., Altınay, Y. and Karaman, E. (2015) Modelling of the Junction Interface by Impedance Spectroscopic Estimation. International Semiconductor Science and Technology Conference – ISSTC 2015. 11-13 May 2015. İzmir – Turkey
- 4- **Dönmez, A.**, Özden, Ş., Bayhan, H., Zabierowski, P. and Barreau, N. (2015) Comparison Admittance and DLTS Spectra in Thin Film CuInSe₂ Based Solar Cells. 3 rd Turkish Solar Electricity Conference and Exhibition – SolarTR3. 27-29 April 2015. Ankara – Turkey
- 5- Özden, Ş., Bayhan, H., Major, J., Bayhan, M., **Dönmez, A.**, Pressman, A., Altınay, Y. and Durose, K. (2015) Effect of Annealing Time onto Room Temperature Properties CdS/CdTe Solar Cells. 3 rd Turkish Solar Electricity Conference and Exhibition – SolarTR3. 27-29 April 2015. Ankara – Turkey
- 6- Özden, Ş., Bayhan, H., Major, J., **Dönmez, A.**, Dağkaldıran, E.T., Altınay, Y., Bayhan, M. and Durose, K. (2015) Effect of Annealing Duration onto The Defect Spectra of CdS/CdTe Solar Cells. 3 rd Turkish Solar Electricity Conference and Exhibition – SolarTR3. 27-29 April 2015. Ankara – Turkey
- 7- Özden, Ş., **Dönmez, A.**, Bayhan, H., Bayhan, M., Major, J. and Durose, K. (2014) Effect of annealing duration onto the dark current transport mechanism in CdTe/CdS solar cells. Science & Applications of Thin Films Conference & Exhibition. 15-19 September 2014. İzmir – Turkey
- 8- Özden, Ş., **Dönmez, A.**, Koçak, Ç., Altınay, Y., Bayhan, H., Bayhan, M., Major, J. and Durose, K. (2014) A detailed investigation of equivalent circuits for thin film CdTe/CdS solar cells by impedance spectroscopy Science & Applications of Thin Films Conference & Exhibition. 15-19 September 2014. İzmir – Turkey
- 9- Bayhan, M., Kocakır, B., Bayhan, H., Karaman, E., **Dönmez, A.**, and Özden, Ş. (2014) Admittance Spectroscopic Estimation of the Interfacial Traps In Non-ideal Heterojunctions Science & Applications of Thin Films Conference & Exhibition. 15-19 September 2014. İzmir – Turkey
- 10- **Dönmez, A.**, Bayhan, H., Özden, Ş., Zabierowski, P. and Barreau, N (2014) Capacitance Defect Spectroscopy in CIGSe Based Solar Cells. Turkish Physical Society 31 th International Physics Conference. 21-24 July 2014. Bodrum – Turkey
- 11- Özden, Ş., **Dönmez, A.**, Bayhan, H., Bayhan, M., Major, J. and Durose, K. (2014) CdS/CdTe Güneş Pillerinde Sıcaklık Bağımlı Kapasitans - Voltaj Değişimlerinin İncelenmesi. Turkish Physical Society 31 th International Physics Conference. 21-24 July 2014. Bodrum – Turkey

