



T.C.

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Sol-Jel Yöntemiyle Kalkoprit $Cu(Al_xGa_{1-x})Se_2$ (CAGS) İnce Filmlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu

Erdi AKMAN

YÜKSEK LİSANS

Fizik Anabilim Dalı

Temmuz-2013

KONYA

Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Sol-Jel Yöntemiyle Kalkoprit $Cu(Al_xGa_{1-x})Se_2$ (CAGS) İnce Filmlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu

Erdi AKMAN

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Savaş SÖNMEZOĞLU

2013, 83

Jüri
Doç. Dr. Savaş SÖNMEZOĞLU
Prof. Dr. Haluk ŞAFAK
Yrd. Doç. Dr. Ömer Faruk YÜKSEL

Bu tez çalışmasında, ince film teknolojisinde büyük önem taşıyan $CuAl_xGa_{1-x}Se_2$ (CAGS) ince filmler indiyum kalay oksit (ITO) alttaş üzerine büyütülmüştür. Bunun için ince film üretim yöntemleri arasında basit ve uygulanabilirliği kolay olan sol-jel yönteminin döndürme ile kaplama metodu kullanılmıştır. Değişen alüminyum (Al) ve galyum (Ga) konsantrasyonlarının CAGS ince filmlerin yapısal, morfolojik ve optiksel özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. X-ışını kırınım desenlerinden (XRD), artan Al konsantrasyonuyla filmlerin kristal yapılarının iyileştiği görülmüştür. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) görüntüleriyle filmlerin iki boyutlu ve üç boyutlu yüzey görüntüleri alınmış ve bu filmlerin yüzeye iyi bir şekilde tutunduğu, homojen bir dağılım sergilediği ve taneli bir yapılanmanın varlığı dikkat çekmiştir. Ayrıca, filmlerin optiksel analiz ölçümleri yardımıyla geçirgenlik, yasak enerji band aralığı, kırılma indisi, eğrilik (bükülme) parametresi gibi bazı optik parametreleri hesaplanmıştır.

Anahtar Kelimeler: $CuAl_xGa_{1-x}Se_2$; İnce Film; Sol-jel Yöntemi; Yapısal, Morfolojik ve Optiksel Karakterizasyon.

Bu tez çalışması TÜBİTAK tarafından 113F190 proje numarası ile desteklenmiştir.

ABSTRACT

MS THESIS

Synthesis and Characterization of Chalcopyrite $Cu(Al_xGa_{1-x})Se_2$ (CAGS) Thin Films by using Sol-Gel Method

Erdi AKMAN

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF SELÇUK UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE
IN DEPARTMENT OF PHYSICS

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Savaş SÖNMEZOĞLU

2013, 83

Jury
Assoc. Prof. Dr. Savaş SÖNMEZOĞLU
Prof. Dr. Haluk ŞAFAK
Asst. Prof. Dr. Ömer Faruk YÜKSEL

In this thesis, $CuAl_xGa_{1-x}Se_2$ (CAGS) thin films which have a great importance for thin film technology were grown on indium tin oxide (ITO) substrate. Among the thin film production methods, sol-gel spin coating method having some benefits such as basic and easy applicable was used. To investigate the effect of varying concentrations of aluminium (Al) and gallium (Ga) on the physical properties of CAGS thin films, the structural, morphological and optical properties of growth thin films were examined. It is seen from the X-ray diffraction results that crystallinity is improved with increasing Al concentration. Two and three dimensional surface topography of these thin films have been examined by atomic force microscopy (AFM). From these images, good adhesion onto substrate, a homogeneous distribution and existence of a granular structure on the surface have been noticed. Besides, some optical parameters such as transparency, band energy gap, refractive index, bowing parameter have been calculated from the optical measurements.

Keywords: $CuAl_xGa_{1-x}Se$; Sol-gel Method; Structural, Morphological and Optical Characterization; Thin Film.

This thesis is supported by TUBITAK with project number 113F190.

ÖNSÖZ

Bu çalışma Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'nda yüksek lisans tezi olarak hazırlanmıştır. Yüksek lisans öğrenim süreci boyunca göstermiş oldukları ilgi ve alakadan dolayı Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümünün değerli öğretim üyelerine teşekkür ederim.

Yüksek Lisans eğitimim boyunca bana her anlamda destek olan, kendisi ile çalışmaktan onur duyduğum değerli hocam, Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği öğretim üyesi Sayın Doç. Dr. Savaş SÖNMEZOĞLU'na gösterdiği ilgi, hoşgörü ve yardımları için teşekkür ederim.

Ayrıca üretilen ince filmlerin XRD ölçümlerinin alınmasına imkan sağlayan Selçuk Üniversitesi öğretim üyesi Sayın Doç. Dr. Mahmut KUŞ'a, Selçuk Üniversitesi öğretim elemanı Uzman Faruk ÖZEL'e, XRF analizlerinin alınmasında yardımlarını esirgemeyen Anadolu Üniversitesi öğretim üyesi Prof. Dr. Bekir KARASU'ya teşekkür ederim. Ayrıca, deneysel çalışmalarım sırasında bana destek sağlayan Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi öğretim elemanı Arş. Gör. Seçkin AKIN'a teşekkür ederim.

Bana her konuda destek olan iyi günde kötü günde yanımda olduğunu bildiğim sevgili aileme özellikle kardeşim Tolga AKMAN'a bana her anlamda destek olduğu için teşekkürü bir borç bilirim.

Bu tez çalışması, "Sol-Jel Yöntemiyle Kalkoprit $Cu(Al_xGa_{1-x})Se_2$ (CAGS) İnce Filmlerinin Sentezi ve Fotoiletkenlik Özelliklerinin İncelenmesi" başlıklı 113F190 no'lu proje ile TÜBİTAK tarafından desteklenmiştir.

Erdi AKMAN
KONYA-2013

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iv**

ABSTRACT ..... **v**

ÖNSÖZ ..... **vi**

İÇİNDEKİLER ..... **vii**

SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **ix**

1. GİRİŞ **12**

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI **15**

2.1. CuAlGaSe İnce Filmlerinin Yapısal Özellikleri 20
2.2. CAGS İnce Filmlerin Elde Edilme Yöntemleri 22
2.3. Sol-Jel Yöntemi 24
2.3.1. Sol-jel yönteminin avantaj ve dezavantajları 26
2.3.2. Sol-jel yöntemi ile film kaplama teknikleri 27
2.4. Optiksel Özellikler 28
2.4.1. Temel soğurma olayı 28
2.4.2. Soğurma katsayısının hesaplanması 30
2.4.3. Yasak enerji band aralığının belirlenmesi 34
2.4.4. Eğrilik (bükülme) katsayısının belirlenmesi 34
2.5. X-Işınları Kırınım Yöntemi (XRD) 35
2.5.1. X-ışınlarının özellikleri 35
2.5.2. X-ışınları kullanım alanları 36
2.5.3. Bragg yasası 37
2.5.4. X-ışını kırınım teknikleri 38
2.5.5. XRD sisteminin çalışma prensibi 41
2.6. X-Işınları Fluoresans Spektroskopisi (XRF) 42
2.6.1. XRF cihazının çalışma prensibi 45
2.7. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) 46
2.7.1. AFM sistem elemanları 47
2.7.2. AFM'nin diğer mikroskoplarla karşılaştırılması 48
2.7.3. AFM'nin kullanım alanları 49

3. MATERYAL VE YÖNTEM **50**

3.1. Cam Alt Tabakaların Temizlenmesi 50
3.2. Sol-Jel Çözeltilerinin Hazırlanması 50
3.3. İnce Filmlerin Kaplanması 52
3.4. İnce Filmlerde Kalınlıklarının Belirlenmesi 52
3.5. Deneylerde Kullanılan Cihazlar ve Sistemler 54

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA **59**

4.1. Kalkoprit $CuAl_xGa_{1-x}Se_2$ İnce Filmlerin Optiksel Özellikleri 59

4.1.1. Eğrilik (bükülme) katsayılarının belirlenmesi 63
4.2. Kalkoprit $CuAl_xGa_{1-x}Se_2$ İnce Filmlerin Yapısal Özellikleri 64
4.2.1. Kalkoprit $CuAl_xGa_{1-x}Se_2$ ince filmlerin XRD analizleri..... 64
4.2.2. Kalkoprit $CuAl_xGa_{1-x}Se_2$ Yapıların XRF Analizleri..... 68
4.3. Kalkoprit $CuAl_xGa_{1-x}Se_2$ İnce Filmlerin Morfolojik Özellikleri 68

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 72

5.1. Sonuçlar 72
5.2. Öneriler 73

KAYNAKLAR 74

ÖZGEÇMİŞ 83

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

Å	Angstrom
a, b, c	Kristalografik örgü parametreleri
d	Kristal düzlemleri arası mesafe
e	Temel yük
E	Enerji
E_g	Yasak enerji band aralığı
E_c	İletim bandı enerji seviyesi
E_v	Valans bandı enerji seviyesi
E_F	Fermi enerji seviyesi
$f(E)$	Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu
$g_c(E)$	İletim bandındaki elektronların durum yoğunluğu fonksiyonu
$g_v(E)$	Valans bandındaki hol durum yoğunluğu fonksiyonu
k_B	Boltzman sabiti
$h\nu$	Fotonun enerjisi
eV	Elektron volt
m_e^*	İletim bandındaki elektronların etkin kütlesi
m_h^*	Valans bandındaki hollerin etkin kütlesi
N_a	Katkılı yarıiletkende akseptör yoğunluğu
N_c	İletim bandındaki elektronların etkin durum yoğunluğu
N_d	Katkılı yarıiletkende donör yoğunluğu
$n_i(T)$	Has yarıiletkenler için taşıyıcı yoğunluğu
n	İletim bandındaki elektronların yoğunluğu
p	Valans bandındaki hollerin yoğunluğu
n	Kırılma indisinin gerçel kısmı
k	Kırılma indisinin sanal kısmı
ε_∞	Yüksek dielektrik sabiti
R	Yansıma

T	Geçirgenlik
A	Soğurma
λ	Gelen fotonun dalgaboyu
ν	Frekans
h	Planck sabiti
c	Işık hızı
α	Lineer soğurma katsayısı
$\vec{k}$	Dalga vektörü
M	Molarite
2θ	Kırınım açısı
θ	Bragg açısı
β	Pikin yarı maksimumdaki genişliği
K	Scherrer sabiti
D	Tanecik boyutu
°C	Santigrat derece
hkl	Miller indisleri
fcc	Yüzey merkezli kübik
Cu	Bakır
Al	Alüminyum
Ga	Galyum
Se	Selenyum

Kısaltmalar

CAGS	$CuAlGaSe_2$
CVD	Kimyasal buhar depolama
MBE	Molecular beam epitaxy
TCO	Geçirgen iletken oksit
UV	Ultraviyole
XRF	X-ışını floresans spektrometresi
XRD	X-ışını kırınımı
MOCVD	Metal-organic chemical vapour deposition
$CuCl_2$	Bakır klorür
Al_2Cl_3	Alüminyum klorür

$Ga(NO_3)_3$	Galyum nitrat
Se	Selenyum
CH_3COOH	Asetik asit
$(C_2H_5)_3N$	Trietilamin
ICDD	International centre for diffraction data
JCPDS	Joint committee on powder diffraction standarts
FWHM	Full widht half maximum

1. GİRİŞ

Dünyanın 21. yüzyılda karşı karşıya kaldığı en büyük sorunlardan biri güvenli enerji tedarikidir. Günümüzde, ülkelerin enerjiyi üretme ve kullanma biçimi sürdürülebilir değildir. Bunun en açık kanıtı ise geleneksel enerji kaynaklarının yakın bir zamanda tükenecek olmasıdır (Shafiee ve Topal, 2009). Enerji tüketiminin sanayi devrimiyle sürekli olarak arttığı dünyamızda, bu enerjinin çok büyük kısmı geleneksel enerji kaynağı olan fosil yakıtlardan sağlanmaktadır. Fosil yakıtlara bağımlılık; ekonomiye yük oluşturmanın yanı sıra iklim değişikliğine neden olan sera gazlarının atmosferde birikmesine de yol açmaktadır. Hem insanlık hem de yaşadığımız çevre için geri dönüşü olmayan sonuçlar doğuran fosil yakıtlar, enerji üretimindeki payını azaltmak ve yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelmek gerekmektedir.

Bugün dünyamızın, mevcut enerji kaynaklarının kullanımında ciddi zararlar görmesi, yenilenebilir ve temiz enerji üretimi arayışlarını arttırmıştır. Bu kaynaklar arasında önemli bir yere sahip olan güneş enerjisi, tamamen yenilenebilir, çevreci ve sonsuz bir enerji kaynağı olup kullanım alanı çok geniştir. Bu anlamda yenilenebilir enerji kaynakları arasında güneş enerjisi, çözülmeye çalışılan enerji problemi için büyük ve önemli bir potansiyel sunmaktadır. Güneş enerjisi; tükenme olasılığının az olması, tehlikesiz olması, çevre sorunlarına neden olmaması, temiz ve güvenilir olması gibi nedenlerle gittikçe daha çok önem kazanmaktadır. Güneş tüm dünya ülkelerinin yararlanabileceği bir enerji kaynağı olduğundan ülkelerin enerji açısından bağımlılıklarını da ortadan kaldıracaktır. Güneşin, dünyada varlığı bilinen tüm klasik enerji kaynaklarının sağladığı enerjinin tamamından daha fazla miktardaki enerjiye sahip olduğu bilinmektedir (Fischer ve Pigneri, 2011).

Güneş enerjisini elektrik enerjisine çeviren güneş pilleri fotovoltaik ilkeye dayalı olarak çalışan, üzerlerine ışık düştüğü zaman uçlarında elektrik gerilimi oluşturan aygıtlardır. Temel olarak, yarıiletken bir diyot gibi çalışan güneş pilleri için elde edilen verim; güneş pilinin alanına, kullanılan malzemeye, ışığın pile düşme açısına, havanın nem oranına, güneş pilinin kurulduğu coğrafi konuma bağlı olarak değişmektedir.

Güneş pillerinin ilk keşfinden bu yana süregelen çalışmalarda elde edilen verimi arttırmak için güneş pillerinde farklı malzemeler veya farklı üretim teknikleri kullanılmıştır. Güneş pillerinde en çok kullanılan malzeme ise silisyumdur (Si). İlk defa 1954 yılında Bell laboratuarında kullanılan Si; doğada bol miktarda bulunması, güneş pili olarak kullanımında veriminin ilk üretiminden bu yana sürekli artıyor olması, dayanıklı kristal yapısı, toksik madde içermemesi, kristal yapısının kolay bozulmaması,

optiksel ve elektriksel özelliklerinin kalıcı olmasını sebebiyle güneş pili kullanımında ön plana çıkmıştır **(**Küpeli, 2005; Guerra ve ark., 2010).

Tek kristal ve polikristal güneş pilleri olarak alt sınıflara ayrılan Si güneş pillerinde, tek kristal güneş pillerinde verim %20-25 civarındadır (Green ve ark., 2001; (Kelzenberg ve ark., 2008). Tek kristal silisyum güneş pillerinden sonra geliştirilen Si bloklardan dilimlenerek elde edilen polikristal silisyum güneş pillerinin verimi ise %12-16 olarak bulunmuştur (Kelzenberg ve ark., 2008). Tek kristal yerine polikristal kullanılmasının nedeni tek kristale göre maliyetinin daha düşük olmasıdır. Buna karşın polikristalin verimi ve ömrü tek kristale kıyasla düşüktür.

Bu güneş pillerinde maliyetin önemli bir kısmını Si oluşturmaktadır. Doğada Si her ne kadar bol miktarda bulunuyorsa da yinede tükenecek bir hammadde olması sebebiyle güneş pilleri için dezavantaj oluşturmaktadır. Silisyum, güneş pillerinde kullanılmaya başladığı tarihten günümüze kadar veriminin sürekli artmasına karşın hammaddenin çok kullanılması bilim dünyasında daha az hammadde kullanarak daha geniş alanların kaplanabilmesi fikrini doğurmuştur. Bu fikir günümüz dünyasında yarıiletken aygıtlar (transistör, entegre devre, güneş pilleri v.b.), elektronik cihazlar, sensörler, optik cihazlar, hafıza kartları gibi neredeyse her alanda kullanılan ince film teknolojisidir. Yapılan çalışmalar ince film teknolojisiyle güneş pillerinin üretiminde kullanılan malzemelerin daha düşük maliyetle elde edilebileceğini göstermiştir.

Bu amaçla, günümüzde yaygın olarak kullanılan ince filmlerden biride tetragonal yapıları sebebiyle üçlü ve dörtlü kalkoprit yapı olarak adlandırılan $CuInSe_2$ (CIS), kadmiyum tellür (CdTe), kadmiyum sülfür (CdS) ve $CuInGaSe_2$ (CIGS) vb. ince filmlerdir. Bunların arasında, ilk defa 1970'lerde üretilen CIS tabanlı güneş pillerinde enerji dönüşüm verimi %4 olarak bulunmuştur (Kazmerski ve ark., 1976). Daha sonra yapılan araştırmalar ve kullanılan teknikler ile üretilen CIS ince film güneş pillerinde verim yaklaşık olarak %18'lere çıkarılmıştır (Razykov ve ark., 2011). CIS tabanlı ince film güneş pilleri üretim maliyetinin düşük olması, daha geniş alanlara kaplanabilmeleri, sürekli güneş ışığı alan yerlerde oluşan yüksek sıcaklığa daha dayanıklı olmaları gibi özelliklerinden dolayı Si tabanlı güneş pillerine alternatif olmuştur.

Bakır (Cu), indiyum (In) ve selenyumdan (Se) yapılan üçlü bileşik olan CIS tabanlı güneş pillerinin en büyük dezavantajı ise, yasak enerji band aralığının güneş pilleri için uygun aralık olan 1,4-4,5 eV değerinden düşük olmasıdır. Bu soruna çözüm olarak CIS güneş pillerine galyum (Ga) katkılanarak CIGS ince film tabanlı yapılar

türemiştir. CIS ince filmlerin yapısına Ga katkılanmasının en önemli sebeplerinden biri CIS ince filmlerin yasak enerji band aralığını arttırıcı özellik göstermesidir. Ga katkılamanın yasak enerji band aralığını arttırdığı ve böylece güneş pillerinin açık devre gerilimini de arttırdığı bilinmektedir. CIGS, güneş enerjisi uygulamaları için uygun özellikler sergiler. Bu özelliklerin başında bu malzemenin çok yüksek soğurma katsayısı ve güneş ışığı tayfına uygun denilebilecek yasak enerji band aralığına sahip olması gelir. CIGS ince film güneş pillerinin; veriminin sınırlı olması, yapıyı oluşturan ince filmlerin tanecik boyutunun küçük olması ve tane sınırlarında yeniden birleşmenin çok fazla olmasından dolayı yeni yapı arayışlarına başlanmış ve farklı yapılar üzerinde çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Örneğin bileşik içindeki Cu yerine gümüş (Ag) kullanarak $AgInGaSe_2$ (AIGS) bileşiğini oluşturmak ve bu yolla daha yüksek verimlere ulaşmak amaçlanmıştır (Yamada ve ark., 2006). Bir başka yapı ise, yapı içindeki Se elementine alternatif aynı gruptan kükürt (S) ya da tellür (Te) elementinin kullanılarak hem maliyetin düşürülmesi hem de verimliliğin arttırılması amaçlanmaktadır (Yılmaz ve Karaağaç, 2010).

Gerek CuInGaSe, CuInGaS, CuInGaTe gerekse AgInGaSe tabanlı yapıların ortak sıkıntılarından biride yapı içerisindeki In elementidir. Bilindiği gibi In rezerv sıkıntısı olan dolayısıyla maliyeti yüksek olan bir elementtir. Bu da bu yapıların kullanıldığı güneş pili maliyetini önemli ölçüde arttırmaktadır.

Bu tez çalışmasında, kalkoprit yapı içerisindeki pahalılık ve rezerv sıkıntısı gibi dezavantajlara sahip In elementi yerine daha kolay bulunması yani daha ucuza mal edilmesi gibi avantajlarının yanında enerji band aralığı güneş enerjisi spektrumuna daha fazla uyum gösteren Al elementi kullanılarak yeni bir yapı oluşturulmuştur. Oluşturulan ince filmlerin yapı içerisindeki değişen Al ve Ga konsantrasyonlarına bağlı olarak çeşitli fiziksel özellikleri incelenmiştir. Ayrıca, bu tez çalışmasında üçlü ve/veya dörtlü ince filmleri ilk defa vakum teknolojisi ve yüksek sıcaklık gerektirmeyen dolaysıyla düşük maliyetli üretim imkânı sunan sol-jel yöntemi ile üretilmiştir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Aygıt teknolojisinde birçok malzemenin temel yapıtaşını oluşturan ince filmler, teknolojinin sürekli büyüdüğü günümüzde tüm bu gelişmelere paralel olarak kendisini sürekli güncellemiş ve geliştirmiştir. Teknolojinin ilerlemesiyle ince filmlerin üretilmesinde birbirine alternatif olabilecek yeni üretim teknolojileri ortaya çıkmış, mevcut kullanılan üretim teknikleri ve cihazları da günümüz şartlarına göre dizayn edilmiştir.

İnce film teknolojisinin daha da geliştirilmesi ve üretim maliyetlerinin düşürülmesi yönünde yoğun çalışmalar, dünyanın hemen her köşesinde yürütülmektedir. Mevcut teknolojilerin geliştirilmesinin yanı sıra yeni malzeme ve aygıt yapıları önerilmekte ve üretilmektedir. Cu, In, Ga ve Se elementlerinden oluşan çoklu kalkoprit yapılar bu çalışmalar arasında en çok dikkat çekenlerdir.

Kalkoprit yapılarla ilgili ilk çalışmalar 1960'lı yıllarda Honeyman, I-III-VI üçlü bileşik yarıiletkenlerinden $CuAlS_2$ ve $CuAlSe_2$ yapılarını buhar taşıma yöntemiyle elde etmesiyle başlamıştır. Araştırma sonucunda yapıdaki Se elementinin S elementine göre çok daha yüksek bir fotoiletkenliğe sahip olduğunu vurgulanmıştır. Bununla birlikte, elektriksel direncin yapıda S yerine Se kullanılmasıyla 10^7 Ωcm seviyesinden 10^4 Ωcm değerine düştüğü bildirilmiştir (Honeyman, 1969).

Sugiyama ve ark., tarafında yapılan çalışmada $CuAl_xGa_{1-x}Se_2$ kalkoprit yapısı iyodün geçiş tekniği ile üretilmiştir. 77 K sıcaklıkta fotolüminesans (PL) analiz sonuçları oluşan yapıda üç farklı emisyon band tipinin olduğunu göstermektedir. Ayrıca elde edilen malzemenin p-tipi yapıda olduğu ve oda sıcaklığında x konsantrasyonuyla beraber mobilitesinin arttığını saptanmıştır (Sugiyama ve ark., 1989).

Shirakata ve ark., tarafından yapılan çalışmada tek kristal $CuAl_xGa_{1-x}Se_2$ kalkoprit yapısı kimyasal buharlaştırma metodu ile üretilmiş olup fotolüminesans ve fotoreflaktans (PR) cihazları ile analiz edilmiştir. PR analiz sonuçları eksiton enerjisinin en üsteki valans bandı ile ilişkili olduğunu göstermiştir. PL analizlerinde ise elde edilen piklerin şiddetinin eksiton enerjisi ile ilişkili olduğu görülmüştür (Shirakata ve ark., 1993).

1996 yılında, Shirakata ve ark., tarafından ardışık çalışmalar halinde, metal organik kimyasal buhar depolama (MOCVD) yöntemiyle $CuIn_{0.04}Ga_{0.96}Se_2$ ve GaAs alttaşları üzerinde büyütülen $CuGaSe_2$ ve $CuAlSe_2$ kalkoprit ince filmleri elde edilmiş ve bu numunelerin optik özelliklerinin analizi yapılmıştır. PR ölçümlerinden örgü içindeki gerilmeler hesaplanmış ve $CuGaSe_2$/CIGS numunesinin $CuGaSe_2$/GaAs numunesine

göre daha küçük bir örgü gerilmesine sahip olduğu bildirilmiştir. Ayrıca, $CuAlSe_2$/CIGS filminde anormal bir örgü gerilmesine rastlanmıştır (Shirakata ve ark., 1996).

Chichunu ve ark., metal organik buhar depolama metodunu kullanarak $CuAl_xGa_{1-x}Se_2$ ince filmlerini GaAs (001) alttaş üzerine büyütmüşlerdir. Yapılan XRD analizlerinde filmlerin 34^o ve 69^o derecelerde (004) ve (008) yönelimlerinde pik verdiği tespit edilmiştir. Ayrıca 77 K sıcaklıkta artan x oranıyla beraber iyonizasyon enerjisinin arttığını görmüşlerdir (Chichibua ve ark., 1996).

Shirakata ve ark., yaptıkları başka çalışmada $CuAl_xGa_{1-x}Se_2$ dörtlü kalkoprit yapıyı elde etmişler ve fotolüminesans yardımıyla aktivasyon ve bağlanma enerjilerini incelemişlerdir. (Shirakata ve ark., 1997).

Chichibu ve ark., $CuInSe_2$ ve $CuGaSe_2$ ince filmlerinin yasak enerji band aralığını belirlemişler ve $CuInSe_2$ için yasak enerji band aralığını 1,032 eV, serbest uyarım enerjisini 1,024 eV olarak bulmuşlardır. Ayrıca hem $CuInSe_2$ hem de $CuGaSe_2$ ince filmleri için yasak enerji band aralığının Cu katkısından bağımsız olduğunu ifade etmişlerdir. Son olarak In katkısı ile beraber taneciklerin iyileştiğini yüksek kaliteli filmlerin elde edilebildiğini bildirmişlerdir (Chichibu ve ark., 1998).

Sebastian ve ark., termal buharlaştırma metodu ile $CuInSe_2$ ve $Cu(In,Ga)Se_2$ ince filmlerini üretmişler ve bu filmlerin yapısal, morfolojik ve optiksel özelliklerini incelemişlerdir. XRD analizleri, her iki yapının da kalkoprit yapıya sahip olduğunu göstermiştir. Ayrıca, üretilen filmlerde ideal kimyasal bileşim için birçok sapmanın olduğunu da görmüşlerdir. SEM analizlerinde ise numunelerin birbirine benzer şekilde sık bir yapıya sahip olduğunu ve tanecik boyutunun 1 μm'den fazla olduğunu tespit etmişlerdir (Sebastian ve ark., 1999).

Siemer ve ark., $CuInS_2$ ince filmlerini hızlı termal büyütme metodu ile üretmişler ve örneklerin SEM/XRD analizlerini yapmışlardır. SEM analizlerinde taneciklerin boyutunun yaklaşık 1-2 μm olarak belirlemişlerdir. XRD analizlerinde ise belli açılar için belli pikler açık bir şekilde gözlemlemişler ve (004), (200), (204), (220), (116) ve (312) konumları için tetragonal yapıyı tespit edilmiştir (Siemer ve ark., 2001).

Reddy ve ark., $CuAlSe_2$ ince filmlerini eş-buharlaştırma yöntemiyle elde etmiş, elektriksel, yapısal ve optiksel analizlerini incelemişlerdir. Numunelerin kalkoprit yapıda olduğunu, örgü sabiti değerlerinin a=0,532 nm ve c=1,099 nm, yasak enerji band aralığının ise 2,62 eV olduğunu bildirmişlerdir. Ayrıca bu filmlerin oda sıcaklığında 300 Ωcm değerinde bir direncinin olduğu bildirilmişlerdir (Reddy ve Raja, 2002).

Tsai ve ark., ise 2004 yılında yaptıkları bir çalışmada $CuAlSe_2$ ince filmleri moleküler ışın epitaksi (MBE) yöntemiyle elde ederek elektriksel, yapısal ve morfolojik analizlerini yapmıştır. Numunelerin kalkoprit yapıda oluştuğu, 2,65 eV yasak enerji band aralığına sahip olduğu ve p-tipi bir iletkenlik gösterdiği saptanmıştır (Tsai ve ark., 2004).

Kessler ve Rudmann; yaptıkları bir çalışmada, esnek ve metal yüzeylerde CIGS tabanlı ince filmin özelliklerini incelemişlerdir. Oluşan filmin yüzey kalınlığı, termal genleş ve adsorbans gibi parametreleri incelemişlerdir. Yapılan analizlerde ise filmin çelik yüzeye nazaran molibden yüzeylere daha iyi tutunduğunu bildirmişlerdir (Kessler ve Rudmann, 2004).

Bruning ve ark., tarafından yapılan çalışmada x=0,2, x=0,4, x=0,6 x=0,8 ve x=1,0 oranı için hazırlanan $CuAl_xGa_{1-x}Se_2$ alaşımını direk eritme sistem yardımıyla elde etmişlerdir. Elde edilen numunelerin XRD sonuçları oda sıcaklığında tetragonal yapıya sahip kalkoprit CAGS yapısının oluştuğu bu yapının (424) ve (512) yönelimli pikler verdiğini göstermiştir. Oluşturulan yapının hem kafes parametreleri *a* ve *c* hesaplanmış hem de diferansiyel termal analiz (DTA) yardımıyla örneklerin geçiş entalpi sıcaklık değerleri hesaplanmıştır (Bruning ve ark., 2006).

Castro ve ark., $Cu(In,Ga)Se_2$ bileşiğini sentezleyip yapısal özelliklerini analiz etmişlerdir. XRD analizleri farklı oranlarda hazırlanan bileşiklerin tümünün tetragonal yapıya sahip olduğunu göstermiştir. Oluşturulan yapılarda a ve c parametrelerin Ga oranı arttıkça düştüğü gözlenmiştir. Ayrıca kalkoprit yapının (220)/(204), (312)/(116) ve (400)/(008) yönelimli pikler verdiğini görmüşlerdir (Castro ve ark., 2006).

Peng ve ark., yaptıkları çalışmada $CuInS_2$/FTO ve $CuInS_2/TiO_2$/FTO olmak üzere iki farkı film hazırlamışlardır. Yapılan analizlerde $CuInS_2$/FTO filmlerin kalınlığının 1 μm ile 8 μm arasında değişim gösterdiğini, $CuInS_2/TiO_2$/FTO filminin kalınlığının ise 10 μm olduğunu tespit etmişlerdir. UV-vis analiz sonuçları da soğurmanın 400–850 nm arasında olduğunu ve yasak enerji band aralığının 1,45 ile 1,61 eV arasında değiştiğini göstermiştir. XRD analizlerinde ise (112), (220) ve (116) konumlarında açık şekilde görünen pikler tespit etmişlerdir (Peng ve ark., 2009).

Aynı yıl yapılan başka bir çalışmada Khelifi ve ark., $Cu(In,Ga)Se_2$ esnek filmlerini farklı alttaşlar üzerine büyütmüşlerdir. Çeşitli tabaka örneklerinin SEM analizlerinde soğurucu tabaka ile geçiş tabakası arasındaki kalınlığın 140 nm olduğunu tespit etmişlerdir. Numuneler karanlık ortam altında karakterize edilmiş ve krom, azot ve kükürt (Cr/N/S) tabakası için en yüksek seri direnç ile Şönt iletkenliğinin çarpımı 1,47 Ω cm^2 olarak hesaplanmıştır. Farklı malzemeler için açık devre voltajını 443,6 mV'dan 589,2 mV'a kadar, aktivasyon enerjisinin değerinin ise 150 meV'dan 300 meV'a kadar değiştiğini bildirmişlerdir (Khelifi ve ark., 2009).

Katerski ve ark., tarafından yapılan çalışmada ise $CuInS_2$ ince filmlerini püskürtme metodu kullanılarak Cu:In:S=1:1:3 molar oranında 250^{o}C ve 350^{o}C sıcaklıkta hazırlanmıştır. Numunelerin XRD analiz sonuçlarından 250^{o}C sıcaklıkta yeterince kristalleşmediğini ancak 26.4^o'de bir pik verdiğini tespit etmişlerdir. 350^{o}C de ise kristal boyutunda bir artışın olduğunu gözlemlemişlerdir. Kristal boyutunu 250^{o}C de 8 nm 350^{o}C de ise 20 nm olarak tespit etmişlerdir. Hazırlanan çözeltide X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ölçümlerinde Cu, In ve S'nin bağlanma enerjilerini sırası ile 932,5 eV, 445,0 eV, 162,0 eV olarak hesaplanmıştır (Katerski ve ark., 2010).

Gu ve ark., yaptıkları bir çalışmada farklı tavlama sıcaklıklarında CIGS ince filmlerini üretmişlerdir. XRD analizlerinde 190^o C de tam olarak belli olmayan piklerin artan tavlama sıcaklığıyla belirginleştiğini vurgulamışlardır (Gu ve ark., 2011).

Son yıllarda yapılan çalışmalardan biri de Garcia ve ark., tarafından $CuAlSe_2$ ince filmlerin alüminyum çinko oksit (AZO) alttaşlar üzerine büyütülmesidir. Bu çalışmada film kalınlığının filmin yapısal, optiksel ve morfolojik özellikleri üzerine etkisi araştırılmıştır. Polikristal yapıdaki numunelerin (112) yönündeki tercihli yöneliminin değişen film kalınlığıyla sabit kaldığı fakat ortalama kristal boyutunun artan film kalınlığıyla artış gösterdiği bildirilmiştir. Filmlerin optik ölçümlerinden ise yasak enerji band aralıklarının 2,4-2,5 eV arasında değiştiği belirtilmiştir (Garcia ve ark., 2011).

Yu ve ark., yapmış oldukları çalışmada, $Cu(In,Ga)Se_2$ ince filmlerini hazırlayıp farklı sıcaklıklarda karakterize etmişlerdir. XRD analizlerinde kalkoprit ince filmlerde çok kristalli bir yapı oluştuğu tespit edilmiş ve 350^o C de (112) düzenli bir yönelim olduğunu gözlemlemişlerdir. E_g değeri ise; 150^o C de 0,99 eV, 350^o C de 1,02 eV ve 500^o C de ise 1,27 eV olarak hesaplanmıştır. Ayrıca 150^o C de taneciklerin yüzeye düzensiz dağıldığını, 350^o C de taneciklerin ve boyutunun yaklaşık olarak 300 nm ve

500^{o} C de ise tanecik boyutunun 400 nm olduğunu gözlemlemişlerdir (Yu ve ark., 2012).

Garcia ve ark., $Cu(Al_xGa_{1-x})Se_2$ ince filmleri soda lime cam üzerine selenizasyon yöntemiyle üretmişler ve filmlerin yapısal, optik ve morfolojik özelliklerine tavlama sıcaklığının etkisini incelemişlerdir. Filmlerin X-ışını kırınım desenlerinden polikristal yapıda oluştuğu, artan tavlama sıcaklığıyla kristalitesinin arttığı ve (112) tercihli yönelimine sahip olduğu kaydedilmiştir. Optik soğurma ölçümlerinden filmlerin yasak enerji band aralıklarını değişen x konsantrasyonlarına bağlı olarak 1,55 eV-2,62 eV arasında elde etmişlerdir. SEM görüntüleri yardımıyla ise filmlerin homojen olarak yüzeye dağıldığı ve yüzeye iyi tutunduğu, tanecik boyutunun artan Al konsantrasyonuna bağlı olarak düştüğü kaydedilmiştir (Garcia ve ark., 2012).

Garcia ve ark., tarafından yapılan bir başka çalışma ise $Cu(Al_xGa_{1-x})Se_2$ ince filmlerin selenizasyon yöntemiyle üretilmesi ve numunelerin yapısal, elektriksel ve morfolojik özelliklerinin değişen Al ve Ga konsantrasyonlarında incelenmesidir. Optiksel ölçüm sonuçlarından numunelerin yasak enerji band aralığının artan Al konsantrasyonuna bağlı olarak yüksek enerji değerlerine kaydığı bildirilmiştir. CAGS numunelerinin x=0,4 ve x=0,5 değerlerinde yüksek fotoiletkenlik gösterdikleri ve artan Al konsantrasyonuyla dirençlerinin 10^1 seviyesinden 10^3 Ωcm değerine arttığı bildirilmiştir. SEM görüntülerinden artan Al konsantrasyonuna bağlı olarak yüzey pürüzlülüklerinde azalma olduğu bildirilmiştir (Garcia ve ark., 2012).

2012 yılında yapılan bir diğer çalışma ise Chichibu ve ark., tarafından $Cu(Al_xGa_{1-x})(S_ySe_{1-y})_2$ kalkoprit yarıiletken bileşiğinin metal organik buhar fazı depolama (MOVPD) yöntemiyle GaAs ve GaP gibi farklı attaşlar üzerine büyütülmesidir. Numunelerin fotolüminesans özellikleri incelenmiş ve yapısal karakterizasyonu yapılmıştır. Valans bandındaki süreksizlikler ölçülerek elde edilen numunelerin band yapıları incelenmiştir. Yapılan analizler sonucunda bu yapıların ışık yayan aygıtlar ve güneş pillerinde iyi bir performans göstereceği bildirilmiştir (Chichibuve ark., 2012).

Park ve ark., yaptıkları çalışmada CuGa/In ve In/(CuGa+In) ince filmlerini püskürtme metodu ile hazırlamışlardır. Numunelerin XRD analizlerinde CuGa/In ve In/(CuGa+In) filmlerinin 42,5 ve 43,1 açılarında açık şekilde pik verdiğini tespit etmişlerdir. Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FESEM) ve enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS) görüntüleri incelenmiş ve filmlerin kalınlığının 210 nm ile 300 nm arasında değiştiğini saptamış, tanecik boyutunun 90 nm'den 140 nm'a kadar

değiştiğini gözlemlemişlerdir. Ayrıca In/(CuGa+In) ve CuGa/In ince filmleri için E_g değerlerini sırasıyla 1,03 eV ve 1,08 eV olarak hesaplamışlardır (Park ve ark, 2012).

Literatür çalışmalarından da anlaşıldığı gibi, CIS ve CIGS yapıların yerine CAGS yapıların denenmesi ve son yıllarda bu tür çalışmaların artması CAGS ince filmlerin ön plana çıkacağını göstermektedir. Yeni yeni popüler olmaya başlayan CAGS yapılarla ilgili yapılan çalışmalardaki en büyük eksik ise filmlerin yüksek maliyet gerektiren yöntemlerle büyütülmüş olması ve genellikle elektriksel özellikleri çalışılan bu yapıların optiksel, yapısal ve morfolojik özelliklerinin yeterince detaylı olarak analiz edilmemiş olmasıdır.

Bu eksiklikleri gidermek amacıyla, bu tez çalışmasında $CuAl_xGa_{1-x}Se_2$ ince filmleri değişen x konsantrasyonlarında basit, yüksek sıcaklık ve vakum gerektirmeyen bir yöntem olan sol-jel yöntemiyle büyütülmüştür. Elde edilen filmlerin yapısal, morfolojik ve optiksel özellikleri detaylı olarak incelenmiş ve literatürdeki örneklerle kıyaslanmıştır.

2.1. CuAlGaSe İnce Filmlerinin Yapısal Özellikleri

CuAlGaSe (CAGS) yapısında bulunan elementler sırasıyla Cu, Al, Ga ve Se'dir. Bu elementlerden 1B geçiş grubu elementi olan bakır, periyodik cetvelde simgesi (Cu) olarak gösterilen kırmızı ya da kahverengi görünümlü metaldir. Tarih öncesi çağlardan bu yana bilinen bir metal olan bakırın tarihsel öneminin yanında günümüzde demir dışı metaller arasında önemli bir yere sahiptir. Saflık olarak (% 99.999) oranında elde edilebilen Cu'nun sayısal değerlerine bakıldığında; atom numarası 29, atom kütlesi 63,54, kaynama sıcaklığı 2567 ^oC, özgül ısısı ise 8,9 g/cm^3'dür.

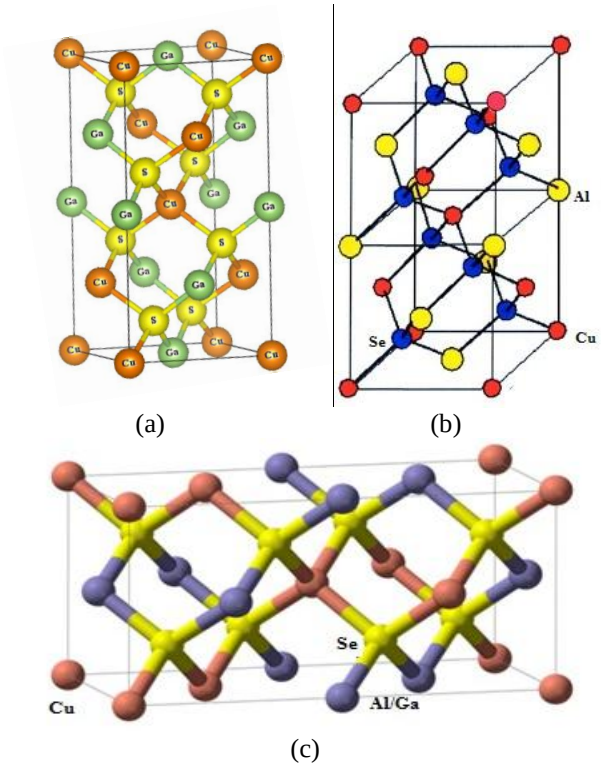
Rengi mat gümüşümsü olan alüminyum; periyodik çizelgenin IIIA grubunda yer alır ve simgesi (Al)'dir. Endüstrinin pek çok kolunda milyonlarca farklı ürünün yapımında kullanılmakta olup, dünya ekonomisi içinde çok önemli bir yeri vardır. Alüminyumdan üretilmiş yapısal bileşenler uzay ve havacılık sanayi için vazgeçilmezdir. Atom numarası 13, atom ağırlığı 26,98 ve dövülme sıcaklığı 300^o-500^o C'dir.

Galyum, periyodik cetvelin IIIA grubunda yer alır ve simgesi (Ga) olan kimyasal bir elementtir. Varlığı daha önce Mendelyef tarafından bildirilmiş olup, 1875′de Fransız kimyacısı Boisbaudran tarafından (1838-1912) bulunmuş ve 1879′da saf olarak elde edilmeye başlanmıştır. Grimsi bir renk tonuna sahip olan Ga erimiş

halde ise kalay ya da gümüşe benzer. Ga'un atom numarası 31, atom ağırlığı 69,72 ve kaynama sıcaklığı 2676 K'dir.

Selenyum; periyodik çizelgenin VIA grubunda yer alır ve simgesi (Se)'dir. Doğada oldukça az bulunan bu element 1817′de İsveçli kimyacı Jons Jacob Berzelius tarafından sülfürük asidin hazırlanmasında kullanılan kurşun odalardaki çamurun içinde bulunmuştur. Atom numarası 34, atom ağırlığı 76,98, erime sıcaklığı ise 221 ^{o}C'dir.

Bu elementlerden oluşan ve tetragonal yapıya sahip olan CuGaSe (CGS)-CuAlSe (CAS) üçlü kalkoprit ve CAGS dörtlü kalkoprit bileşiklere ait kristal yapılar Şekil 2.1'de verilmiştir (Shay ve ark., 1974; Belhadj ve ark., 2004).



(a) (b)

(c)

Şekil 2.1. (a) CGS, (b) CAS, (c) CAGS kristallerinin yapısı

Üçlü kalkoprit yapılara tipik bir örnek olan CGS (Şekil 2.1-a) yapısında her bir atomun en yakın komşu sayısı dörttür. Tüm metal iyonları dört tane Se iyonu ile bağlanmıştır. Ayrıca her Se iyonu iki Ga ve iki Cu iyonu ile komşudur.

Şekil 2.1-b'deki yüksek soğurma katsayılı CAS'a bakılarsa, ZnSe II-IV yapısına benzerdir. Zn atomlarının yerine Cu ve Al atomları yerleşmiştir. Her bir Se atomunun dört bağından biri ya Cu ya da Al ile bağlanmıştır (Meyer, 1999).

Şekil 2.1-c'de kristal yapısı gösterilen CAGS, I-III-VI grubundaki Cu, Al, Ga ve Se elementlerinden meydana gelen yarıiletken bir malzemedir. Kalkoprit yapı CAGS tetragonal yapısındadır. Yasak enerji band aralığı değişen Al/Ga oranına bağlı olan

CAGS 1,0-2,5 eV aralığında yasak enerji band değerine sahiptir. Yüksek sıcaklıklarda ZnS (zinc blende) yapısına dönen CAGS yüksek soğurma katsayısı sebebiyle güneş pillerinde soğurucu tabaka olarak tercih edilir.

CAS, CGS ve CAGS yapılarına ait teorik örgü parametreleri Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Oluşan üçlü ve dörtlü kalkoprit yapıların örgü parametreleri

Bileşik	**a (Å)**	**c (Å)**	**c/a (Å)**
CuAlGaSe	5,721	11,635	2,033
$CuAlSe_2$	5,784	11,616	2,008
$CuGaSe_2$	5,596	11,003	1,966

2.2. CAGS İnce Filmlerin Elde Edilme Yöntemleri

Silisyum ve üçlü/dörtlü/beşli kalkoprit ince filmlerinin üretilmesinde yaygın olarak buharlaştırma, çok aşamalı eş-buharlaştırma (multi-stage coevaporation) ve saçtırma (sputtering) yöntemleri kullanılmaktadır. Ancak, bu yöntemler yoğun enerji gerektiren yüksek sıcaklık ve vakum koşullarında üretim yapmaları sebebiyle üretim maliyetleri yüksektir ve sınırlandırılmıştır. Bundan dolayı, bu yöntemler hem çok zaman alıcı işlemlerdir hem de bu yöntemlerle kalkoprit ince filmlerinin stokiyometrisini metaller arasındaki fazların (intermetallic phases) oluşmasından ve ince film içinde selenyum miktarının ciddi şekilde değişmesinden dolayı kontrol etmek oldukça zordur. Şu anda, kalkoprit ince film tabanlı güneş gözelerinin yaygın bir şekilde ticarileşmesinin önündeki engellerden bir diğeri ise geniş yüzeyli aygıtların üzerinde kontrollü stokiyometriye ulaşılmasındaki güçlüktür. Kontrollü stokiyometriye ulaşılmasındaki bu güçlük, yüksek üretim maliyetlerine ve düşük güneş gözesi verimliliklerine yol açmaktadır. Tüm bu dezavantajlardan dolayı, alternatif dörtlü/beşli kalkoprit ince film büyütme yöntemleri üzerine çalışmalar yoğunlaşmıştır. Bu çalışmada kullanılacak olan sol-jel yöntemi, teknolojide oldukça önemli bir yer tutmaktadır ve diğer kaplama yöntemlerine göre birçok avantajının olması sebebiyle bu yerini korumaktadır. Genel anlamda bu avantajlarını şöyle sıralayabiliriz; saf ve homojen filmlerin düşük sıcaklıklarda hazırlanabilmesi ve enerji tasarrufu sağlanması, değişik geometrilere sahip cisimlerin bu metotla homojen olarak kaplanabilmesi, kirliliğe sebep olmaması başlıca avantajlarıdır. Kimyasallarla ilgili bir sorun yoksa sol-jel yöntemi tehlikesizdir ve malzemeler kolay bulunur. En büyük avantajı ise, kaplanan filmin mikro yapısının kolayca kontrol edilebilir olmasıdır. Bu yöntem ile gözenekli

yapı elde edilebildiği için düşük kırılma indisli filmler yapmakta mümkündür. Bunun yanı sıra çok katlı kaplama yapmak mümkündür ve yöntem, cismin geometrisi ile sınırlı değildir.