- 12- **Dönmez, A.**, Bayhan, H., Özden, Ş., Zabierowski, P., Barreau, N., Altınay, Y. and Koçak, Ç. (2014) Impact of The Replacing Buffer Layer in Standard CIGSe/CdS Based Solar Cells. Turkish Physical Society 31 th International Physics Conference. 21-24 July 2014. Bodrum – Turkey
- 13- Özden, Ş., **Dönmez, A.**, Altınay, Y., Koçak, Ç., Bayhan, H., Bayhan, M., Major, J. and Durose, K. (2014) Study of The Roll-over and Cross-over Phenomena in CdS/CdTe Solar Cells Under Different Colors of Illumination. Turkish Physical Society 31 th International Physics Conference. 21-24 July 2014. Bodrum – Turkey
- 14- Koçak, Ç., Özden, Ş., Major, J., Altınay, Y., **Dönmez, A.**, Dağkaldıran, E.T., Oylumluoğlu, G., Bayhan, H., Bayhan, M. and Durose, K. (2014) Dark and Illuminated Capacitance Profiling of An Efficient CdTe Thin Film Solar Cell. Turkish Physical Society 31th International Physics Conference. 21-24 July 2014. Bodrum – Turkey
- 15- Altınay, Y., Özden, Ş., Major, J., **Dönmez, A.**, Koçak, Ç., Bayhan, M., Bayhan, H. and Durose, K. (2014) Effect Of The Temperature On The Device Parameters of an N-CdS / P-CdTe Solar Cell. Turkish Physical Society 31 th International Physics Conference. 21-24 July 2014. Bodrum – Turkey
- 16- **Dönmez, A.**, Bayhan, H., Zabierowski, P. and Barreau, N. (2014) Deep defects study in CIGSe based thin film solar cells by DLTS spectra in different metastable conditions. International Semiconductor Science and Technology Conference – ISSTC 2014. 13-15 January 2014. İstanbul – Turkey
- 17- **Dönmez, A.**, Bayhan, H., Zabierowski, P. and Barreau, N. (2013) Farklı soğurucu tabaka kalınlıklarına sahip CIGSe tabanlı ince film güneş pillerinde kapasitans kusur spektroskopisi. Turkish Physical Society 30th International Physics Conference. 2-5 September 2013. İstanbul – Turkey
- 18- **Dönmez, A.**, Bayhan, H., Zabierowski, P., Barreau, N. Özden, Ş., Turan, E. and Bayhan, M.(2013) Bakırın CIGSe tabanlı ince film güneş piline olan etkisinin admittans spektroskopisi yardımıyla incelenmesi. Turkish Physical Society 30th International Physics Conference. 2-5 September 2013. İstanbul – Turkey
- 19- **Dönmez, A.**, Bayhan, H., Zabierowski, P., Barreau, N. Özden, Ş., Turan, E. and Bayhan, M.(2013) Akım gerilim ölçümleri yardımıyla bakırın CIGSe tabanlı aygıt yapısının devre parametrelerine olan etkisinin incelenmesi. Turkish Physical Society 30th International Physics Conference. 2-5 September 2013. İstanbul – Turkey
- 20- Dağkaldıran, E.T., Özden, Ş., Major, J., **Dönmez, A.**, Bayhan, H., Bayhan, M. and Durose, K. (2013) Effect of CdS layer thickness to the electrical properties of n-CdS/p-CdTe solar cells. Turkish Physical Society 30th International Physics Conference. 2-5 September 2013. İstanbul – Turkey
- 21- Özden, Ş., Dağkaldıran, E.T., Major, J., **Dönmez, A.**, Bayhan, H., Bayhan, M. and Durose, K. (2013) Analysis of the effect of annealing duration to the defect spectrum of CdS/CdTe solar cells by admittance spectroscopy. Turkish Physical

Society 30th International Physics Conference. 2-5 September 2013. İstanbul – Turkey

- 22- Bayhan, H., Bayhan, M., **Dönmez, A.**, Özden, Ş. and Dağkaldıran, E.T (2013) Effect of illumination onto the reverse biased electrical properties of a n-CdS/p-Cu(In,Ga)Se₂ solar cells. Turkish Physical Society 30th International Physics Conference. 2-5 September 2013. İstanbul – Turkey
- 23- **Dönmez, A.**, Bayhan, H., Zabierowski, P., Stankiewicz, K., Couzinie-Devy, F. and Barreau, N. (2011) DLTS measurements on CIGSe solar cells in different metastable states. Turkish Physical Society 28th International Physics Conference. 6-9 September 2011. Bodrum – Muğla – Turkey
- 24- **Dönmez, A.**, Zabierowski, P., Stankiewicz, K., Couzinie-Devy, F. and Barreau, N. (2009) Correlation between metastable defect distributions and carrier transport mechanisms in CIGSe based solar cells. 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference. 21-25 September 2009. Hamburg – Germany
- 25- **Dönmez, A.** and Bayhan, H. (2008) Measurement of complex impedance of an infrared emitting diode at different temperatures. Condensed Matter Physics Conference of Balkan Countries. 26 - 28 May 2008. Muğla – Turkey

Ulusal Konferanslarda Sunulan Bildiriler

- 1- **Dönmez, A.** and Bayhan, H. (2015) Kusur Spektroskopi Yöntemleri ve CIGSe Tabanlı Güneş Pillerindeki Elektronik Kusurlar. MSKÜ Fen Bilimleri Araştırma Sempozyumu, 26 Mayıs 2015, Muğla – Türkiye
- 2- Altınay, Y., Kocakır, B., Özden, Ş., Bayhan, M., **Dönmez, A.**, Karaman, E. ve Bayhan, H. (2015) Characterization of Complex Modulus by RC Equivalent Circuit Modelling. MSKÜ Fen Bilimleri Araştırma Sempozyumu, 26 Mayıs 2015, Muğla – Türkiye
- 3- **Dönmez, A.**, Bayhan, H., Zabierowski, P., Barreau, N. Özden, Ş. ve Bayhan, M. (2014) Cu(In,Ga)Se₂ tabanlı güneş pillerinde n-tip tabaka kalınlığının inceltilmesinin tuzak karakteristiğine ve akım-iletim mekanizmasına olan etkisi. YMF 2014 İzmir Toplantısı, 11 Nisan 2014, İzmir – Türkiye
- 4- Özden, Ş., Bayhan, H., Major, J., **Dönmez, A.**, Bayhan, M., Altınay, Y. ve Durose, K. (2014) CdCl₂ Ortamında Isıl İşlem Süresinin CdS/CdTe ince film güneş pillerinde Voc ve Isc parametrelerinin etkisi. YMF 2014 İzmir Toplantısı, 11 Nisan 2014, İzmir – Türkiye
- 5- Altınay, Y., Özden, Ş., Major, J., **Dönmez, A.**, Bayhan, M., Bayhan, H. ve Durose, K. (2014) Dalga Boyuna Bağlı Olarak Cds/CdTe Güneş Pillerinin Voltaj Bağımlı Empedans Karakteristikleri. YMF 2014 İzmir Toplantısı, 11 Nisan 2014, İzmir – Türkiye
- 6- Bayhan, M., Kocakır, B., Bayhan, H., Karaman, E., **Dönmez, A.**, Altınay, Y. and Özden, Ş. (2014) Dispersion of Loss Angle in Nonideal Heterojunctions: Nyquist & Bode Plots of Complex Capacitance. YMF 2014 İzmir Meeting, 11 April 2014, İzmir – Turkey