Bu tez çalışmasında üçlü/dörtlü kalkoprit ince filmler vakum ve yüksek sıcaklıklara gerek duyulmadan, daha ekonomik malzemelerle düşük bir maliyetle büyütülmesine izin veren sol-jel yöntemi kullanılacaktır. Literatürde mevcut sol-jel yöntemiyle üretilmiş kalkoprit yapıdaki ince film (CIS, CIGS, CZTS, v.b.) tabanlı güneş pili çalışmaları incelendiğinde verimlilik değerlerinin diğer birçok yönteme kıyasla oldukça iyi sonuçlar verdiği görülmektedir (Kunihiko, 2007). Bütün bu bilimsel çalışmalara ek olarak, son yıllarda kalkoprit yapıların elde edilmesinde kullanılan sol-jel yöntemine yönelik patent çalışmalarının olması, tez kapsamında kullanılacak sol-jel yönteminin üretilecek olan ince filmlerin güneş pili uygulaması için ümit verici bir yöntem olduğunun da bir göstergesidir. Ayrıca, kullanılacak yöntemin mevcut ince filmlerin büyütülmesinde i) kalkoprit ince film stokiyometrisinin kolay bir şekilde kontrol edilebilmesi, ii) kalkoprit ince film kristal yapısının kontrol edilebilmesi, ve iii) kalkoprit ince filmlerin çözücüler içerisinde kolay ve homojen bir şekilde dağılabilmesi gibi diğer önemli avantajları da mevcuttur. Bu kapsamda, literatürde sol-jel yöntemiyle CAGS ince filmlerin büyütülmesi ve karakterizasyonu ile ilgili bir çalışma olmaması, bu çalışmanın bilim ve teknolojiye yeni malzeme ve mevcut teknolojinin geliştirilmesi ve ilerlemesine yönelik olduğunu da göstermektedir. Aşağıda sol-jel yöntemiyle ilgili bilgiler verilmiş, avantaj ve dezavantajları detaylı olarak tartışılmıştır. Ayrıca, sol-jel yöntemi ile oluşan kalkoprit ince filmin kimyasal tepkime denklemi;

$$Cu_2Se + Ga_2Se_3 \longrightarrow 2CuGaSe_2 \quad (2.1)$$

$$Cu_2Se + Al_2Se_3 \longrightarrow 2CuAlSe_2 \quad (2.2)$$

Denklem 1 ve 2'nin birleşmesiyle ise CAGS yapısının,

$$Cu_2Se + (Ga_{1-x}Al_x)_2Se_3 \longrightarrow 2CuAl_xGa_{1-x}Se_2 \quad (2.3)$$

şeklinde gerçekleşmesi beklenmektedir.

2.3. Sol-Jel Yöntemi

Sol; katı bir malzemenin sıvı süspansiyon içindeki haline verilen isimdir. Katı maddeler, sıvı içinde dağılmış olarak dururlarsa bu sisteme "sol" denir. Moleküler arası Van der Walls ve elektriksel itme kuvvetlerinin etkisi yerçekimi kuvvetine göre daha fazla olduğu için solü meydana getiren malzemeler dibe çökmez. İşte bu molekül çözelti içinde genişleyerek büyük bir boyuta ulaşırsa bu maddeye "jel" denir. Katı yapının devamlılığı, jele elastik bir özellik kazandırır.

Son zamanlarda ileri teknoloji üretim tekniği olarak kabul edilen sol-jel yöntemi ince film kaplamalarında kullanılan yaygın bir kaplama tekniğidir. Bu yöntemin tarihteki kullanım örnekleri incelendiğinde, önceki nesillerin sezgisel yeteneklerini tanımaya fırsat verdiği gibi; köklerinin, yapısal, dekoratif ve artistik fonksiyonlara da dayandığı ve her ne kadar genel kullanım nesnelerinde uygulansa da, malzemelere, zamanın uygun diğer yöntemleriyle elde edilemeyecek özellikler kattığı bilgisini bize verir (Wood ve Dislich, 1995). Kullanışlı malzemeler elde etmek amacıyla kolloidlerin ilk kullanımı, bundan yaklaşık 17000 yıl önce Fransa'da Lascaux'de mağara boyalarında gözlemlenmiştir. Kullanılan pigmentler demir oksit, karbon ve kil esaslı olup, ince tozlara öğütülmüş, çökeltme ile sınıflandırılmış ve yüzey aktif dengeleyicisi (stabilizör) olarak doğal yağların kullanımı ile suda çözünmüştür. İlginç olan ise dekoratif amaçlı kullanılan bu teknolojinin, günümüzde, seramiklerin yapısal ve pratik uygulamalarda kullanılmasını sağlayan dekorasyon yöntemleri ile büyük yakınlık gösteriyor olmasıdır (Wood ve Dislich, 1995). Bir sonraki büyük gelişme, mineral halde olan öncü malzemelerin kimyasal olarak işlenmesine alternatif olarak, basit öğütme işlemine pişirme tekniklerinin ilavesi olmuştur. Yaklaşık 8000 yıl önce, harç ve tuğlanın ilk kullanımı görülmüştür (Wood ve Dislich, 1995).

Roma İmparatorluğu'nundan sonra bazı teknolojik birikimler kaybolmuştur ve bir sonraki önemli gelişme, büyük olasılıkla 1644 yılında Von Helmont'un su bardağını bulmasıyla olmuştur. Silikat malzemeleri (taş, kum, çakmaktaşı vb.) alkali içerisinde çözerek, asit ile işlemekle, ağırlıkça orijinal silika malzemeye eşit bir silikatlı çökelti elde etmeyi başarmıştır. 1840-1860 yılları arasında, porselen ve özel tuğla üretiminde kullanılan seramik öncü malzeme tozları için bağlayıcı olarak, cam yapımını geliştirmek için kum ile bir karışım, saf gözenekli taşı aşılamak ve sertleştirmek için bir yöntem ve "sentetik taş" üretmek için cam, kireç veya kireçtaşı ve kumun kullanıldığı patentli bir prosesin kullanılması gibi uygulamalarda sırlama solüsyonunun faydaları açıkça görülmüştür. Benzer bir gelişme olarak günümüzde hala kullanımda olan magnezyum

hekzaflor silikat çözeltilerinin ince kalsiyum ve magnezyum florür kristalleri içeren dirençli amorf silika tabakaların elde edilmesini sağlayan bir hidrolitik işlem ile işlenerek, mermer yüzeylerinin cilalanmasında kullanılması gösterilebilir (Brinker ve Scherer, 1990).

Ayrıca 19. yüzyılda birçok oksit malzeme, hidroksit jellerinden elde edilmiştir. Zirkonyanın, zirkonyum hidroksit jellerinin pişirilmesiyle elde edilmesinden sonra Berthier 1832'de, amonyak ile işlenmiş bakır ve zirkonyum tuzları karışımını pişirerek yeşil renkli bakır zirkonat elde etmiştir. Bu sırada, sol-jel yönteminin yapı taşı olacak iki önemli gelişme yaşanmıştır. Bunlardan bir tanesi, Becquerel, Faraday, Tyndall, Graham ve Schulze gibi bilim dünyasındaki dev isimlerin, kolloidlerin fiziksel özellikleri hakkında yoğun bir çalışmayı başlatmış olmaları, bir diğeri ise, 1846'da Ebelmen'in, silisyum tetraklorür ile alkol arasındaki reaksiyon ile ilk silisyum alkoksiti elde ederek, ürünü, atmosferdeki normal neme uzun süre maruz bırakarak jelleştirmesidir. 1884'de Grimaux, tetrametoksilanı hidroliz ederek silisik asit solü hazırlamış ve demir alkoksitlerden kolloidal demir oksit elde etmiştir. Ancak tüm bu bilimsel çalışmalara rağmen sol-jel malzeme alanında kayda değer bir gelişme uzun yıllar boyunca görülmemiştir (Brinker ve Scherer, 1990).

1923 ile 1930 yılları arasında yapılan çalışmalar kısmen kurutulmuş malzemelerin, metal tuzları ile aşılandırılması sonucu güçlendirilmiş katalizörler elde edilebileceğini göstermiştir. Bu yıllarda, sol-jel yöntemini içeren kuvvetlendirilmiş katalizörler ile ilgili pek çok patent alınmıştır (Wright ve Sommerdijk, 2001). Bu gelişme sol-jel yönteminin daha da çok benimsenmesini sağlamıştır. Hemen sonra, modern karakterizasyon yöntemlerinin gelişmesiyle, tüm bu bilgileri yorumlamak için teorik ilkeler oluşturulmuştur. Aslında tüm bu yeni yöntemler günümüzde uygulanabiliyor olmasına rağmen, konunun hala kuvvetli bir şekilde bu deneysel yaklaşımların etkisi altında olduğu söylenebilir. Bu sebeple konu hakkında geçmişte yapılan geniş çalışmalar hala önemlidir ve göz ardı edilmeyen bu çalışmalar, sadece yeni sebep/sonuç ilişkileri ışığında tekrar keşfedilmektedir (Wright ve Sommerdijk, 2001).

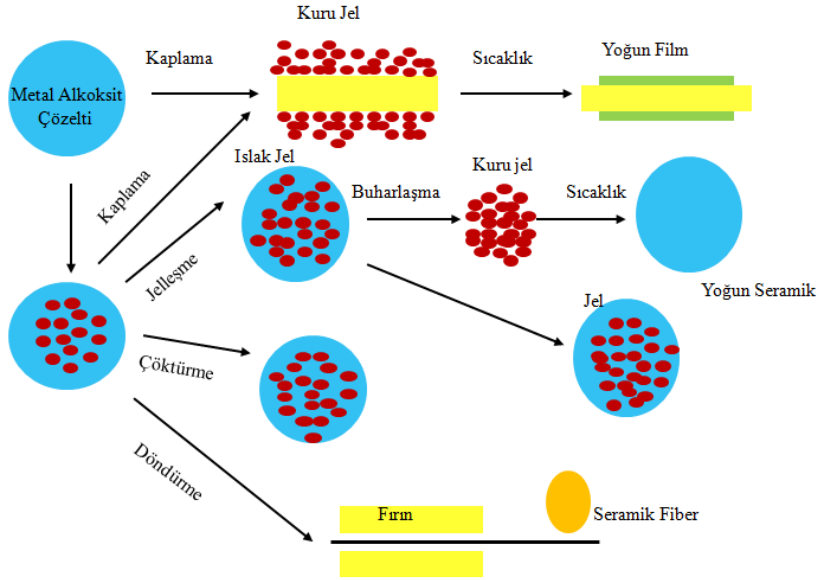
Bu zaman diliminde en dikkat çeken çalışma ise, silika jel kurutucuların, katalizörlerin ve soğurucu malzemelerin öncüsü olan W.A. Patrick'in homojen bir silika jeli kurutup daha sonra da 700 ^{o}C'ye kadar ısıl işlem uygulayarak gözenekli yapıda bir silika üretmesidir. 1923'te kısmen kurutulmuş malzemelerin, metal tuzları ile aşılandırılması sonucu güçlendirilmiş katalizörler elde edilebileceğini göstermiştir. 1930

yılında, sol-jel yöntemini içeren kuvvetlendirilmiş katalizörler ile ilgili pek çok patent almıştır (Wright ve Sommerdijk, 2001).

1943'de Jenaer Glas Werk'de sol-jel yöntemiyle oksit kaplamalar yapılmıştır ve oldukça başarılı sonuçlar elde etmiştir. 1970'lere gelindiğinde ise oda sıcaklığında cam üretimi başlanmasından dolayı bu metotla olan çalışmalar hız kazanmıştır (Evcin, 2005).

Bundan sonraki tarihlerde çoğunlukla sol-jel yöntemi teknolojinin alt yapısını oluşturan ince filmlerin üretiminde kullanılmaya başlanmıştır. Bu metot sayesinde günümüzde kullandığımız birçok cihaz ve aygıtların üretimi gerçekleşmiştir (Akın ve Sönmezoğlu**,** 2012; Sönmezoğlu ve ark., 2012; Wang ve ark., 2011).

Şekil 2.2'de sol-jel yöntemiyle ince film kaplamanın mekanizması verilmiştir.



Şekil 2.2. Sol-jel tekniği ile ince film kaplama yöntemi şematik gösterimi

2.3.1. Sol-jel yönteminin avantaj ve dezavantajları

Sol-jel yöntemi, diğer kaplama yöntemlerine göre birçok avantajının olması sebebiyle ince film kaplama teknolojisinde de oldukça önemli bir yer tutmaktadır. Bu avantajlar şöyle sıralanabilir;

- Saf ve homojen ince filmlerin vakum gerektirmayen ortamlarda ve düşük sıcaklıklarda hazırlanabilmesi,
- Çevre kirliliğine sebebiyet vermemesi,
- İnce filmlerin mikro yapısının kolayca kontrol edilebilir olması,
- İstenilen kalınlıkta ve çok katlı kaplamaların yapılabilmesi,
- Enerji tasarrufunun yüksek olması,

- Üretim maliyetinin düşük olmasıdır.

Sol-jel yönteminin dezavantajları ise;

- İşlem süresi uzundur,
- İşlem sırasında malzeme kaybı fazladır,
- Hammadde maliyeti yüksektir,
- Kullanılan malzeme sağlığa zararlı olabilir,
- Filmlerde karbon çökeltisi kalabilir.

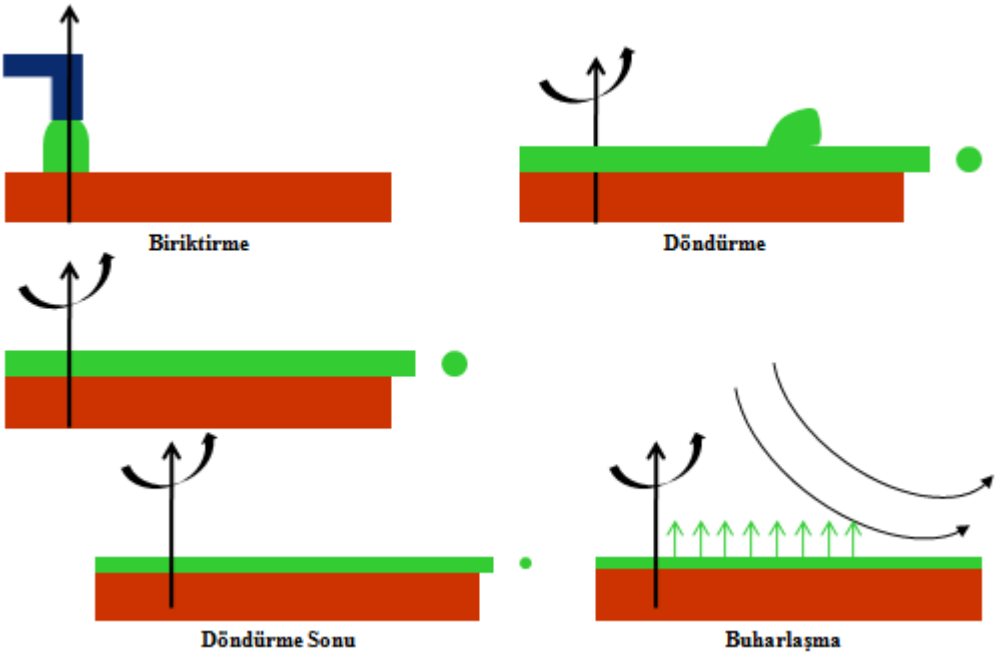
şeklinde sıralanabilir.

2.3.2. Sol-jel yöntemi ile film kaplama teknikleri

Sol-jel yöntemiyle ince film kaplamalarında yaygın olarak 3 farklı kaplama tekniği kullanılmaktadır. Bu teknikler aşağıdaki gibidir:

- Daldırma ile kaplama (dip coating)
- Püskürtme ile kaplama (spray pyrolsis)
- Döndürme ile kaplama (spin coating)

Bu tez çalışmasında döndürme ile kaplama tekniği kullanılmıştır. Döndürme ile kaplama tekniği sert bir tabaka veya az eğimli alttaşlar üzerine ince film üretmek için kullanılan bir işlemdir. Bu işlem için kullanılan alttaşlar daha küçük bir boyuta indirilir. Döndürme işlemi ile film kaplama 4 safhaya ayrılabilir. Bu safhalar: kaplama, döndürme, döndürmeyi sonlandırma ve buharlaştırma şeklindedir (Şekil 2.3). Kaplama safhasında, yüzey üzerine bir miktar sıvı dökülür. İkinci safha olan döndürmede ise, sıvı merkezcil kuvvet nedeni ile radyal bir şekilde taşıyıcı yüzeyin dışına doğru akar. Döndürme sonunda, fazla olan sıvı taşıyıcı yüzeyinden taşarak yüzeyi terk eder. Film kalınlığının azalması ile yüzeyden taşan sıvının miktarı azalır. Bu olayın nedeni filmin incelmesi ile akışkanlığa karşı olan direncin büyümesi olarak açıklanabilir. Aynı zamanda uçucu olmayan madde konsantrasyonundaki artış, akışkanlığa karşı direncin artmasına sebep olur. Buharlaşma safhası ise filmlerin incelmesindeki son ve en önemli safhadır.



Şekil 2.3. Döndürme ile kaplama yöntemi

Döndürerek kaplama tekniğinin bir avantajı, film oluşurken yüzeyde oluşmaya başlayan filmin düzgün bir şekilde dağılmasıdır. Bunun sonucu olarak film kalınlığı, yüzey boyunca homojen bir özellik gösterir. Sol'ün vizkositesi değişmedikçe film kalınlığı aynı kalır. Film kalınlığının düzgün olmasında iki ana kuvvet etkilidir. Bunlar; taşıyıcı üzerine damlatılan sıvının radyal bir şekilde dışa doğru akmasına neden olan merkezcil kuvvet ve ters yöne doğru olan sürtünme kuvvetidir. Döndürme safhasındaki merkezcil kuvvet, yer çekim kuvvetinin ihmal edilmesine sebep olur. Böylece filmin incelme aşamasında sadece merkezcil kuvvet vardır.

2.4. Optiksel Özellikler

2.4.1. Temel soğurma olayı

Bir yarıiletken malzemenin üzerine ışık düşürüldüğünde gelen ışığın enerjisine ve yarıiletkenin yasak enerji aralığına bağlı olarak foton soğurulabilir veya soğurulmadan geçebilir. Eğer gelen fotonun enerjisi yarıiletkenin yasak enerji aralığından küçükse $\left(h\upsilon < E_g\right)$ bu durumda foton soğurulmaz ve foton enerjisini yarıiletken atomlarına aktarır böylece yarıiletkenin ısınmasına neden olarak yok olur. Eğer gelen fotonun enerjisi yarıiletkenin yasak enerji aralığından büyükse $\left(h\upsilon > E_g\right)$ bu durumda foton bir valans elektronu ile etkileşir ve valans bandındaki elektron gelen fotonun enerjisini alarak iletim bandına geçiş yapar. Bu etkileşme sonunda iletim bandında bir elektron valans bandında bir boşluk, yani bir elektron-boşluk çifti meydana

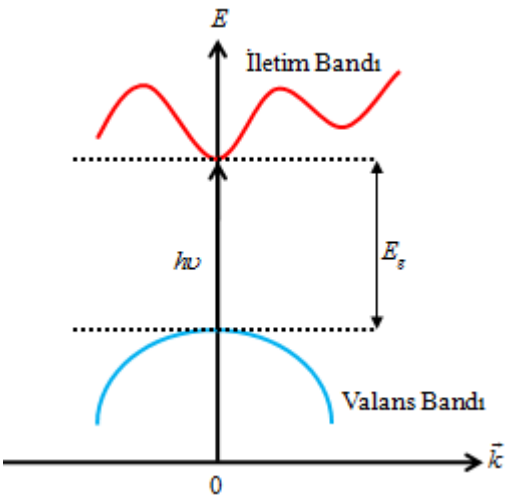
gelir. Bu da fazladan taşıyıcıların oluşumuna neden olmaktadır. Bandlar arası geçişlerin $h\upsilon > E_g$ durumunda gerçekleşmesi, soğurmanın bir eşik davranışı gösterdiği anlamına gelmektedir. Yarıiletken materyaller bu eşik değerden küçük dalga boylarında kuvvetli bir soğurucu, büyük dalga boylarında hemen hemen geçirgen özellik gösterir. Bu iki bölgeyi ayıran sınır temel soğurma sınırı olarak adlandırılır.

Yarıiletken materyallerde temel soğurma sınırında direkt (doğrudan) ve indirekt (dolaylı) geçiş olmak üzere iki geçiş meydana gelir. İki durumda da geçişte kullanılan yollar farklı olmakla birlikte elektronlar valans bandından iletim bandına geçerler.

2.4.1.1. Direkt band geçişi

Bir yarıiletken, birinci Brillouin bölgesinde bulunan elektronunun enerjisinin (E), dalga vektörü $(\vec{k})$ ile değişimi ile tanımlanır. Yarıiletkenlerde, iletim bandı kenarının minimumu ile valans bandının maksimumu birinci Brillouin bölgesinin merkezindeki enerji-momentum uzayında oluşuyorsa, böyle yarıiletkenlere "direkt band aralıklı yarıiletkenler" denir.

Şekil 2.4'de direkt band yapılı yarıiletkenlerin optik soğurma diyagramı gösterilmiştir. Bir valans elektronunun, enerjisi yasak enerji aralığının değerine eşit veya daha büyük olan bir fotonu $(h\upsilon \geq E_g)$ soğurması durumunda iletim bandına geçtiği direkt band yapılı yarıiletkenlerde, soğurulan fotonun dalga vektörünün küçük olmasından dolayı elektronlar dalga vektörlerini değiştirmezler ve momentum korunur. ZnS, GaAs, CdS, CdSe ve InSb gibi yarıiletken malzemeler direkt band yapısına sahiptirler (Nag, 1980).

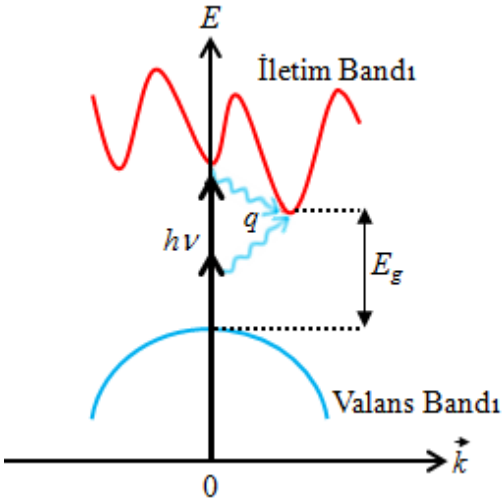


Şekil 2.4. Bir yarıiletkende direkt band geçişi (Nag, 1980)

2.4.1.2. İndirekt band geçişi

Bu tip yarıiletkenlerde iletim bandı minimumu direkt band aralıklı yarıiletkenlerde olduğu gibi valans bandı maksimumu ile aynı k değerinde değildir. Şekil 2.5'da indirekt band yapılı yarıiletkenlerin optik soğurma diyagramı gösterilmiştir. Elektronun valans bandının maksimumundan, iletim bandının minimumuna geçiş yapması için enerjisi ile birlikte momentumunu da değiştirmesi gerekmektedir. Foton momentumunun küçük olmasından dolayı dolaylı band geçişlerinde fotona bir de fonon eşlik eder. Böylece foton enerji sağlarken, fonon da momentum korunumunu sağlar. Si, Ge gibi yarıiletken malzemeler indirekt band yapısına sahiptirler (Pankove, 1971; Nag, 1980).

Bir yarıiletkenin direkt veya indirekt band aralığına sahip olması optik özellikleri üzerinde etkilidir. Bu optik özellikler de yarıiletkenin optoelektronik uygulamalar için kullanılıp kullanılmayacağının bir ölçüsüdür.



Şekil 2.5. Bir yarıiletkende indirekt band geçişi (Nag, 1980)

2.4.2. Soğurma katsayısının hesaplanması

Tek renkli ışık demetinin soğurucu özelliğe sahip örnek üzerine düşürüldüğünü kabul edersek gelen ışığın bir kısmının ilk yüzeyden geçtiği diğer bir kısmında soğrulduğunu biliyoruz. Böylece gelen ışığın şiddeti I_0 ve ortamdan geçen ışığın şiddeti I_T olmak üzere iki değere sahip oluruz. Örneğin çok ince olduğunu düşünürsek ışık Δx kalınlıktaki bölgeden geçtikten sonra gelen ışığın şiddeti $-\Delta I$ kadar azalır, azalma ilk şiddet ve Δx'e bağlıdır.

$$-\Delta I = I_T - I_0 = I_0 \alpha \Delta x \tag{2.4}$$

eşitliği geçerli olur. Burada α soğurma katsayısıdır. Soğurucu ortamın ve ışığın dalgaboyunun karakteristiğini gösterir. Işığın şimdi iki ya da daha fazla ince Δx kalınlığındaki tabakalardan geçtiğini düşünelim (Şekil 2.6). Soğurma katsayısı, verilen materyalin karakteristiğini gösterecek ve gelen ışın şiddetinden bağımsız olacaktır. Böylece Δx kalınlığındaki plakanın arkasına yerleştirilen ikinci plaka ile ilk plakadan geçen ışığın şiddeti biraz daha az azalacaktır. Fakat buraya gelen ışık şiddeti birinciye gelenden az olacağından daha az kayıp olacaktır. Fakat mutlak kayıp az olsa da her iki tabakadan olan ışık kaybı oranı eşit olacaktır. Bu N tabaka olsa da geçerli olur. Bu durumda aşağıdaki bağıntılar elde edilecektir:

$$\Delta I = -I_0 \alpha \Delta x \tag{2.5}$$

$$\alpha = -\frac{\Delta I}{I_0 \Delta x} \tag{2.6}$$

Burada α soğurucu materyalin her birim kalınlıktan kaynaklanan azalma oranını veya soğuruculuğunu göstermektedir. Katmanları dx gibi çok küçük kalınlıklara indirgersek, ışık her katmanı geçerken soğurulan ilk ışık şiddeti oranının kesri olan $\frac{dI}{I_0}$ oranı böylece;

$$\frac{dI}{I_0} = -\alpha\, dx \tag{2.7}$$

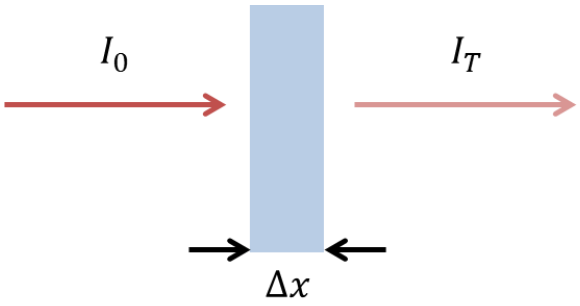
şekline gelecektir. Toplam x kalınlığından geçen ışık şiddetindeki azalmayı bulmak için bu ifade, $x=0$'da I_0 ve $x=x$'de I_T olmak üzere düzenlenirse;

$$\int_0^x \frac{dI}{I_0} = -\alpha \int_0^x dx \tag{2.8}$$

$$\ln\left(\frac{I_T}{I_0}\right) = -\alpha x \tag{2.9}$$

$$I_T = I_0 e^{-\alpha x} \tag{2.10}$$

denklemleri elde edilir. Elde edilen bu denklem üssel soğurma yasasıdır ve Lambert tarafından geliştirilmiştir.



Şekil 2.6. İnce bir tabakadaki soğurma olayı

Buradan gördüğümüz gibi soğurma için Beer-Lambert yasası:

$$\alpha = \frac{I}{I(\lambda)} \frac{dI(\lambda)}{dx} \tag{2.11}$$

şeklinde yazılabilir. Burada $I(\lambda)$ ışık şiddetini, x ortam içinde gidilen yolu ve α ise soğurma katsayısını göstermektedir. Yansıma R;

$$R = \frac{(n_2 - n_1)^2 + k^2}{(n_2 + n_1)^2 + k^2} \tag{2.12}$$

şeklinde verilebilir. n ve k kırılma indisinin gerçel ve sanal kısımlarıdır. Görünür bölgede k, n'den çok küçük olduğundan;

$$R = \frac{(n_2 - n_1)^2}{(n_2 + n_1)^2} \tag{2.13}$$

şekline indirgenir.

Girişim ihmal edildiği zaman d kalınlığındaki bir ince filme I_0 şiddetinde tek renkli ışık düşürülürse film içine giren ışık miktarı I;

$$I = (1 - R) I_0 \tag{2.14}$$

şeklinde yazılabilir. İkinci bölgeye ulaşan ışık şiddeti ise;

$$I = I_0 (1 - R) e^{-\alpha d} \tag{2.15}$$

şeklindedir. Filmden geçen ışık miktarı;

$$I = I_0 (1 - R)^2 e^{-\alpha d} \tag{2.16}$$

olur. Bu şekilde iç yansımalar devam ettirilirse yansıyan ışık miktarının her yansımada bir;

$$I = R^{2n}\left(1-R\right)^2 I_0\, e^{-(2n+1)\alpha d} \tag{2.17}$$

terimi kadar arttığı görülür. Bu artış göz önüne alındığında filmin toplam ışık geçirgenliğinin;

$$I = \left(1-R\right)^2 I_0\, e^{-\alpha d}\left(\sum_r R^{2n}\, e^{-2n\alpha d}\right) \tag{2.18}$$

olduğu görülür. Bu geometrik bir seridir. Böylece toplam geçirgenlik örnek tarafından yansıtılan ışık şiddetinin örnek üzerine gelen ışık şiddetine oranı şeklinde tanımlanır.

$$T = \frac{I}{I_0} \tag{2.19}$$

Bu iç yansımalar şekilde gösterildiği gibi devam ettirilirse toplam geçirgenlik;

$$T = \frac{\left(1-R\right)^2 e^{-\alpha d}}{1-R^2\, e^{-2\alpha d}} \tag{2.20}$$

şekline indirgenir. Bu son denklemde çok soğurucu bölge için $d >> 0$ yaklaşımı yapıldığında;

$$T = \left(1-R\right)^2 e^{-\alpha d} \tag{2.21}$$

Geçirgenlik, daha sade bir hal alır. Burada eğer R ve d bilinirse, eşitlik α için çözülebilir.

$$A = \log_{10}\left(\frac{1}{T}\right) \Rightarrow A = -\log_{10} T \tag{2.22}$$

(2.21) denkleminin logaritması alınır ve düzenlenirse,

$$2.3\, \log_{10} T = \ln\left[\left(1-R\right)^2 e^{-\alpha d}\right] \tag{2.23}$$

(2.23) denkleminin sol tarafındaki 2.3 katsayısı logaritmik artışın yanında ihmal edilir ve denklem yeniden düzenlenirse,

$$-A = \ln\left(1-R\right)^2 - \alpha d \tag{2.24}$$

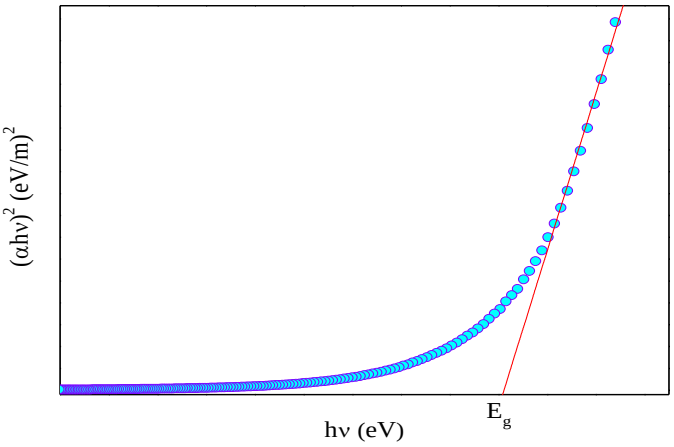
$$\alpha = \frac{1}{d}\left[A + \ln\left(1-R\right)^2\right] \tag{2.25}$$

elde edilir. Geçirgenliği çok yüksek olan ince filmlerin soğurma katsayısı, denklemdeki R yansıma değerini içeren kısmı ihmal ederek hesaplanmaktadır. Kısaca α soğurma katsayısı aşağıdaki gibi elde edilir.

$$\alpha = \frac{1}{d}\left[\ln\left(\frac{1}{T}\right)\right] \tag{2.26}$$

2.4.3. Yasak enerji band aralığının belirlenmesi

Bir yarıiletkenin en önemli karakteristiklerinden birisi bilindiği gibi yasak enerji band aralığı, başka bir deyişle, $k = 0$'da valans bandı maksimumu ile iletim bandı minimumu arasındaki enerji aralığıdır. Yarıiletkenlerin band aralıklarını belirlemek için en çok kullanılan metot ise optik soğurma yöntemidir (Pankove, 1971). Optik soğurma yöntemi, yarıiletkenlerin yasak enerji band aralıklarının belirlenmesinin yanı sıra band yapılarının belirlenmesinde de yaygın olarak kullanılmaktadır. Soğurma yöntemiyle materyalin yasak enerji band aralığını belirlemek için $(\alpha hv)^{1/n} - hv$ değişimi grafiği çizilir (Şekil 2.7). Değişimin lineer olduğu kısmanı karşı gelen doğrunun hv eksenini $(\alpha hv)^{1/n} = 0$ da kestiği noktanın enerji değeri o materyalin yasak enerji band aralığını verir (Tauc, 1970). Burada, n = 2, 3 ise materyal direkt band aralığına ya da n = 1/2, 3/2 ise indirekt band aralığına sahip olacaktır.



Şekil 2.7. Bir yarıiletkende soğurma katsayısının fotonun enerjisine göre değişiminden, yasak enerji aralığının belirlenmesi

2.4.4. Eğrilik (bükülme) katsayısının belirlenmesi

Yasak enerji aralığı E_g, bileşik veya alaşımların optiksel davranışlarında rol oynayan önemli bir parametredir. Oluşturulan yapılarda malzemenin kullanım alanlarını belirlemede önemli yere sahiptir. Enerji değerleri kullanılarak farklı birçok parametre hakkında bilgi alabiliriz. Bunlardan birisi de eğrilik (bükülme) katsayısıdır. Bu katsayı oluşturulan bileşikler içerisindeki farklı konsantrasyonlardaki oranlar için karşılık geldiği enerji aralığına bağlı olarak değişmektedir. Eksen üzerinde bu konsantrasyonlara denk gelen enerji aralığı belirlenir. Daha sonra bükülme katsayısı hesaplanırken enerji aralığına karşı kullanılan oranın grafiği çizdirilir.

Oluşturulan bileşik veya kalkoprit yapılar için herhangi bir *x* oranında elde edilen bükülme katsayısı yine o oran için, o yapıyı oluşturan diğer bileşenlerin belirli değerleri yardımıyla denklem 2.27'deki formüllerle hesaplanabilir.

$$E_g(x) = x.E_g.A + (1-x).E_g.B - x.(1-x).b \qquad (2.27)$$

şeklinde ifade edilir. Burada "x" konsantrasyon miktarını, $E_g.A$ oluşan A yapısının enerji aralığını, $E_g.B$, oluşan B yapısının enerji aralığını ve "b" ise bükülme parametresini gösterir.

Yarıiletken alaşımlardaki optik bükülme parametresi alaşımı oluşturan bileşimlerin hacim deformasyon potansiyelleri arasındaki farktan kaynaklanır. Bu parametre alaşım halimdeki yarıiletkenlerin yasak enerji band aralığının belirlenmesinde oldukça önemlidir.

2.5. X-Işınları Kırınım Yöntemi (XRD)

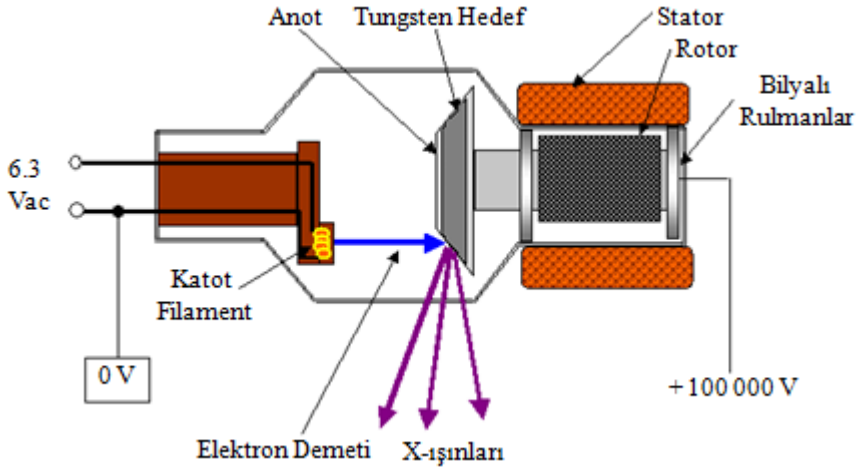
2.5.1. X-ışınlarının özellikleri

Bir yapıyı oluşturan atomlar, moleküller veya iyonlar periyodik olarak düzenlenmişse bu yapı kristal olarak adlandırılır. Kristal katıların yapısı hakkındaki bilgiler, numunenin dış görünüşünün makroskobik veya mikroskobik olarak incelenmesinden elde edilir. 1895 yılında Wilhelm Röntgen, metal levhaları yüksek enerjili katot ışınları ile bombardımana tutmuş ve bir ışımanın ortaya çıktığını keşfetmiştir (Yalçın, 2003). Bu nedenle bu ışımaya Röntgen ışınları ismi verilmiştir fakat genel olarak X-ışını ismi daha yaygın olarak kullanılmaktadır (Külcü, 2006).

Kristal yapının varlığı ve kristal yapı içersindeki atomların dizilişleri, X-ışını kırınım spektrumlarını kullanılarak, ilk defa 1912 yılında Max von Laue tarafından incelenmiştir. X-ışınlarının dalgaboyları atomik boyutla kıyaslanabilecek kadar küçüktür. Dalgaboyu X-ışının dalgaboyu kadar küçük olan nötronlar veya elektronlar kullanılarak kristalin yapısı hakkında bilgi elde edilebilir. Fakat en fazla kullanılan metot X-ışını kırınım spektrumlarıdır (Snyder, 1992).

X-ışınları, ışıkla tamamen aynı fakat tabiatta çok daha kısa dalgaboylu elektromagnetik radyasyonlardır. Difraksiyonda kullanılan X-ışınlarının dalgaboyu 0,5-2,5 Å arasındadır. Oysaki görünen ışığın dalgaboyu 6000 Å mertebesindedir (Cullity, 1956). X-ışınları, yüksek hızdaki elektronların bir metal hedefe çarpması sonucu oluşur.

X-ışınlarını elde etmek için X-ışını tüpü kullanılmaktadır. Şekil 2.8'de X-ışın demetini elde etmek için deneysel düzenek görülmektedir (Cullity, 1966).



Şekil 2.8. X-ışını tüpü (Cullity, 1966).

2.5.2. X-ışınları kullanım alanları

X-ışınları Röntgen tarafından keşfedilmesinden bugüne, çok kısa dalgaboyları ve yüksek enerjileri ile günlük hayat içinde çok önemli ve yaygın kullanım alanları bulmuştur. Bunlardan en önemlilerini şöyle sıralayabiliriz:

(i) X-ışınları, tıpta teşhis ve tedavi aracı olarak büyük öneme sahiptir. Radyoskopi ve radyografi için genellikle 500 - 200 kV luk hızlandırıcı gerilimlerle çalışan X-ışınları tüpünden elde edilen kısa dalga boylu sert ışınlardan yararlanılır. Günümüzde, çeşitli tanecik hızlandırıcıları yardımı ile hızlandırılan çok yüksek enerjili elektronların frenlenmeleri sonucu, giderek çok daha kısa dalga boylu (yüksek frekanslı), dolayısıyla sert X-ışınlarının elde edilmeleri mümkün olmakta ve bunlar kanser tedavisinde ve bazı operasyonlarda kullanılmaktadır.

(ii) X-ışınları; maddenin yapısı, örneğin kristal düzeni, karmaşık organik maddelerin molekül yapılarının aydınlatılmasında, günümüzde sık başvurulan bir araştırma aracıdır.

(iii) Teknikte malzeme kontrolünde, sözgelimi ele alınan bir örneğin içinde yabancı bir madde, hava boşluğu ya da bir yapım hatası bulunup bulunmadığını anlamak için, X-ışınları radyografisinden yararlanılır.

(iv) Kimyada bir örnek içinde bulunan eser miktardaki yabancı maddenin analizi, fizikte yeni elementlerin keşfedilmesi ve özelliklerinin incelenmesinde, araştırma aracı olarak X-ışınlarının önemi büyüktür.

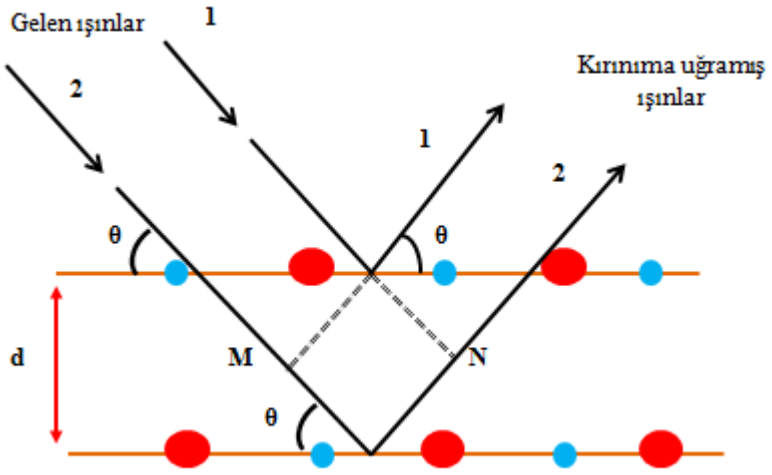
Nadir toprak elementleri ve uran ötesi elementlerin özellikleri bu yolla saptanabilmektedir.

(v) Günümüzde nükleer görüntüleme tıpta ve endüstride çok geniş bir kullanım alanına sahiptir. Endüstrideki kullanım alanları tıp alanındaki kadar geniş ve çeşitli olmasa da özellikle reaktör çalışmalarında ve tahribatsız muayene olarak bilinen cisimlerin içsel kesit görüntülerinin oluşturulmasında kullanılmaktadır.

2.5.3. Bragg yasası

X-ışınları kırınımında kristallerin kullanımı W.L. Bragg ve babası W.H. Bragg tarafından geliştirilmiştir. Bu nedenle bu yasa, Bragg kırınımı veya Bragg yansıması olarak da adlandırılır. Bu teknik, tarihsel olarak X-ışınlarının tanımlanmasında önemli olduğu kadar, günümüzde de kristal yapıların incelenmesinde de önemli bir yer tutmaktadır. Bragg kırınımını anlamak için bir kristali, düzenli aralıklarla sıralanmış özdeş ve birbirine paralel düzlemler olarak düşünebiliriz.

Bu yasaya göre, monokromatik X-ışınları kristalin paralel düzlemlerine θ açısı yaparak gelsin ve atomların paralel düzlemleri arasındaki uzaklıkta d olsun. Kristale giren X-ışınlarının kırılmadığı kabul edilirse, X-ışınları atomların oluşturduğu düzlemlerden θ açısı yaparak yansıyacaktır (Şekil 2.9).



Şekil 2.9. X-ışını kırımında gelen ve kırınıma uğramış ışınlar

1 ve 2 nolu ışınlar arasındaki yol farkı, dalgaboylarının tam katlarına eşit olmalıdır. O halde yol farkı;

$$Yol\ Farkı = |ML| + |LN| = d\sin\theta + d\sin\theta \tag{2.28}$$

ile verilir. Buradan,

$$n\lambda = 2d\sin\theta \qquad (n=1,2,3,\ldots) \qquad (2.29)$$

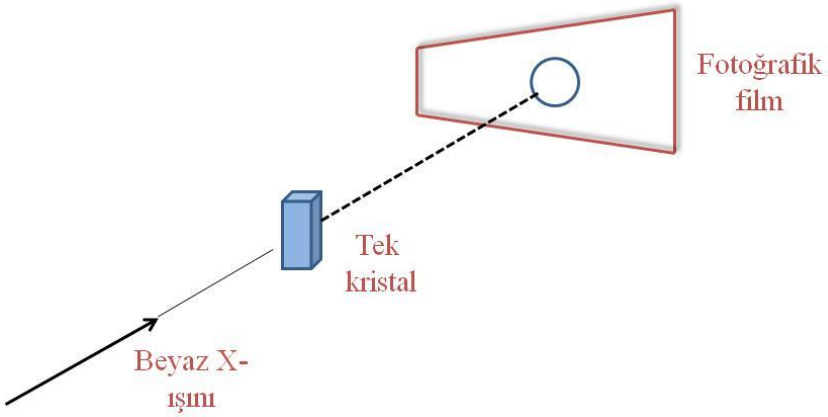
Burada; d , kristal düzlemleri arası mesafe; n' = 1,2,3... değerlerini alabilen bir tam sayı; λ , ışının dalgaboyudur. X-ışınları kristalografisinde genellikle n' =l alınır. Bu eşitlik Bragg yasası olarak bilinir.

2.5.4. X-ışını kırınım teknikleri

Bragg yasası, kırınımın olabilmesi için λ ve θ'nın uyumlu olmasını gerektirmektedir. λ ve θ'nın değişme durumuna göre üç temel kırınım yöntemi vardır. Bunlar; dalgaboyunun değişken, kristal düzlemleri üzerine düşen ışınların düzlemlerle yaptıkları açı sabit olduğu durum olan Laue yöntemi, dalgaboyu sabit, yapılan açı değişken olduğu duruma ise Döner kristal yöntemi ve Toz kırınımı yöntemi olarak adlandırılır.

2.5.4.1. Laue yöntemi

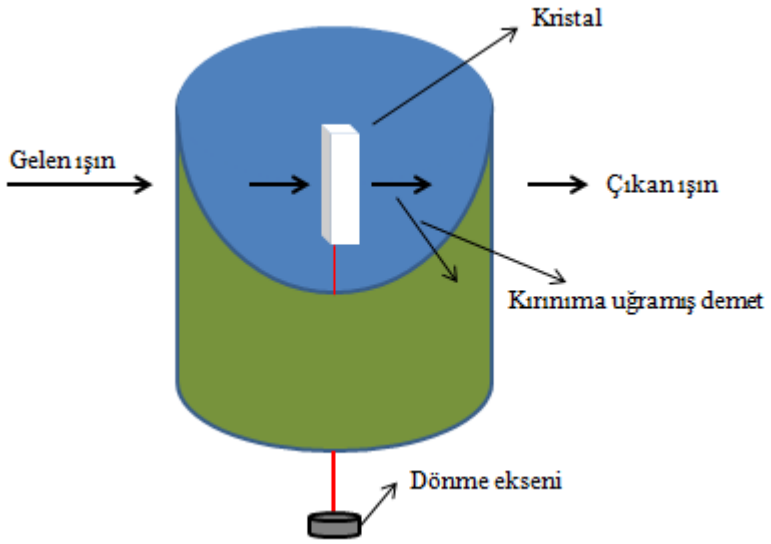
Kullanılan ilk kırınım yöntemi olan Laue yönteminde beyaz X-ışını tek kristal üzerine dik olarak düşürülür. Kristal düzlemlerinin her bir seti için bazı dalgaboylarında Bragg yasası sağlanır ve kristal içindeki her düzlem takımı için Bragg açısı sabittir. Bu nokta deseninin simetrisi, gelen demet doğrultusunda bakıldığında kristalin simetrisini gösterir. Bu yöntemde, 0,2 Å'dan 2 Å'a kadar kadar değişen dalgaboylu X-ışınları ve yaklaşık 1 mm boyutlarında tek kristal numune kullanılır. Ayrıca kristalin simetrisinin belirlenmesi Laue yönteminin başlıca kullanış amaçlarından biridir (Şekil.2.10).