- 7- Koçak, Ç., Özden, Ş., Major, J., Altınay, Y., **Dönmez, A.**, Oylumluoğlu, G., Bayhan, H., Bayhan, M. ve Durose, K. (2014) Dalga Boyuna Bağlı Olarak n-CdS/p-CdTe Güneş Pili aygıt Parametrelerinin İncelenmesi. YMF 2014 İzmir Toplantısı, 11 Nisan 2014, İzmir – Türkiye
- 8- **Dönmez, A.**, Bayhan, H., Zabierowski, P., Barreau, N. Özden, Ş., Altınay, Y. and Koçak, Ç. (2014) Investigation of CIGSe Based Solar Cell Interface with Different Buffer Layer Thicknesses by Defect Spectroscopy Methods. ADIM Physics Days III, 17-18 April 2014, Isparta – Turkey
- 9- Özden, Ş., Altınay, Y., **Dönmez, A.** and Bayhan, H. (2014) History of CdTe/CdS Thin Film Solar Cells. ADIM Physics Days III, 17-18 April 2014, Isparta – Turkey
- 10- Koçak, Ç., Özden, Ş., Major, J., Altınay, Y., **Dönmez, A.**, Dağkaldıran, E.T., Öztürk, T., Oylumluoğlu, G., Bayhan, H., Bayhan, M. and Durose, K. (2014) Effect of white light illumination onto the device parameters of an n-CdS/p-CdTe solar cell. ADIM Physics Days III, 17-18 April 2014, Isparta – Turkey
- 11- Bayhan, M., Kocakır, B., Bayhan, H., Karaman, E., **Dönmez, A.** and Altınay, Y. (2014) A Study on The Interfacial Trap Modeling for Solid Electrolyte Systems: Complex Immitance Functions. ADIM Physics Days III, 17-18 April 2014, Isparta – Turkey
- 12- Dağkaldıran, E.T., Bayhan, H., Özden, Ş., Major, J., **Dönmez, A.**, Altınay, Y., Öztürk, T., Karaman, E., Bayhan, M., Koçak, Ç. and Durose, K. (2014) Investigation of n-CdS/p-CdTe solar cells interface with impedance spectroscopy. ADIM Physics Days III, 17-18 April 2014, Isparta – Turkey
- 13- Altınay, Y., Özden, Ş., Major, J., **Dönmez, A.**, Koçak, Ç., Dağkaldıran, E.T., Öztürk, T., Bayhan, H., Bayhan, M., and Durose, K. (2014) Study of n-CdS/p-CdTe solar cell interface under different wavelenghts of illumination using current –voltage measurements. ADIM Physics Days III, 17-18 April 2014, Isparta – Turkey
- 14- **Dönmez, A.**, Bayhan, H., Özden, Ş., Zabierowski, P. ve Barreau, N. (2013) Farklı bakır oranlarına sahip CIGSe tabanlı heteroeklem güneş pilleri için CV profilleri ve Kimerling Model. Yoğun Madde Fiziği İzmir Toplantısı 2013, 5 Nisan 2013, İzmir – Türkiye
- 15- Özden, Ş., Bayhan, H., Major, J., Bayhan, M., **Dönmez, A.** ve Durose, K. (2013) CdTe/CdS Güneş Pillerinde CdCl₂ İşleminin Karanlık Akım İletim Mekanizması Üzerine Olan Etkisi. Yoğun Madde Fiziği İzmir Toplantısı 2013, 5 Nisan 2013, İzmir – Türkiye
- 16- **Dönmez, A.** ve Bayhan, H. (2010) Kızıl ötesi bölgede yayılım yapan GaAs tabanlı LED aygıtın empedans analizi. ADIM Fizik Günleri I, 21-22 Mayıs 2010, Afyonkarahisar – Türkiye

Hobiler

- 1- Plastik Model Uçak Tasarımı (Amatör)
- 2- RC (Radio Control) Uzaktan Kumandalı Araçlar

3- Futbol Oynamak

4- Klavye (Keyboard) Çalmak