Şekil.2.10. Laue yöntemi için deneysel düzenek

2.5.4.2. Döner kristal yöntemi

Tek kristal, tek renkli X-ışını veya nötron demetinin yolu üzerine, sabit bir eksen etrafında kolayca dönebilecek şekilde yerleştirilir. Kristal seçilen bir eksen etrafında döndürülür ve silindirik bir film kristalin etrafına konur. Kristalin ekseni ile film ekseni çakışmaktadır. Kristal döndürülürken Bragg yasasını gerçekleyen açılarda kırınım meydana gelecek ve fotoğraf filmi üzerinde düzenli lekeler oluşacaktır.



Şekil 2.11. Döner kristal yöntemi için deneysel düzenek (Atalay, 1995)

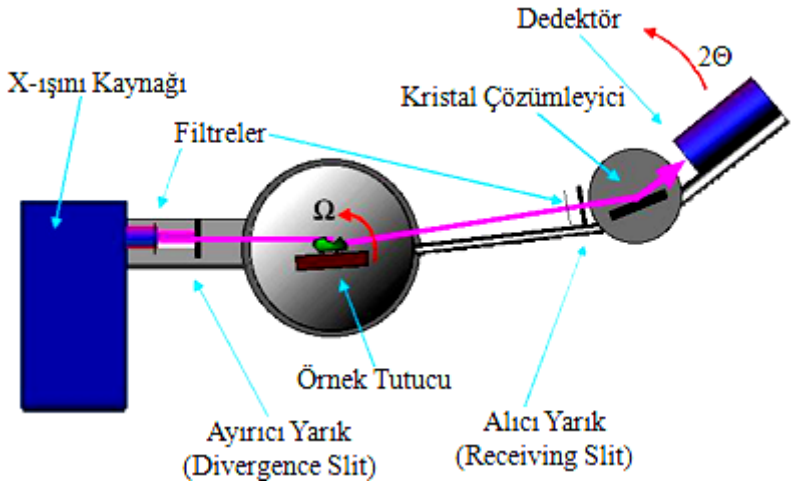
Değişik kristal yönelimleri için, açılar ve şiddetler kırınım deseninden çıkarılarak birim hücredeki atomların yerleri ile birim hücrenin şekli ve büyüklüğü tayin edilir (Dikici, 1993). Bu yöntemin en büyük dezavantajı, kristal yapıya ait eksenlerden birisinin bilinmesi gerekmektedir (Şekil 2.11).

2.5.4.3. Toz yöntemi

Bu yöntemde ise analiz edilecek olan kristaller ince toz haline getirilir ve merkezinden geçen bir eksen etrafında kolayca dönebilen silindirik bir cam tüpün içine konulur. Bu tüpün dönme eksenine dik olarak gelecek şekilde yeteri kadar ince bir demet şeklinde olmalıdır.

Çok sayıda küçük kristal taneleri tüpte rastgele yöneldiğinden, her zaman Bragg yasasını sağlayacak şekilde yönelmiş yeterli sayıda kristal tanesi bulunur. Bundan dolayı kırınıma uğramış ışın saçılır. λ ve θ'nın her ikisi birden ölçülebildiğinden, düzlemler arası d uzaklığı hesaplanır. Tüpün içindeki örnek, tüple beraber döndürülürse, her yeni durum için, başka kristal taneleri kırınım konumuna geçer.

Böylece, aynı dalgaboylu ışın için, farklı her düzlem uzaklığına karşı gelen bir kırınım oluşur. Kristal yapının türü önceden bilinirse, örgü sabiti büyük bir duyarlılıkla tayin edilir (Şekil 2.12) (Durlu, 1992).



Şekil 2.12. Toz kırınım yöntemi

Pek çok katı malzemenin mikroyapıları, birçok taneden meydana gelir. Tane sınırları, aynı kristal yapı içinde fakat değişik doğrultulardaki kristal bölgeleri birbirinden ayıran ve atomların düzgün yerleşmediği yüzeysel kusurlardır. Tane boyutunun küçülmesi tane sayısının ve tane sınırlarının artmasına sebep olur. Bu durumda, herhangi bir çizgisel kusur, bir tane sınırı ile karşılaşmadan önce kısa bir mesafe hareket eder. Böylece malzemenin sertliği ve dayanımı artar. Kristal tanelerinden birinin boyutu 10^{-5} cm'den daha küçük olursa, genellikle tanecik ifadesi kullanılır. Polikristal filmlerin ortalama kristal boyutu Scherrer formülü kullanılarak x-ışını kırınım desenlerindeki yarı pik genişliklerinden hesaplanabilir (Cullity, 1978).

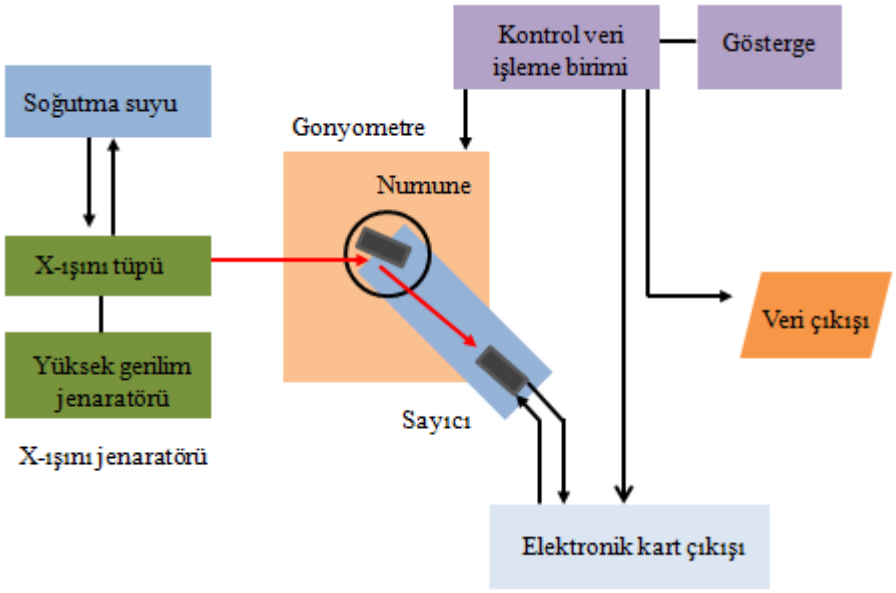
$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \tag{2.30}$$

burada D, tanecik boyutu; K, Scherrer sabiti (0,9); λ, kullanılan x-ışınlarının dalgaboyu; β, pikin yarı maksimumdaki genişliğinin (FWHM, Full Widht Half Maximum) radyan cinsinden değeri ve θ ise değerlendirilen pikin Bragg yansıma açısıdır. Tez numuneleri için yarı pik genişlikleri Gauss fonksiyonu yardımıyla hesaplanmıştır. Elde edilen FWHM değerlerinin Al/Al+Ga konsantrasyonuna bağlı olarak değiştiği gözlenmiştir.

2.5.5. XRD sisteminin çalışma prensibi

X-ışını difraktometresinin çalışma prensibi kristaldeki örgü parametreleri ile aynı mertebede dalgaboyuna sahip X-ışını dalgalarının kristal ile kırınıma uğraması olayına dayanır. X-ışını jeneratöründe bakır hedeften yayılan karakteristik X-ışınlarından genellikle Kα1 kullanılır. Dalgaboyu 1,544 ^{o}A dur. Sistemde Z-ışını tüpünü takiben uygulamaya yönelik olarak farklılaşan X-ışını optiği kullanılır. Bu optik monokromatörler ve slitlerden oluşur. Kırınıma uğrayan X-ışını demetini algılayan tarafta ise bir sayıcı dedektör bulunur. Ayrıca çeşitli zayıflatıcılarda (aluminyum, bakır) detektör tarafında konumlandırılabilir. Ölçülecek numune ise gonyometre üzerindeki tutucu tabla üzerindedir.

Örnekten kırınıma uğrayarak saçılan X-ışınları dedektörü ile algılanır. Bu bir tür foto-çoğaltıcıdır. Şekil 2.13'de XRD cihazının temel bileşenleri ve çalışma mekanizmaları gösterilmiştir.



Şekil 2.13. XRD sistemi temel bileşenleri ve çalışma mekanizması

2.6. X-Işınları Fluoresans Spektroskopisi (XRF)

Alet yaparak varolan insanlık, metallerin kullanımı ile de günümüzdeki uygarlıkları oluşturulmuştur. Tarihin başlangıcı ile ortaya çıkan, sırası ile bakır, kalay, altına, daha sonra demire şekil vererek binlerce alaşımın kullanıldığı günümüze gelinmiştir. Metal hayatımızın bir parçası olmuş bir başka deyişle metalsiz bir yaşam düşünülemez olmuştur. Metal günümüzde başlı başına bir meta olarak değer kazanmış, borsaları dahi oluşmuştur. Farklı alaşımların farklı özellikleri, kullanım alanlarına uygun olarak seçilmesini ve kontrol edilmesini gerektirmiştir.

Alaşımların ortaya çıkması ile birlikte, alaşımları oluşturan elementlerin analizi gerek üretimde, gerekse de üretim sonrasında zorunlu hale gelmiştir. Teknolojinin her alanında kendine yer bulan metaller ve alaşımlarının yanlış kullanımı bazen çok ciddi problemlere yol açabilmektedir. Bu anlamda doğru malzeme kullanımı amacıyla metal ve makine sektörünün analiz cihazları konusundaki beklentileri aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- Tahribatsız veya minimum numune hazırlama,
- Hafif, elde taşınabilir olmalı
- Hassas ve doğru ölçüm yapmalı
- Sık, sık kalibrasyon gerektirmemeli
- Ekonomik olmalı

Metal analizinde kullanılan bir çok tekniğin yanı sıra XRF (X-Ray Fluoresans) tekniği de malzeme sektöründeki gelişmelerle birlikte kullanımı yaygınlaşan bir tekniktir. Bilindiği gibi Alman fizikçi W. Roentgen tarafından 1895'te tesadüfen keşfedilen ve bilinmez anlamında X-ışını olarak nitelenen ışınlar gerçekte görünen ışığın da içinde yer aldığı elektromanyetik dalga spektrumunun bir parçasıdır. Gözle görülemeyen, cisimlerin içinden geçebilen bu ışınlar ancak özel filmler veya detektörlerle tespit edilebilir. Bilindiği gibi cisimler atomlardan oluşur. Atomun yapısını Bohr modeline göre incelersek ortada proton ve nötronlardan oluşan çekirdeğin, etrafında da elektronların olduğunu görürüz. Bu elektronlar K, L, M, N gibi farklı enerji seviyelerine sahip yörüngelerde dolanırlar. Herhangi bir X-ray kaynağından bu bir X-ray tüpü veya radyoaktif kaynak olabilir salınan X-ışınları malzemedeki elektronlara çarparak onları yerlerinden uzaklaştırırlar. Bu çarpışma sonunda boşalan yere bir üst veya daha üstteki yörüngelerden elektronlar doldurur. Bu doldurma esnasında da atoma

özgü enerji seviyesine sahip ikincil bir X-ışını salınır. Bu olaya X-Ray Fluoresans kısaca XRF adı verilir.

X-ışınları fluoresans spektroskopisinde genellikle katı numunelerle çalışılır. Ancak çözeltilerin analizi de uygun düzenekler kullanılarak yapılabilir. Katı numuneler ya çelik analizinde olduğu gibi bir yüzeyi düzeltilerek numune doğrudan ışınlanır veya önce toz edilen baskı ile tablet yapılıp ışınlanır.

Numune hazırlanmasında dikkat edilecek en önemli nokta homojenliğin sağlanmasıdır. Eğer numune çok ince toz halinde ise veya çok küçük tane büyüklüğüne kadar ufalanabiliyorsa, toz numune gerekli maddeler de eklenip karıştırıldıktan sonra selüloz veya borik asit gibi bir taşıyıcı üzerine basılarak tablet haline getirilir. Eğer numunenin homojenliği bu yolla sağlanamıyorsa, numune önce eritiş veya çözme işlemine sokulur. 1 gr numune 10 gr matriks ile karıştırılıp 1100 °C de 10-15 dk Pt-Au krozede eritiş yapılır. Eritiş yönteminde öğütülmüş numuneye uygun bir madde ($Li_2B_4O_2$, Li_2CO_3 gibi) eklenerek yüksek sıcaklıkta Pt-Au potalarda eritilen numune kaplılara dökülerek soğumaya bırakılır. Uçucu elementler içeren numunelerde olduğu gibi eritiş yöntemi uygulanamıyorsa, 2,5 gr numune +0.75 gr selüloz ile bilyeli değirmende 30 dk öğütülür. Karışım 40 ton basınçla tablet yapılarak analizi yapılır. Uygun yöntemle hazırlanan numuneler düzenekteki numune hücrelerine konarak ışınlanır. Eğer numunenin nitel analizi yapılacaksa, numunenin X-ışınları spektrumu alınır.

X-Işınları fluoresans spektroskopisinde matris etkisi denilen çok önemli bir sorunla karşılaşılır. Bir numunede analiz edilen element dışında kalan kısım matris olarak adlandırılır. Numune matrisindeki elementler ölçülen elementin özgün X-ışını şiddetine artırıcı ve azaltıcı yönde etki (Enhancement and absorption effect) yaparlar. Numune matrisinden ileri gelen bu etki, çalışma eğrisinde sapmalara, dolayısıyla analiz sonuçlarında yanılgılara sebep olur.

X-ışınları flüoresans tekniği, genel olarak foton madde etkileşmesi sonucu meydana gelen karakteristik X-ışınları ve saçılma fotonlarının nicel ve nitel değerlendirilmesine bağlı olarak uygulanan bir tekniktir. XRF tekniği optik emisyon tekniğinden farklı olarak malzemede hiçbir tahribata neden olmaz, malzemenin şekli de çok önemli değildir. Katı, sıvı, toz hatta gaz durumlarında bile uygulanabilmektedir. XRF tekniği ile hızlı, duyarlı ve güvenilir bir şekilde düşük maliyetle kısa sürede ölçüm yapılmaktadır. Bu nedenle bilimsel ve teknolojik araştırmalarda yaygın olarak kullanılmaktadır.

Jeolojik, mineralojik, metalürjik, biyokimyasal ve endüstriyel numunelerin hızlı ve seri elementer analizlerinde bugün kullanılan güvenilir yöntemlerden biri olan XRF, spektrumda belirli bir elemente ait pik şiddetinin o elementin ışınlanan numunedeki miktarı ile orantılı olması gerçeğine dayanır.

XRF tekniğinin uygulama alanları aşağıdaki gibi sıralanabilir:

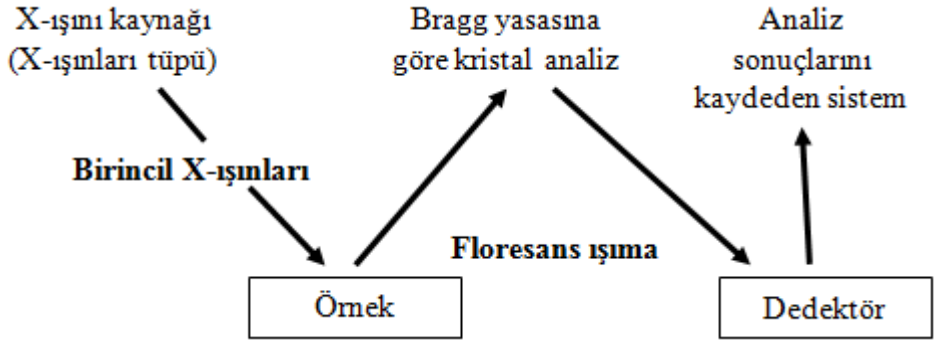
- Temel fizik araştırmaları
- Metalürjide, alaşım analizleri
- Kayaç ve minerallerin uluslararası standartlara uygun olarak kimyasal analizleri
- Maden filizlerinin analizleri
- Radyoaktif cevher analizleri
- Endüstride, plastik, lastik, kağıt ve cam gibi maddelerde safsızlık analizleri
- Çimento, çimento hammaddeleri ve mineralojik katkı malzemeleri analizleri
- Petrol ürünleri, boya ve ince film analizleri
- Kömürlerde kül, kükürt ve nem tayinleri
- Katı atıkların kimyasal analizleri
- Çeşitli bitki örneklerinin incelenmesi
- Çevre araştırmaları
- Arkeoloji araştırmaları
- İnce metal ve film kaplama kalınlıklarının tayinler

X-Işınları Floresans Spektrometresi ile Si, Al, Ti, Mn, Mg gibi ana element oksitleri yüzde (%) ağırlık cinsinden (MnO, MgO) Rb, Ba, Sr gibi eser elementleri, Cr, Ni, Co, Cu ve Zn gibi geçiş elementlerini, La, Ce, Pr, Nd gibi nadir toprak elementlerinin ppm düzeyinde analiz edilir. Atom numarası 9 ile 92 arasında olan elementlerin kantitatif analizini yapar. Düşük atom numaralı elementler düşük enerji seviyelerine sahip olduğundan XRF tekniği bu elementlerde analizi güçleşmektedir. Atom numarası 9'un altında olan elementleri inceleyemez. Kimyasal bağ derecesinde yeterince hassas değildir. XRF genelde 50kV ve 50mA'da çalışır.

2.6.1. XRF cihazının çalışma prensibi

Eğer atom X-ışınları gibi yüksek enerjili bir radyasyonla uyarılırsa, bu yüksek enerji girişi yakın yörüngelerdeki elektronları daha yüksek enerji düzeyine çıkarır. Uyarılan elektronlar ilk enerji düzeylerine döndüklerinde kazanmış oldukları fazla enerjiyi dalgaboyu 0,1-50 Å olan X-ışınları şeklinde geri verirler. Bu ikincil X-ışınları yayımına floresans ışıma adı verilir. Elementlerin verdiği bu ışımaların dalgaboyu her element için farklı ve ayırtmandır. Diğer bir ifadeyle bu ışımalar o elementin parmak izi gibidir. Işımanın dalgaboyunun saptanmasıyla elementin cinsi (nitel), saptanan bu ışının yoğunluğunun ölçülmesiyle element konsantrasyonu (nicel) belirlenmektedir. Temel olarak eğer atoma yüksek enerjili bir X-ışını fotonu düşürülecek olursa atomdan fotoelektronlar kopartılacaktır. Bu koşulda atomun yörüngelerinde bir ya da daha fazla elektron boşlukları oluşacak ve kararsız olan atom dış yörüngelerdeki elektronların oluşan boşlukları doldurması ile kararlı duruma gelecektir. Fakat her bir elektron, boşluğu doldurmada atom orbital enerji farkı ile orantılı bir foton yayınlayacaktır. Bu karakteristik foton enerjiler algılanarak kimyasal kompozisyon nitel ve nicel olarak hesaplanabilir.

Şekil 2.14'de XRF cihazının çalışma esasını gösteren basit bir şema aşağıda gösterilmiştir.



Şekil 2.14. XRF cihazının çalışma mekanizması

XRF spektrometresinin önemli üniteleri ve işlevleri;

- X-Işınları Tüpü: Birincil X-ışınlarının elde edilmesi amacıyla kullanılır. Bu tüplerde elde edilen birincil X-ışınları spektrumu uygun filtreler yardımıyla filtrelenerek, sadece Kα dalgaboyuna sahip X-ışını ayrılır ve analiz edilecek örnek üzerine gönderilerek atomların uyarılması ve bu atomların ikincil floresans X-ışınları yayması sağlanmış olur.

- Kapalı Devre Su Soğutma Ünitesi: X-ışınları tüpünden birincil X-ışınları elde edilmesi sırasında, X-ışınları tüpünün çok yüksek sıcaklığa maruz kalmasından dolayı devamlı soğutulması gerekmektedir. Bu nedenle distile su kullanılarak kapalı devre halinde soğutma elde edilmesine yarayan bir ünitedir.
- Örnek Odası: Birincil X-ışını bombardımanına tutulacak olan örneğin konulduğu kurşundan yapılmış olan ve yüksek vakum altında muhafaza edilen bir ünitedir.

Floresans X-ışınlarının Analiz Edildiği Analizör Ünitesi: Birincil X-ışınlarıyla vakum altında bombardıman edilen örneğin uyarılması sonucunda örnek atomlarının yaydığı floresans X-ışınlarının dalgaboyunun ölçüldüğü kısımdır.

2.7. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

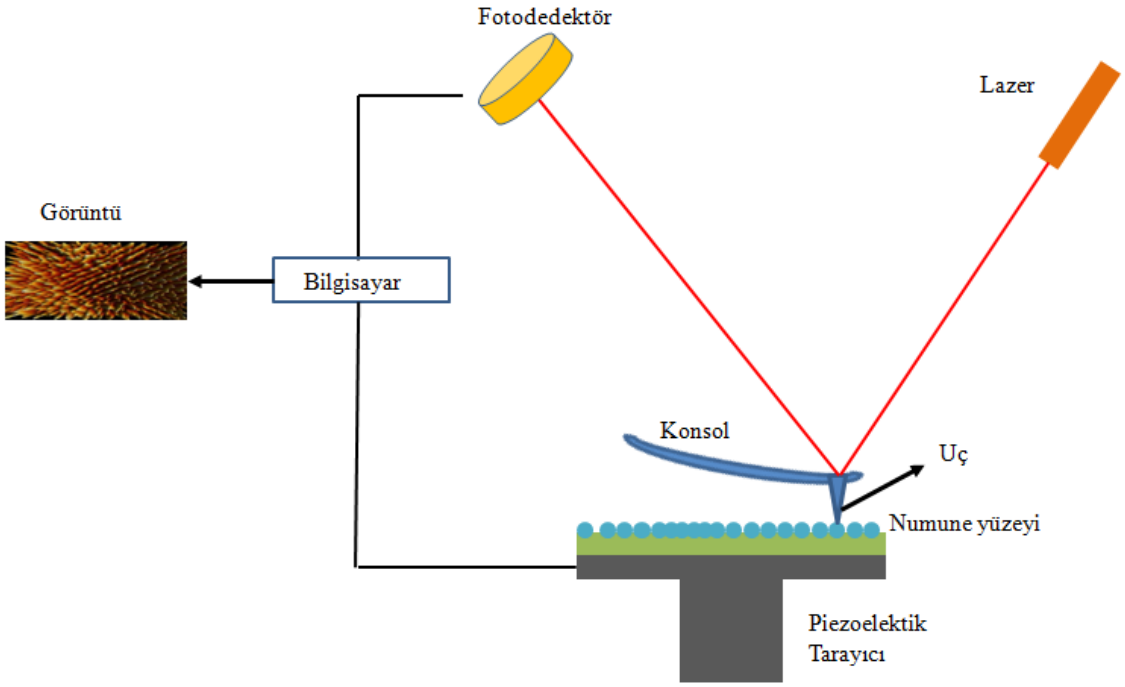
Taramalı yüzey mikroskobunun önemli bir çeşidi atomik kuvvet mikroskobudur (Atomic Force Microscopy, AFM). Bu mikroskop aynı zamanda taramalı kuvvet mikroskobu olarak da adlandırılmaktadır. 1980'lerde geliştirilen atomik kuvvet mikroskobu; kolay kullanımı, yüksek çözünürlüklü görüntü elde edilmesi, biyolojik örneklerde kullanılıyor olması gibi avantajlarından dolayı sıkça tercih edilmektedir (Erkoç, 2010)

AFM aracılığıyla atomik boyutlara kadar sivriltilmiş bir iğne ucu yardımıyla, yüzeyin yüksek çözünürlükte iki boyutlu ve üç boyutlu görüntülenmesi sağlanır. Görüntüleme, iğne ucunun yüzey ile etkileşiminin incelenmesi sonucunda gerçekleştirilir. AFM'de yüzey görüntüleme genellikle üç farklı teknik kullanabilmektedir. Bunlar; iğnenin yüzeye temas ettirilerek uygulandığı teknik (kontak mod), iğnenin yüzeye temas etmediği teknik (kontaksız mod) ve iğnenin yüzeye vurularak uygulandığı vurma tekniğidir (tıklatma mod) (Coşkun, 2010).

Atomik kuvvet mikroskobunda yüzey görüntüsü alma işlemi ucu sivriltilmiş iğne tarafından yapılmaktadır. AFM'de iğnenin kalitesi son derece önemlidir çünkü filmin kalite ve çözünürlüğü iğnenin tarama kalitesiyle ilişkilidir. Ayrıca iğnenin boyu ve yarıçapı da alınacak görüntü üzerinde etkilidir. AFM'nin ilk kullanım yıllarında uç olarak alüminyumdan yapılmış elmas parçalarıyla yapılmaktaydı (Çapan, 2003). Günümüzde ise genellikle Si_3N_4 ve Si malzemeleri kullanılmaktadır.

Atomik kuvvet mikroskobunun görüntü alma mekanizmasına baktığımızda ise şekil 2.15'de görüldüğü gibi lazer ışığı tarafından titreştirilen konsolun ucuna takılmış uç yardımıyla uç ile numune arasında bir itme çekme meydana getirilir. Daha sonra lazerden gelen ışın, konsolda meydana gelen fark sinyallerinin ölçülmesi için foto-

dedektöre gönderilir. Konsolun x, y, z doğrultusunda ki hareketinin fark sinyalleri tarafından bilgisayar ekranında hem iki boyutlu üç boyutlu görüntü elde edilir.



Şekil 2.15. AFM çalışma mekanizması

2.7.1. AFM sistem elemanları

Denge çubuğu; atomik kuvvet mikroskobu elamanları arasında ki denge çubuğu, yüzey taraması ve numuneden görüntü alınması için kullanılan önemli bir parçadır. Uzunluğu 100 ile 400 mikron, yay sabiti 0.001 ile 100 Nm^{-1} arasında değişmektedir. Yapı malzemesi ise genelde silikondan oluşmaktadır. Lazerden çıkan ışın denge kolundan salınıma neden olur böylece görüntü alımı için gerekli titreşimin oluşması için ortam sağlanmış olur.

Piezoelektrik tarayıcı; bu tarayıcı denge çubuğunun örnek üzerinde x, y yönünde hareket etmesini sağlayarak görüntü alımı için belirlenen aralığı ayarlamamıza yardımcı olacaktır.

İğne; atomik kuvvet mikroskobunda yüzey görüntüsünü alma işini ucu sivriltilmiş iğne tarafından alınmaktadır. AFM'de iğnenin kalitesi oldukça önemlidir çünkü görüntü alma işlemini bu eleman gerçekleştirmektedir. Ayrıca iğnenin türü ve üretildiği malzemenin de alınacak görüntü üzerinde etkisi vardır. AFM'de kullanılacak tarama türüne ve numune yüzeyine bağlı olarak da uç çeşitleri değişmektedir.

Kabin; AFM'de görüntü alırken özellikle ortamın titreşimden izole edilmesi gerekmektedir. Bu yüzden düzeneğin titreşimden etkilenmemesi gerekmektedir. Bu da

AFM'yi, oldukça ağır olan bir kabin içerisinde tutarak sağlanabilir. Akustik malzemelerle doldurulmuş bu sistem gerek ayaklarının yere oturmasıyla gerekse de muazzam ağırlığıyla ortamın titreşimden etkilenmesinin engellemektedir.

Titreşim masası; kompresör ile bu kısma hava basılır ve düzeneğin daha stabil olması olmasına katkı yapar.

Optik mikroskop; bu mikroskop ile numunenin yüzeyine 750-1500 X kadar yaklaşılır daha sonra netlik ayarı yapılır.



Şekil 2.16. Atomik kuvvet mikroskobunun sistem elemanları

2.7.2. AFM'nin diğer mikroskoplarla karşılaştırılması

AFM ile incelenen örneklerin yüzey görüntüleri örnek hakkında birçok bilgi verir. AFM'de en çok ölçülen parametre ise yüzey topografisidir. Elde edilen topografi görüntüsü numunenin yüzey özellikleri hakkında birçok detay taşımaktadır. Alınan iki boyutlu ve üç boyutlu görüntüler yardımıyla yüzeydeki moleküllere ilişkin sertlik, yansıma, pürüzlülük ve tanecik boyutu hakkında bilgi verir. Bunların yanında yüzey etkileşimleri, manyetiklik, elektriksel yük, aşınma ve korozyon gibi bilgilerde edinilebilir.

AFM gibi yüzey morfolojisi hakkında bilgi verecek farklı mikroskoplarda mevcuttur. AFM'nin bulunuşuna katkı sağlayan tarama tünelleme mikroskobu (Scanning Tunneling Microscope, STM) bunlardan biridir. STM'de topografi görüntüsü uç ile örnek arasında meydana gelen tünelleme akımından elde edilir. STM'nin AFM'ye

göre avantajları; kuvvet-uzaklık ilişkisi daha basit olması, bazı durumlarda daha yüksek çözünürlükte görüntü elde edilmesi ve çok yüksek yüzeylerin taranabilmesidir. AFM'nin STM'ye göre avantajları ise örneğin iletken olmasına gerek olmaması, hem iki boyutlu hem de üç boyutlu görüntü alabilmesidir.

Yüzey özelliklerini incelemek için kullanılan bir diğer sistem ise taramalı elektron mikroskobudur (Scanning Electron Microscope, SEM). Bu yöntemde elektron demeti örnek üzerine odaklanarak gönderilir ve görüntü alınır. AFM'nin SEM'e göre avantajları; numunenin iletken olma zorunluluğunun olmaması, vakum ortamı gerektirmemesi, hem sıvı hem de biyolojik numunelere bakılıyor olabilmesi, numune hazırlama kolaylığı, üç boyutlu görüntü vermesi ve daha ucuz olmasıdır. SEM'e göre dezavantajları ise ortamın titreşimine hassas olması, ölçüm esnasında hem numunenin hem de uçun zarar görme olasılığının olması ve daha küçük bir alan taramasıdır.

2.7.3. AFM'nin kullanım alanları

AFM başta fizik, biyoloji, kimya, malzeme bilimi, elektronik, otomotiv, uzay-havacılık endüstrilerinde olmak üzere birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır (Çınar ve ark., 2005). Bu bilim dallarında elde edilen; ince film kaplama, cam ve yarıiletken malzeme analizleri, seramik, polimerler ve biyolojik örneklerin yüzey morfolojileri AFM yardımıyla analiz edilebilirler. Bu çalışmamızda AFM ise üretilen ince filmlerin yüzey görüntüleri incelenmesi amacıyla kullanılmıştır. İnce filmlerin homojenliği, pürüzlülüğü ve tanecik boyutu gibi bazı özellikleri hakkında bilgi edinilmiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Cam Alt Tabakaların Temizlenmesi

Bu çalışmada, alt tabaka olarak 2cm x 2cm'lik indiyum kalay oksit (ITO) kaplı camlar kullanılmıştır. İnce film kaplama işlemlerinde en önemli kriter filmin yüzeye iyi tutunmasını sağlamaktır. Bu da filmin kaplanacağı yüzeyin temiz olması, yağ ve toz parçacığı barındırmaması ile mümkündür. Bunun için kullanılacak cam altlıklar aşağıda belirtilen cam temizleme işlemlerinden geçirilmiştir. Kullanılacak olan cam alt tabakalar; yağdan ve kirden arındırılması için ultrasonik su banyosunda sırasıyla 5'er dakika saf su, etanol ve tekrar saf suda bekletilmiştir. Ayrıca her ultrasonik banyo işlemi sonunda cam alt tabakalar steril etüv yardımıyla kurutulmuş ve kaplama işlemine hazır hale getirilmiştir.

3.2. Sol-Jel Çözeltilerinin Hazırlanması

CAGS ince filmlerini elde etmek amacıyla bakır kaynağı olarak bakır II klorür [$CuCI_2$], alüminyum kaynağı olarak alüminyum klorür hegzahidrat [$Al_2Cl3.6H_2O$], galyum kaynağı olarak galyum III nitrat hidrat [$Ga(NO_3)_3.H_2O$] ve selenyum kaynağı olarak da selenyum metali [Se] kullanılmıştır. Bu çalışmada, CAS, CGS ve farklı Al/Al+Ga oranların eş katkılı CAGS çözeltileri hazırlanmıştır.

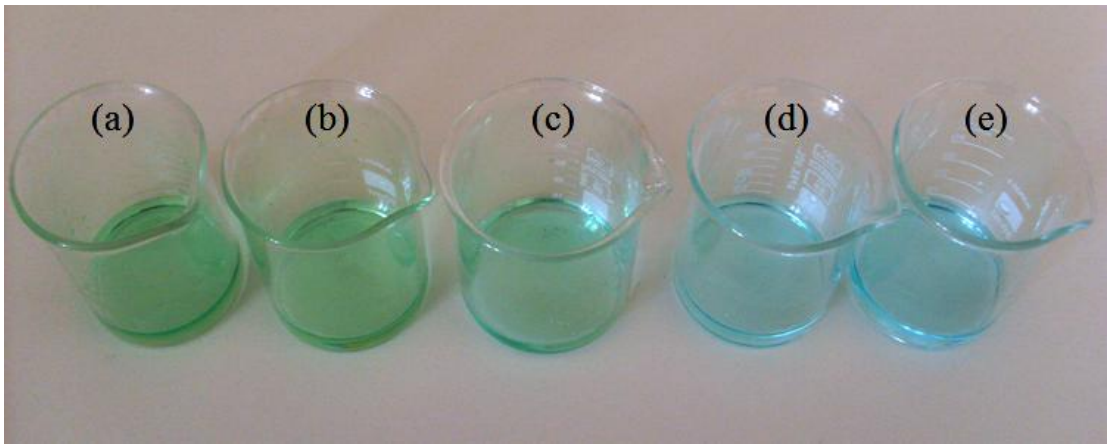
x=0,00 değeri için 0,1 M konsantrasyonlu CGS solüsyonu elde etmek amacıyla 0,323 g $Ga(NO_3)_3.H_2O$ 15 ml etanol [C_2H_6O] içerisinde 2 saat boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Diğer yandan, 0,2115 g $CuCI_2$ 15 ml etanol içerisinde ve 0,052 g Se 15 ml nitrik asit [HNO_3] içerisinde çözüldükten sonra bu üç çözelti başka bir beherde birleştirilerek 2 saat karıştırılmıştır. Elde edilen çözelti içerisine çözeltinin daha iyi jelleşmesi için 1 ml asetik asit [CH_3COOH] ve 1 ml triethylamine [$C_6H_{15}N$] eklenerek çözelti 24 saat boyunca oda sıcaklığında bekletilmiştir.

x=0,25 değeri için 0,1 M konsantrasyonlu $CuAl_{0.25}Ga_{0.75}Se$ solüsyonu elde etmek amacıyla 0,223 g $Al_2Cl3.6H_2O$ ve 0,243 g $Ga(NO_3)_3.H_2O$ ayrı ayrı 15'er ml etanol içerisinde 2 saat boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Diğer yandan ise 0,2115 g $CuCI_2$ 15 ml etanol içerisinde ve 0,052 g Se 15 ml nitrik asit içerisinde çözüldükten sonra bu dört çözelti başka bir beherde birleştirilerek 2 saat karıştırılmıştır. Elde edilen çözelti içerisine çözeltinin daha iyi jelleşmesi için 1 ml asetik asit [CH_3COOH] ve 1 ml triethylamine [$C_6H_{15}N$] eklenerek çözelti 24 saat boyunca oda sıcaklığında bekletilmiştir.

x=0,50 değeri için 0,1 M konsantrasyonlu $CuAl_{0.50}Ga_{0.50}Se$ solüsyonu elde etmek amacıyla 0,447 g $Al_2Cl3.6H_2O$ ve 0,162 g $Ga(NO_3)_3.H_2O$ ayrı ayrı 15'er ml etanol içerisinde 2 saat boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Diğer yandan ise 0,2115 g $CuCI_2$ 15 ml etanol içerisinde ve 0,052 g Se 15 ml nitrik asit içerisinde çözüldükten sonra bu dört çözelti başka bir beherde birleştirilerek 2 saat karıştırılmıştır. Elde edilen çözelti içerisine çözeltinin daha iyi jelleşmesi için 1 ml asetik asit [CH_3COOH] ve 1 ml triethylamine [$C_6H_{15}N$] eklenerek çözelti 24 saat boyunca oda sıcaklığında bekletilmiştir.

x=0,75 değeri için 0,1 M konsantrasyonlu $CuAl_{0.75}Ga_{0.25}Se$ solüsyonu elde etmek amacıyla 0,67 g $Al_2Cl3.6H_2O$ ve 0.081 g $Ga(NO_3)_3.H_2O$ ayrı ayrı 15'er ml etanol içerisinde 2 saat boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Diğer yandan ise 0,2115 g $CuCI_2$ 15 ml etanol içerisinde ve 0,052 g Se 15 ml nitrik asit içerisinde çözüldükten sonra bu dört çözelti başka bir beherde birleştirilerek 2 saat karıştırılmıştır. Elde edilen çözelti içerisine çözeltinin daha iyi jelleşmesi için 1 ml asetik asit [CH_3COOH] ve 1 ml triethylamine [$C_6H_{15}N$] eklenerek çözelti 24 saat boyunca oda sıcaklığında bekletilmiştir.

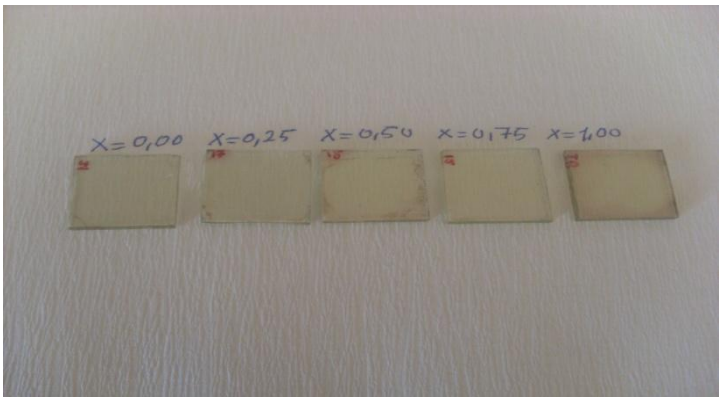
x=1,00 değeri için 0,1 M konsantrasyonlu CAS solüsyonunu hazırlamak için 15 ml etanol içerisine 0,894 g $Al_2Cl3.6H_2O$ eklenerek çözelti oda sıcaklığında 2 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Diğer yandan, 0,2115 g $CuCI_2$ 15 ml etanol içerisinde ve 0,052 g Se 15 ml nitrik asit içerisinde çözüldükten sonra bu üç çözelti başka bir beherde birleştirilerek 2 saat karıştırılmıştır. Elde edilen çözelti içerisine çözeltinin daha iyi jelleşmesi için 1 ml asetik asit [CH_3COOH] ve 1 ml triethylamine [$C_6H_{15}N$] eklenerek çözelti 24 saat boyunca oda sıcaklığında bekletilmiştir. Şekil 3.1'de sol-jel yöntemiyle hazırlanmış tüm çözeltilere ait bir görüntü verilmiştir.



Şekil 3.1. a; x=0,00 için b; x=0,25 için c; x=0,50 için d; x=0,75 için e; x=1,00 için hazırlanmış soller

3.3. İnce Filmlerin Kaplanması

Farklı x değerlerinde elde edilen $Cu(Al_xGa_{1-x})Se_2$ solüsyonu ITO alttaş üzerine döndürerek kaplama yöntemiyle 3000 rpm dönme hızında 30 saniye boyunca ve her film 10 kat olacak şekilde kaplanmıştır. Her kattan sonra 400 ^oC'de 5'er dakika ara tavlama işlemi gerçekleştirildi. Kaplama işlemi bittikten sonra da yüzey üzerinde daha kaliteli bir film elde etmek ve istenmeyen partikülleri film yüzeyinden uzaklaştırmak amacıyla 550 ^oC'de 1 saat süre ile son tavlama işlemi gerçekleştirildi. Böylece, CGS, $CuAl_{0.25}Ga_{0.75}Se$, $CuAl_{0.50}Ga_{0.50}Se$, $CuAl_{0.75}Ga_{0.25}Se$, CAS ince filmleri döndürme yöntemi kullanılarak elde edildi. Elde edilen filmlere ait görüntü Şekil 3.2'de gösterilmiştir.



Şekil 3.2. Farklı x oranlarıyla hazırlanmış $Cu(Al_xGa_{1-x})Se_2$ ince filmleri

3.4. İnce Filmlerde Kalınlıklarının Belirlenmesi

Geçirgenlik spektrumlarında girişim saçakları olan ince filmlerin film kalınlıkları Swanepoel yöntemine göre bulunabilir (Swanepoel, 1983). Swanepoel yöntemine göre d kalınlığındaki filmin kompleks kırılma indisi $n_c = n + ik$ şeklinde denklemle ifade edilmektedir. Burada n kırılma indisi ve k, α soğurum katsayısı ile ifade edilebilen sönüm katsayısını temsil etmektedir ($k = \alpha\lambda / 4\pi$). Burada alttaşların kalınlığı film kalınlığından çok daha büyüktür ve soğurum katsayısı α_s=0'dır. Havanın kırılma indisi n_0=1 olarak alınmaktadır. Alttaş üzerine büyütülen filmlerin d kalınlığı düzgün değilse yani kaplanan malzeme homojen dağılmamışsa, tüm ara-yüzey etkileri bozulur ve geçirgenlik eğrisinde herhangi bir pik görülmez. Kaplanan filmin kalınlığı homojen ise spektrumda girişim saçakları gözlenir ve kompleks kırılma indisinin gerçel (reel) kısmı n spektrumdaki zayıf ve orta soğurum bölgelerindeki maksimum veya minimum noktalarından hesaplanabilir. Gerçel kırılma indisi,

$$n = \sqrt{N + \sqrt{N^2 - s^2}} \tag{3.1}$$

şeklinde ifade edilir. Burada s, camın kırılma indisi olup,

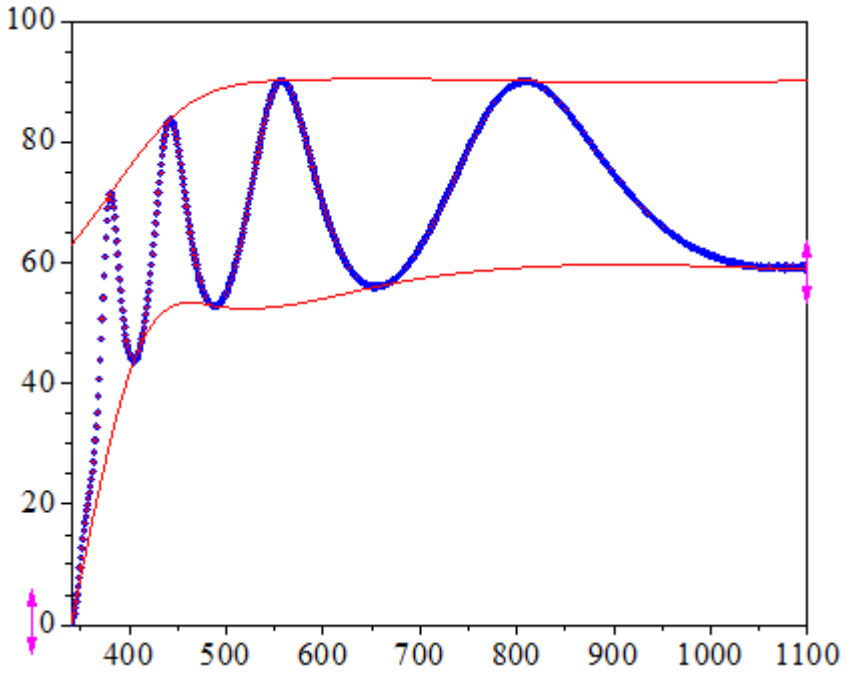
$$s = \frac{1}{T_m} + \sqrt{\frac{1}{T_M^2} - 1} \tag{3.2}$$

denkleminden hesaplanır. Bu çalışmada kullanılan ITO alttaş camların s kırılma indisi 1,76'dır. Burada T_M, maksimum geçirgenlik değeridir. (3.1) denklemindeki N ise;

$$N = 2s\frac{T_M - T_m}{T_M T_m} + \frac{s^2 + 1}{2} \tag{3.3}$$

eşitliği ile verilmektedir. Burada T_m'ler T_M'lere karşı gelen dalgaboyundaki minimum geçirgenlik değerleridir.

Şekil 3.3'de verilen girişim desenindeki minimum noktalardan oluşturulan eğri kullanılarak her maksimum noktaya karşılık gelen minimum noktalar ve girişim desenindeki maksimum noktalardan oluşturulan eğri kullanılarak her minimum noktaya karşılık gelen maksimum noktalar fit edilerek bulunur ve her maksimum ve minimum nokta için kırılma indisi hesaplanır. Kırılma indisi n'nin dalgaboyu λ'ya karşı grafiğinden kırılma indisinin Cauchy dağınım bağıntısına ($n = A + B/\lambda^2$) uyduğu görülür. Deneysel veriler $n = A + B/\lambda^2$ bağıntısına fit edilerek A ve B katsayıları elde edilir.



Sekil 3.3. Bir ince filmin geçirgenlik-dalgaboyu eğrisi

Filmin kalınlığı ise ardı ardına iki maksimum veya minimum noktaya karşılık gelen kırılma indisi (n_i) değerleriyle,

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2\left[n(\lambda_1)\lambda_2 - n(\lambda_2)\lambda_1\right]} \tag{3.4}$$

formülünden hesaplanabilir.

3.5. Deneylerde Kullanılan Cihazlar ve Sistemler

Filmlerin yüzeye iyi tutunması için gerekli olan alttaş temizleme işlemlerinde saf su ihtiyacı için Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Ar-Ge laboratuarında bulunan ve Şekil 3.4'de gösterilen Zeener Power model saf su sistemi kullanılmıştır.



Şekil 3.4. Zeener Power model saf su cihazı

Ultrasonik banyo sistemi olarak Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Ar-Ge laboratuarında bulunan ve Şekil 3.5'de gösterilen Ultrasonic Cleaner Codyson CD4800 marka cihaz kullanılmıştır.



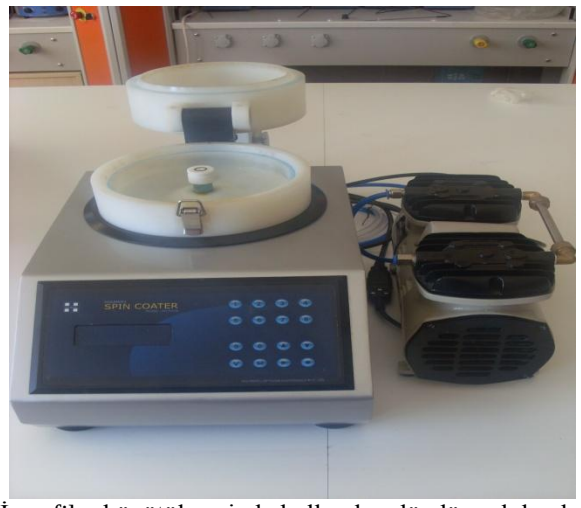
Şekil 3.5. Ultrasonic Cleaner Codyson CD4800 cihazı

Çözeltilerin hazırlanması için Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Ar-Ge laboratuarında bulunan sıcaklık kontrollü manyetik karıştırıcı Termal N11151M cihazı kullanılmıştır (Şekil 3.6).



Şekil 3.6. Daihan SMHS3 sıcaklık kontrollü üçlü manyetik karıştırıcı

Şekil 3.7'da ince filmlerin kaplanması için Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Ar-Ge laboratuarında bulunan aşağıdaki Holmarc Spin Coater H0-TH-05 döndürerek kaplama sistemi kullanılmıştır.



Şekil 3.7. İnce film büyütülmesinde kullanılan döndürerek kaplama sistemi

İnce filmlerin kaplaması sırasında ara tavlama ve son tavlama işlemlerinde Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Ar-Ge laboratuarında bulunan ve Şekil 3.8'de gösterilen 0-1100 °C aralığında çalışabilen Nüve MF106 kül fırını kullanılmıştır.



Şekil 3.8. 0-1100 °C aralığında çalışabilen Nüve MF106 kül fırın

İnce filmleri optik özellikleri Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Ar-Ge laboratuarında bulunan Shimadzu 3600 UV-Vis NIR Spekrometresi ile ölçülmüştür (Şekil 3.9).



Şekil 3.9. Shimadzu 3600 UV-Vis NIR Spekrometresi

Elde edilen ince filmlerin AFM görüntüleri Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Ar-Ge laboratuarında bulunan Nanomagnetics Instruments marka sistemi ile alınmıştır (Şekil 3.10).



Şekil 3.10. Filmlerin yüzey analizlerinin yapıldığı AFM sistemi

İnce filmlerin, X-ışını kırınım spektrumları (XRD) oda sıcaklığında 1.54059 Å dalgaboylu CuKα dalgaboyu radyasyon ışınlı $10° \leq 2\theta \leq 80°$ sınır değerlerinde olan Selçuk Üniversitesi İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama (İLTEK) Merkezinde bulunan Bruker D8 Advanced cihazı ile incelenmiştir.



Şekil 3.11. X-ışını kırınım spektrumlarının ölçülmesi için kullanılan Bruker D8 Advanced marka X-ışını kırınımı cihazı

İnce filmlerin XRF analizleri Anadolu Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü araştırma laboratuarında bulunan Bulk Ratio 10000 model sistem tarafından yapılmıştır.

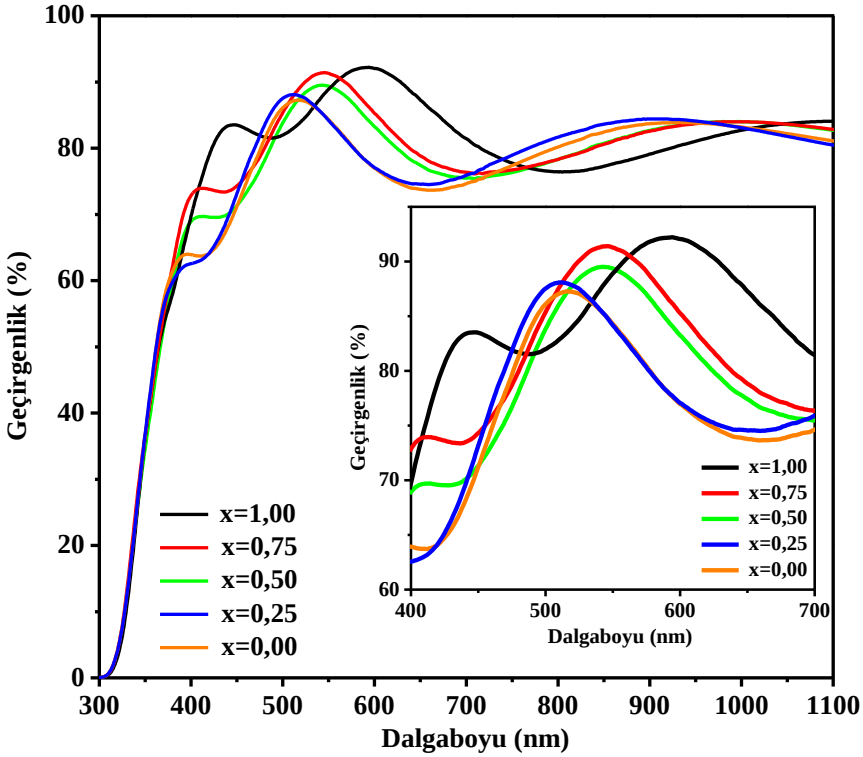


Şekil 3.12. XRF sistemi

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. Kalkoprit $CuAl_xGa_{1-x}Se_2$ İnce Filmlerin Optiksel Özellikleri

$CuAl_xGa_{1-x}Se$ ince filmlerinin oda sıcaklığındaki UV-Vis spektrum ölçümleri 300–1100 nm dalgaboyu aralığında Shimadzu 3600 UV-Vis-NIR cihazıyla alınmıştır. Sistemin önce zemin düzeltmesi yapılarak, camdan geçen ışınım %100 olarak normalize edilmiştir. Böylece numunelere ait optik geçirgenlik spektrumları ölçülmüştür. Şekil 4.1'de ince filmlerin oda sıcaklığındaki geçirgenlik–dalgaboyu grafikleri görülmektedir.



Şekil 4.1. $CuAl_xGa_{1-x}Se$ ince filmlerinin oda sıcaklığındaki UV-Vis spektrum ölçümleri

Şekil 4.1'deki grafik incelendiğinde görünür bölge aralığı olan 400–700 nm aralığında artan Al konsantrasyonuyla geçirgenliğin ciddi oranda arttığı görülmektedir. En düşük geçirgenlik x=0 değeri için CGS ince filmine aitken en yüksek geçirgenlik x=0 değeri için CAS filmine aittir. Belirlenen dalgaboyu aralığında elde edilen geçirgenlik değişimlerinin literatürdeki diğer çalışmalarla uyum içerisinde olduğu görülmektedir (Garcia ve ark., 2013; Kuroishi N ve ark., 2003). Optik geçirgenliğinin yüksek olması alttaş üzerinde ince filmin homojen büyütüldüğünü ve yapısının iyi olduğunu göstermektedir. Çizelge 4.1'de farklı x değerleri için elde edilen $CuAl_xGa_{1-x}Se$ ince filmlerine ait görünür bölgedeki maksimum geçirgenlik değerleri verilmiştir.

Ayrıca, elde edilen numunelerin geçirgenlik spektrumunda girişim saçakları (interference fringes) görülmektedir. Bu durumda, alttaş üzerine ince filmin homojen

oluştuğu, yoğunluğunun ve yüzeyinde gerçekleşen kayıp saçılmanın düşük olduğu söylenebilir (Mardare ve 2002; Subramanian, 2008; Kim, 2010). Bu çalışmada elde edilen ince filmlerinin geçirgenlik spektrumları değişen x konsantrasyonuna göre değerlendirildiğinde, artan Al konsantrasyonu ile numunelerin yüksek geçirgenliğe sahip olmalarının yanında daha homojen ve pürüzsüz bir yüzeye sahip oldukları düşünülmektedir.

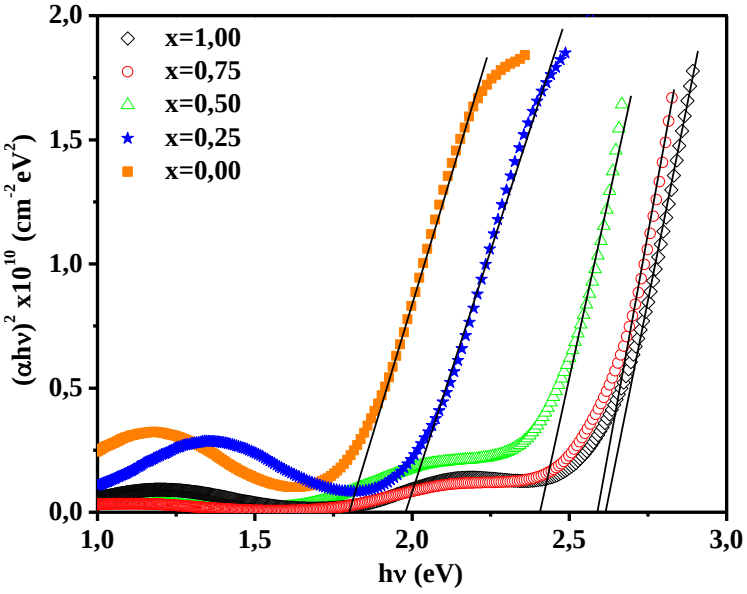
İnce filmin kalınlığı ve kırılma indisi çarpımının yeterli sayıda girişim saçağı oluşturmaya izin verdiği durumlarda kırılma indisi (n), soğurma katsayısı (α) ve film kalınlığı (d) Swanepoel (Swanepoel, 1983) tarafından geliştirilen yöntem ile sadece optik geçirgenlik spektrumu yardımı ile belirlenebilir. Swanepoel tarafından geliştirilen envelope (zarf) yönteminde yeterli sayıda ve yeterli derinlikte girişim saçaklarının bulunması önemlidir. Ek olarak, ardışık maksimum veya minimum noktalarından geçen zarf eğrilerinin belirlenmesinde kullanılan maksimum veya minimum noktalarının yeterince hassas olarak belirlenmesi de önemlidir (Clain, 1991). Ayrıca, elde edilen optik soğurma spektrumunun foton enerjisi ile değişiminden yararlanılarak hazırlanan filmlerin optik band aralıkları (E_g) belirlenebilir (Tauc, 1966).

Bu yöntemde optik geçirgenlik spektrumunda maksimum veya minimum dalgaboyu değerleri için ölçülen maksimum ve ona karşı gelen minimum geçirgenlik değerleri ile alttaşın kırma indisi kullanılarak bu dalga boylarına karşı gelen kırma indisi değerleri belirlenmiştir. Spektrumda gözlenen sonlu sayıda maksimum veya minimum dalgaboyu ve kırma indisi değerleri ile film kalınlığı denklem (3.4) ile hesaplanmıştır. Elde edilen kalınlık değerleri Çizelge 4.1'de verilmiştir. Çizelge 4.1'den film kalınlıklarına bakıldığında, artan x değeriyle birlikte üretilen filmlerin kalınlık değerlerinin 851 nm değerinden 826 nm değerine azaldığı görülmektedir. Bu durum numunelere ait geçirgenlik spektrumundaki artış ile de desteklenmektedir.

Çizelge 4.1. İnce filmlerin UV-Vis spektrumları yardımıyla hesaplanmış optiksel parametreleri.

	x = 0,00	**x = 0,25**	**x = 0,50**	**x = 0,75**	**x = 1,00**
T_{max} (Görünür bölge)	%87,24	%88,19	%89,55	%91,53	%92,22
d (Kalınlık)	851 nm	842 nm	832 nm	837 nm	826 nm
E_g (Enerji band aralığı)	1,79 eV	1,98 eV	2,41 eV	2,59 eV	2,62 eV
n (632 nm) (Kırılma indisi)	3,06	3,01	2,71	2,67	1,96

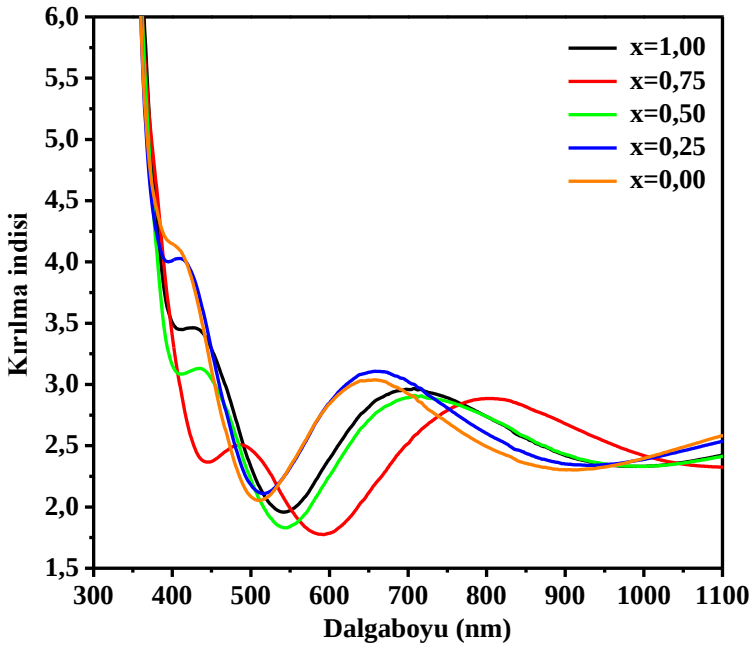
Elde edilen filmlerin geçirgenlik değerleri ile ölçülen kalınlık değerleri, denklem (2.26)'da yerine konularak ince filmlerin soğurma katsayıları hesaplanmıştır. Hesaplanan bu soğurma katsayıları kullanılarak, Şekil 2.4'de görüldüğü gibi direkt izinli bir band geçişi için $(\alpha h\nu)^2$'ye karşılık $h\nu$ grafiği çizilmiştir. Elde edilen grafikteki eğrilerin lineer kısmının $h\nu$ eksenini kestiği değer $(\alpha = 0)$ yarıiletkenin optik band aralığı değerini vermektedir. CAGS ince filmleri için belirlenen optik band aralıkları Çizelge 4.1'de verilmektedir. Çizelge 4.1'de görüldüğü gibi, Al konsantrasyonu arttıkça filmlerinin optik band aralıkları 1,79 eV'tan 2,62 eV değerine artmıştır. Elde edilen CGS ince filmine ait yasak enerji band değeri 1.79 eV iken bu değer CAS ince filmi için 2.62 eV olmuştur. Elde edilen bu değerler farklı metotlarla üretilen CAS ve CGS filmleriyle uyum içerisindedir (Shirakata, 1993; Madelung, 2000).



Şekil 4.2. Elde edilen filmlerin $(\alpha h\upsilon)^2 - h\upsilon$ grafikleri

Filmlerin XRD sonuçları göz önüne alındığında, artan Ga konsantrasyonuyla kristal yapıdaki iyileşme ya da genel olarak filmlerin yapısal değişimlerinin, optik band aralığı değerlerinde gözlenen kızıla kaymanın (red-shift) muhtemel bir sebebi olduğu düşünülmektedir. Bununla birlikte iyon yarıçaplarının yasak enerji band genişliği üzerinde etkili bir parametre olduğu ve artan iyon yarıçapının yasak enerji band genişliğini azaltıcı etki yaptığı bilinmektedir. Yasak enerji band aralığındaki bu değişimin Al^{+3} (118 pm) ve Ga^{+3} (136 pm) elementlerinin iyon yarıçapları arasındaki farka atfedilebilir (Shannon, 1976).

Yarıiletken ince film malzemelerin kullanıldığı birçok uygulamada, malzemenin temel soğurma kenarına karşılık gelen foton enerjileri civarındaki optik özellikleriyle ilgilenilir. Uygulamalar ara yüzeylerdeki çoklu yansımalardan faydalanmaya başladıkça film kalınlığı çok önemli bir dizayn ve karakterizasyon parametresi halini almıştır. Buradan yola çıkılarak ince filmlerin optik band aralıkları, kusur seviyeleri, fonon ve plazma frekansları hakkında bilgi edinilebilir. Bununla birlikte, kırılma indisinin bilinmesi optik parçaların ve optik kaplamaların modellenmesi ve dizaynı açısından da büyük önem taşımaktadır.



Şekil 4.3. İnce filmler için önerilen yöntem kullanılarak hesaplanan kırılma indisinin dalgaboyuna bağlı değişimi

Şekil 4.3'de farklı dalgaboyu değerleri için elde edilen kırılma indisi spektrumu verilmektedir. Görünür bölgede (632 nm) elde edilen kırılma indisi değerleri Çizelge 4.1'de gösterilmiştir. Şekil 4.1'deki optik geçirgenlik spektrumundaki osilasyonların belirginleşmesiyle beraber Şekil 4.3'deki kırılma indisinin büyüdüğü görülmektedir.

Şekilden de görüldüğü gibi tüm değişimler morötesi bölgede maksimum değer gösterirken, kızılötesi bölgeye yaklaşıldığında tüm değerleri sabit bir değerde (yakın kızılötesi bölge) doyuma ulaşmaktadır. Yakın kızılötesi kırılma indisi olarak adlandırılan bu değer her film için optik bir parametredir.

4.1.1. Eğrilik (bükülme) katsayılarının belirlenmesi

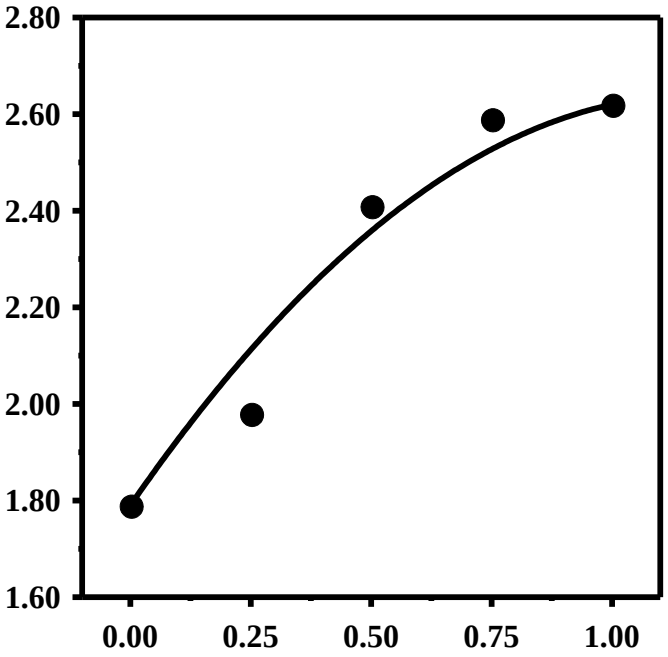
Sol-jel yöntemiyle farklı x oranları için elde edilen $CuAl_xGa_{1-x}Se_2$ ince filmlerine ait bükülme parametresi Vegard yasası (Vegard, 1921; Denton ve ark., 1991) olarak da bilinen aşağıdaki denklem yardımıyla hesaplanmaktadır (Garcia, 2012).

$$E_g(x) = (1-x)E_g(CuGaSe_2) + xE_g(CuAlSe_2) - bx(1-x) \tag{4.1}$$

Burada, $E_g(x)$ oluşturulan CAGS yapısının yasak enerji band aralığı, $E_g(CuGaSe_2)$ $CuGaSe_2$ yapısının yasak enerji band aralığı, $E_g(CuAlSe_2)$ $CuAlSe_2$ yapısının yasak enerji band aralığı, *x* konsantrasyon miktarı, *b* ise bükülme katsayısıdır.

Şekil 4.4'te görüldüğü gibi değişen *x* oranlarına karşılık yasak enerji band aralığı değerleri çizilmiş ve *b* bükülme katsayısı hesaplanmıştır. Denklem (4.1) yardımıyla hesaplanan bükülme katsayısı değeri bu tez çalışmasında elde edilen numuneler için 0,61 eV olarak bulunmuştur. Gebicki ve ark. tarafından yapılan bir çalışmada CIAS yapısı için bükülme katsayısı deneysel koşullara bağlı olarak 0,51 eV < *b* < 1,06 eV aralığında değiştiği görülmüştür (Gebicki, 1990). Bu değerin CIGS kalkoprit yapılı ince filmler için Wei ve Zunger tarafından yapılan bir çalışmada 0,21 eV olduğu; Jiang ve Feng tarafından yapılan başka bir çalışmada ise 0,23 eV olduğu bildirilmiştir (Jiang ve Feng, 2008). Wei ve Zunger tarafından elde edilen CAGS kalkoprit yapısı için ise bükülme katsayısı değeri 0,39 eV olarak hesaplanmıştır (Wie ve Zunger, 1995). Garcia ve ark. tarafından yapılan bir diğer çalışmada ise CAGS kalkoprit yapısı için bükülme katsayısı değerleri 500 ^oC, 525 ^oC, 550 ^oC selenizasyon sıcaklığı için sırasıyla 0,63 eV, 0,60 eV, 0,87 eV olarak hesaplanmıştır (Garcia, 2012). Tez numuneleri için elde ettiğimiz sonucu literatürdeki çalışmalar ile karşılaştırdığımızda uyum içerisinde olduğu söylenebilir. Garcia ve ark. tarafından yapılan çalışma sonuçları ile kıyasladığımızda elde ettiğimiz bükülme katsayısının daha küçük olduğu görülmektedir. Bu da Vegard yasasından daha küçük bir sapma olduğunu göstermektedir. Diğer taraftan Wei ve Zunger tarafından yapılan çalışma sonuçları ile kıyasladığımızda elde ettiğimiz bükülme

katsayısının daha büyük olduğu görülmektedir. Bunun sebebi de ince film içerisindeki yapısal kusurlara ve gerilmelere atfedilebilir (Garcia ve ark., 2012).

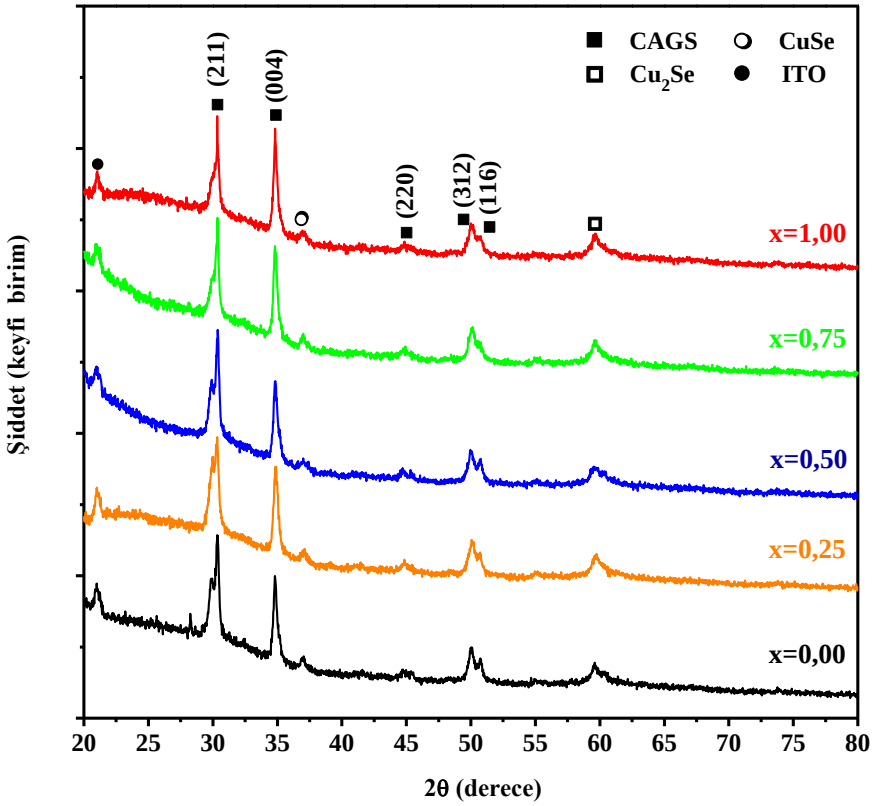


Şekil 4.4. Değişen x konsantrasyonuyla enerji aralığı

4.2. Kalkoprit $CuAl_xGa_{1-x}Se_2$ İnce Filmlerin Yapısal Özellikleri

4.2.1. Kalkoprit $CuAl_xGa_{1-x}Se_2$ ince filmlerin XRD analizleri

Döndürerek kaplama metoduyla elde edilen $CuAl_xGa_{1-x}Se_2$ ince filmlerinin X-ışını spektrumları, Bruker D8 Advance X-ray Difraktometresi ile CuK_α radyasyonu kullanılarak $20^0 \le 2\theta \le 80^0$ aralığında 0,1 derecelik adımlarla elde edilmiştir. Şekil 4.5'deki bu filmlere ait X-ışını kırınım desenleri incelendiğinde tüm numuneler için farklı açı değerlerinde birden fazla pik olduğu görülmektedir. Numunelerin polikristal yapıya sahip ve tetragonal fazda kristalleştiği numunelere ait ASTM (American Society for Testing Materials) kartlarından belirlenmiştir.



Şekil 4.5. Elde edilen ince filmlerin XRD spektrumları

X-ışını kırınım deseni verilen kalkoprit $CuGaSe_2$ ince filmi (x=0,00 konsantrasyonu) üzerinde 30.25°, 34.81°, 44.71°, 49.89° ve 50.92° açılarında sırasıyla (211), (004), (220), (312) ve (116) yönelimlerine sahip CAGS pikleri görülmektedir. CAGS yapısına ait herhangi bir JCPDS kartı olmadığından dolayı kristal yapı içerisindeki pikler CGS (JCPDS kart no: 76-1735) ve CAS (JCPDS kart no: 44-1269) yapıları kullanılarak belirlenmiştir. Bununla birlikte, düşük şiddette 36.93° CuSe ve 59.65°'de Cu_2Se (JCPDS kart no: 06-0680) pikleri görülmektedir. Ayrıca 21.07°'de alttaş olarak kullanılan ITO kaplı malzemeye ait bir pik belirlenmiştir. Genel itibariyle pik şiddetleri değerlendirildiğinde (211) ve (004) yönelimlerine ait piklerin daha belirgin bir şiddete sahip olduğu ve FWHM yarı pik genişliklerinin diğer piklere göre daha küçük olduğu dikkati çekmektedir. Tanecik boyutu hesaplanmasında daha iyi ve gerçekçi sonuç vermesi açısından bu iki pik tercih edilmiştir. Oluşan kristal yapılarının tane boyutu 44,5 nm ile 46,8 nm aralığında değiştiği görülmektedir. Elde edilen sonuçlar literatürde farklı yöntemlerle elde edilmiş olan CAGS ince film (Garcia, 2012) çalışmalarıyla karşılaştırıldığında faz yapısındaki piklerin uyum gösterdiği görülmektedir.

$CuGaSe_2$ ince filmine benzer şekilde dörtlü kalkoprit $CuAl_{0,25}Ga_{0,75}Se_2$ ince filmi (x=0,25 konsantrasyonu) de aynı açı değerlerinde aynı yönelimlere sahiptir. Yapı içerisinde artan Al/Al+Ga konsantrasyonuyla birlikte özellikle (211) ve (004) yönelimlerindeki pik şiddetlerinin azalmasıyla kristalleşme seviyesinin azaldığı ve tane boyutlarının 30,7 nm ile 31,9 nm aralığında değiştiği görülmektedir. CGS numunesine benzer şekilde küçük şiddetli pikler halinde CuSe ve Cu_2Se yapıları da görülmektedir.

Al-Ga eş katkılı $CuAl_{0,\ 50}Ga_{0,50}Se_2$ ince filmi (x=0,50 konsantrasyonu) üzerinde diğer numunelerde olduğu gibi aynı açı değerlerinde aynı yönelimlere sahip CAGS kristal yapıları oluşmaktadır. Yapı içerisinde azalan Ga ve artan Al konsantrasyonuyla birlikte oluşan pik sayısında ve yönelimlerinde herhangi bir değişim olmamakla beraber CAGS kristal yapısına ait (211) ve (004) yönelimlerine ait pik şiddetlerinin arttığı, yarı pik genişliklerinin azaldığı ve tane boyutlarının 38,2 nm ile 38,7 nm aralığında değiştiği görülmektedir. Diğer yönelimlere ait CAGS piklerinin şiddetlerinde ise dikkate değer bir değişim olmadığı görülmektedir.

$CuAl_{0,75}Ga_{0,25}Se_2$ ince filminin (x=0,75 konsantrasyonu) XRD kırınım deseni incelendiğinde artan Al/Al+Ga konsantrasyonuyla birlikte baskın (211) ve (004) yönelimlerindeki CAGS piklerin şiddetlerinin ve kristalleşme seviyesinin arttığı görülmektedir. $CuAl_{0,75}Ga_{0,25}Se_2$ ince filmine ait tane boyutları ise 40,6 nm ile 39,3 nm arasında değişmektedir. Artan Al konsantrasyonuna bağlı olarak gözlenen XRD desenleri birlikte değerlendirildiğinde, artan Al konsantrasyonuyla CAGS kristal yapısının iyileştiği ve pik şiddetlerinin arttığı gözlenmiştir. Bununla birlikte, elde edilen numunelerde tetragonal kristal yapının korunduğu belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar literatürde yapılmış olan CAGS ince film çalışmalarıyla karşılaştırıldığında tetragonal faz yapısındaki piklerin uyum gösterdiği görülmektedir (Garcia ve ark., 2012-a; Garcia ve ark., 2012-b).

Üçlü kalkoprit $CuAlSe_2$ ince filmi (x=1,00 konsantrasyonu) üzerinde diğer tüm numunelere benzer şekilde 30.37° ve 34.82°'lerde sırasıyla (211) ve (004) yönelimli CAGS yapısı oluşmaktadır. Bununla birlikte, tüm numunelerde olduğu gibi küçük pikler şeklinde CuSe ve Cu_2Se yapıları ile kullanılan alttaşa ait ITO piki görülmektedir. Yapı içerisinde Ga elementinin çıkarılmasıyla birlikte özellikle (211) ve (004) yönelimli CAGS piklerinin şiddetlerinde gözle görülür bir artış olmaktadır. Oluşan kristal yapılarının tane boyutu 50,5 nm ile 46,8 nm aralığında değiştiği ve nano tanecikli bir yapının oluştuğu görülmektedir. Bu durumda Al katkısının genel olarak kalkoprit ince filmlerin kristalitesini iyileştirdiği söylenebilir. Benzer sonuçlar literatürde yapılmış

diğer CAS, CGS ve CAGS ince film (Bharath ve ark., 2002; Garcia ve ark., 2012) çalışmalarında da görülmektedir.

Şekil 4.5'teki XRD deseninde oluşan piklerin kırınım açıları (2θ), düzlemler arası uzaklıklar (d), miller indisleri (hkl) ve kristallerin tane boyutları (D) Çizelge 4.2'te gösterilmektedir. Şekil 4.5 ve Çizelge 4.2 incelediğinde piklerin oluştuğu kırınım açı değerleri ve hesaplanan düzlemler arası uzaklıklar JCPDS kartlarında verilen standart değerlerle karşılaştırılmıştır ve bu değerlerin birbirleriyle uyumlu sağladığı görülmüştür.

Çizelge 4.2. XRD deseninde oluşan piklere ait bazı parametreler

Numune	(hkl)	2θ (derece)	d (nm)	FWHM (derece)	D (nm)
$CuGaSe_2$	211	30,35	2,942	0,178	46,8
	004	34,81	2,575	0,187	44,5
$CuAl_{0,25}Ga_{0,75}Se_2$	211	30,37	2,938	0,271	30,7
	004	34,86	2,570	0,261	31,9
$CuAl_{0,50}Ga_{0,50}Se_2$	211	30,39	2,936	0,215	38,7
	004	34,89	2,569	0,218	38,2
$CuAl_{0,75}Ga_{0,25}Se_2$	211	30,38	2,40	0,205	40,6
	004	34,85	2,752	0,212	39,3
$CuAlSe_2$	211	30,37	2,941	0,165	50,5
	004	34,82	2,574	0,178	46,8

Özellikle artan Al konsantrasyonuyla (211) ve (004) düzlemlerine ait kırınım piklerinin şiddetlerindeki artma ve yarı pik genişliklerindeki azalmanın daha belirgin olduğu söylenebilir. Bir malzemedeki parçacıkların boyutları ne kadar küçülürse X-ışını kırınım desenindeki piklerde de buna bağlı olarak bir genişleme söz konusu olur. Elde edilen filmler için ortalama tanecik boyutları Çizelge 4.2'te görüldüğü gibi 30,7 nm-50,5 nm aralığında değişmekte ve artan taban sıcaklığıyla artmaktadır.

4.2.2. Kalkoprit $CuAl_xGa_{1-x}Se_2$ Yapıların XRF Analizleri

Elde edilen numunelerin elementel özellikleri X-Işınları Fluoresans Spektrometresi (XRF) cihazı ile analiz edilmiştir. Çizelge 4.3'de elde edilen $CuAl_xGa_{1-x}Se$ kalkoprit yapılarının kimyasal analizleri yapılmış ve kimyasal bileşenlerin oranları belirtilmiştir.

Çizelge 4.3. Elde edilen tez numunelerinin atomik oran (%) XRF analiz sonuçları

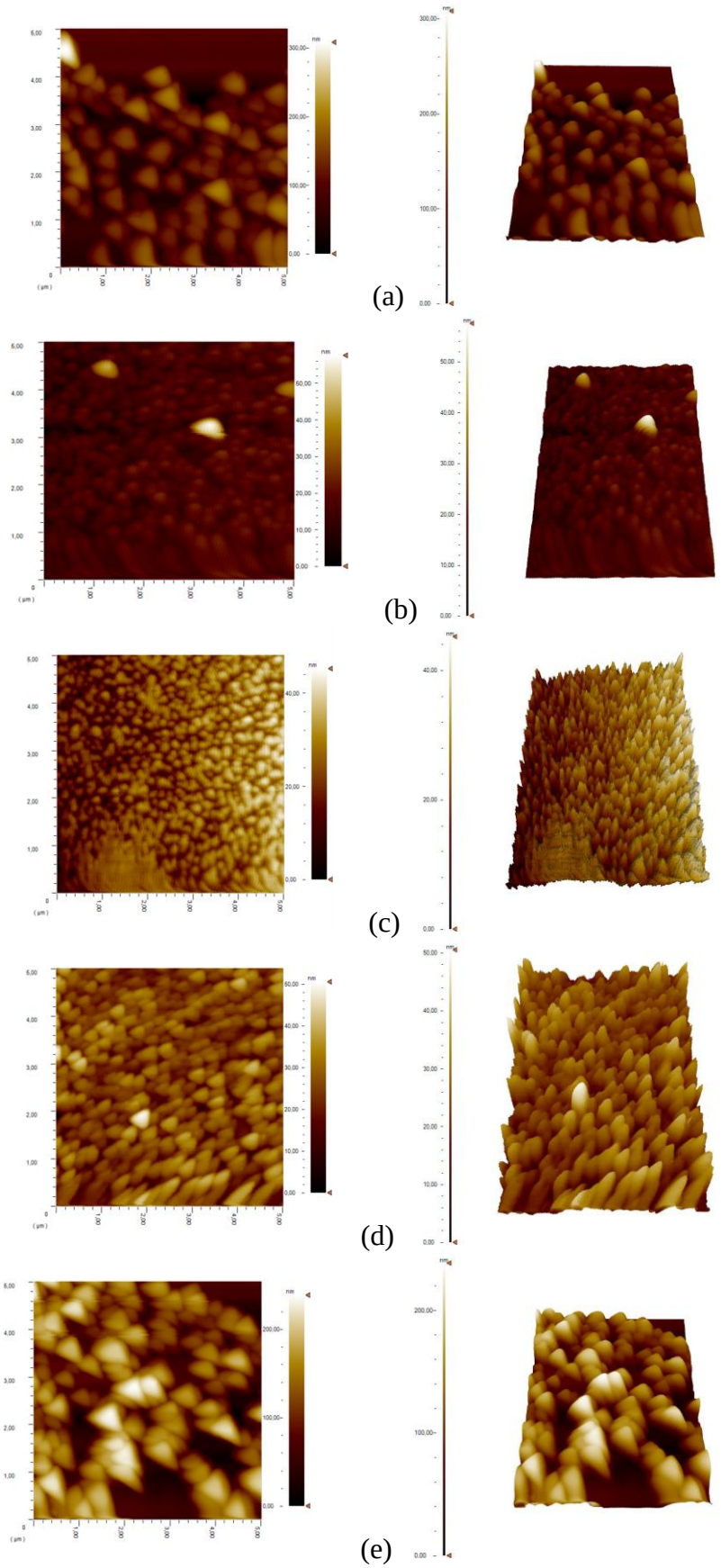
Oran	Cu	Al	Ga	Se
0,00	11,32	0	20,18	45,12
0,25	11,81	6,2	17,05	47,56
0,50	11,81	9,16	9,32	47,56
0,75	11,81	12,03	4,36	47,56
1,00	14,47	16,77	0	59,05

Çizelge 4.3'de görüldüğü gibi x=0,00 oranı için elde edilen CGS filminde Al konsantrasyonuna benzer şekilde x=1,00 oranı için elde edilen CAS filminde Ga konsantrasyonuna rastlanmamıştır. Değişen Al/Al+Ga oranları için elde edilen $CuAl_xGa_{1-x}Se$ yapılarında ise artan x oranlarıyla birlikte Al/Al+Ga oranı düzgün bir şekilde artış göstermektedir. Ayrıca, Al-Ga eş katkılı tüm yapılarda Cu-Se miktarının yaklaşık olarak eşit olduğu görülmektedir.

Sonuç olarak XRF cihazı yardımıyla alınan sonuçlar tez çalışmasında elde edilmek istenen $CuAl_xGa_{1-x}Se$ yapıları için belirlenen değerler ile uyum içerisindedir. Bu da bize deneysel çalışmalarda kimyasal yönden başarılı bir sonuç elde ettiğimizi göstermektedir.

4.3. Kalkoprit $CuAl_xGa_{1-x}Se_2$ İnce Filmlerin Morfolojik Özellikleri

Sol-jel yöntemiyle elde edilen $CuAl_xGa_{1-x}Se_2$ (CAGS) yarıiletken ince filmlerinin morfolojik analizleri Nanomagnetics Instruments marka atomik kuvvet mikroskobu (Atomic Force Microscopy, AFM) ile 5 x 5 μm^2 tarama alanında, 3 μm/s tarama hızında tapping modda yapılmıştır. Şekil 4.6(a-e)'da tez çalışması kapsamında üretilen ince filmlerin yüzey görüntüleri daha detaylı incelemek amacıyla 2 boyutlu ve 3 boyutlu olarak verilmiştir.



Şekil 4.6. Elde edilen $CuAl_xGa_{1-x}Se$ (a- $CuGaSe_2$, b- $CuAl_{0,25}Ga_{0,75}Se_2$, c- $CuAl_{0,50}Ga_{0,50}Se_2$, d- $CuAl_{0,75}Ga_{0,25}Se_2$, e- $CuAlSe_2$ ince filmlerinin 2 boyutlu ve 3 boyutlu AFM görüntüleri

Şekil 4.6-a'da x=0,00 oranı için elde edilen $CuGaSe_2$ (CGS) ince filmlerine ait 2 boyutlu ve 3 boyutlu AFM görüntüleri verilmektedir. 2 boyutlu ve 3 boyutlu AFM görüntüleri beraber değerlendirildiğinde, numune yüzeyinde boşluklar görülmektedir. Tanecikli yapıların görüldüğü CGS ince filmlerinde program yardımıyla hesaplanan ortalama tanecik boyutu ve yüzey pürüzlülüğü değeri sırasıyla 56,70 ve 62,21 nm olarak bulunmuştur.

Şekil 4.6-b'de x=0,25 oranı için elde edilen $CuAl_xGa_{1-x}Se_2$ ince filmlerine ait 2 boyutlu ve 3 boyutlu AFM görüntüleri verilmektedir. Yüzey görüntüleri incelendiğinde yapı içerisine Al girmesiyle tanecik boyutunun küçüldüğü, bunun yanı sıra boşlukların gözle görünür şekilde azaldığı görülmektedir. Taneciklerin homojen olarak dağılım sergiledikleri $CuAl_{0,25}Ga_{0,75}Se_2$ ince filmlerin program yardımıyla hesaplanan ortalama tanecik boyutu ve yüzey pürüzlülüğü değerleri sırasıyla 13,20 ve 13,68 nm olarak bulunmuştur.

Şekil 4.6-c'de x=0,50 oranı için elde edilen $CuAl_xGa_{1-x}Se_2$ ince filmlerine ait 2 boyutlu ve 3 boyutlu AFM görüntüleri verilmektedir. Al ve Ga eş katkısıyla film yüzeyinde taneciklerin homojen bir dağılım sergiledikleri görülmektedir. Bununla beraber filmlerin alttaş yüzeyine iyi tutunduğu ve boşlukların kaybolduğu söylenebilir. Program yardımıyla hesaplanan $CuAl_{0,50}Ga_{0,50}Se_2$ ince filmlerin ortalama tanecik boyutu ve yüzey pürüzlülüğü değerleri sırasıyla 5,78 ve 7,23 nm olarak elde edilmiştir.

Şekil 4.6-d'de x=0,75 oranı için elde edilen $CuAl_xGa_{1-x}Se_2$ ince filmlerine ait 2 boyutlu ve 3 boyutlu AFM görüntüleri verilmektedir. Şekil 4.6-d incelendiğinde Şekil 4.6-c'de Al-Ga eş katkılı ince filmlerine ait yüzey görüntülerine benzer bir yüzey görüntüsü görülmektedir. Film yüzeyinde Al katkısı artmasıyla tanecik boyutunun arttığı dikkati çekmektedir. Diğer numunelerle karşılaştırıldığında, film yüzeyindeki küçük boyutlu kümelerin büyük oranda azaldığı daha sıkı bir yapı oluşumu gerçekleştiği söylenebilir. Program yardımıyla hesaplanan $CuAl_{0,75}Ga_{0,25}Se_2$ ince filmlerin ortalama tanecik boyutu ve yüzey pürüzlülüğü değerleri sırasıyla 4,40 ve 5,62 nm olarak elde edilmiştir.

Şekil 4.6-e'de x=1,00 oranı için elde edilen $CuAlSe_2$ (CAS) ince filmlerine ait 2 boyutlu ve 3 boyutlu AFM görüntüleri verilmektedir. Şekil 4.6(-b,-c,-d)'deki görüntüler incelendiğinde Ga katkısının yapı içerisinden çıkarılmasıyla homojenliğin bozulduğu ve yer yer boşlukların oluştuğu görülmektedir. Ayrıca bazı bölgelerde üst üste binmiş tabakalar söz konusudur. Al-Ga eş katkılı filmlerle kıyaslandığında, x=1,00 değeri için üretilen CAS ince filmi için tanecik boyutunda ortalama olarak bir artış belirgindir. Elde

edilen bu ince filmin program yardımıyla hesaplanan ortalama tanecik boyutu ve yüzey pürüzlülüğü değerleri sırasıyla 51,10 ve 64,10 nm olarak elde edilmiştir.

Oluşturulan 3'lü ve 4'lü kalkoprit yapıların morfolojik özelliklerine genel olarak bakıldığında 4'lü kalkoprit yapılar yapılarda yani x=0,25, x=0,50 ve x=0,75 oranlarında yapının tanecik boyutunun küçüldüğü, yüzeye tutunmalarının daha iyi olduğu ve taneciklerin sıklaştığı görülmektedir. Bu da bize Al ve Ga katkısıyla beraber yapının iyileştiğini ve dağılımın homojenlik miktarını arttırdığını göstermektedir. XRD desenlerinden hesaplanan tanecik boyutlarının ve Al-Ga katkısıyla tanecik boyutundaki değişimlerin AFM görüntülerinde de belirgin olduğu ve sonuçların birbiriyle uyum içinde olduğu söylenebilir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Bu tez çalışmasında, güneş pilleri için önem taşıyan $CuAl_xGa_{1-x}Se_2$ ince filmleri, değişen x miktarlarıyla ITO cam alttaş üzerine büyütülmüştür. Bunun için ince film üretim yöntemleri arasında basit ve uygulanabilirliği kolay olan sol-jel yönteminin döndürerek kaplama metodu kullanılmıştır. Değişen Al/Al+Ga konsantrasyonunun $CuAl_xGa_{1-x}Se_2$ ince filmlerin fiziksel özellikleri üzerinde yaptığı etkiyi incelemek amacıyla yapısal, morfolojik ve optiksel özellikleri analiz edilmiştir.

Geçirgenlik grafiği incelendiğinde görünür bölge aralığı olan 400–700 nm aralığında artan Al konsantrasyonuyla geçirgenliğin arttığı görülmektedir. Tauc denklemi yardımıyla hesaplanan CGS ince filmine ait yasak enerji band değeri 1,79 eV iken bu değer CAS ince filmi için 2,62 eV değerine artmıştır. Elde edilen bu değerlerin farklı metotlarla üretilen CAS ve CGS filmleriyle uyum içerisinde olduğu görülmektedir.

XRD kırınım deseni verilen üçlü ve dörtlü kalkoprit ince filmlerin tümünde (211) ve (004) yönelimlerine sahip CAGS kristal yapıları oluşmaktadır. Özellikle artan Al konsantrasyonuyla (211) ve (004) düzlemlerine ait kırınım piklerinin şiddetlerindeki artma ve yarı pik genişliklerindeki azalmanın daha belirgin olduğu söylenebilir. Elde edilen filmler için ortalama tanecik boyutları 30,7 nm - 50,5 nm aralığında değişmekte olduğu belirlenmiştir.

Sol-jel metodu ile elde edilen CAGS ince filmlerinde XRF analiz sonuçları ile deneysel sonuçlar birebir uyuşmaktadır. Bu da yapılan deneysel hesaplamaların ve deneysel çalışmaların doğruluğunu göstermektedir.

Elde edilen ince filmlerin morfolojik özellikleri incelendiğinde üçlü kalkoprit yapıların dörtlü kalkoprit yapılara nazaran tanecik dağılımlarının ve yüzeye tutunmalarının daha iyi olduğu söylenebilir. Yapıya Al-Ga eş katkısıyla birlikte taneciklerin daha sıkılaştığı ve boşlukların kaybolduğu görülmektedir. Ayrıca yüzey görüntülerinden elde edilen tanecik boyutlarının XRD sonuçlarıyla iyi bir uyum gösterdiği de görülmektedir.

5.2. Öneriler

Gerek bilim dünyasında gerekse sanayi dünyasında aygıt tasarlamadan önce tasarlanacak aygıtın en verimli şekilde çalışması hedeflenir. Bu yüzden oluşturulacak yapı için en uygun malzemenin seçilmesi gerekmektedir. Yapmış olduğumuz bu tez çalışmasında soğurma katsayısı yüksek olan ince filmlerin güneş pilleri için önem arz eden soğurucu tabaka olarak kullanılmasını önermekteyiz. Böylece üretilecek pillerin daha verimli çalışmasının sağlanacağını düşünmekteyiz.

Bu çalışmada gerek sentezini yaptığımız gerekse de fiziksel özelliklerini incelediğimiz kalkoprit $CuAl_xGa_{1-x}Se_2$ ince filmlerin, fotoiletkenlik özelliklerinin de incelenerek güneş pili yapılmasını ve verimliliğe olan etkisinin incelenmesini önermekteyiz.

Kalkoprit yapı içerisindeki Cu, Al, Ga ve Se elementlerinin alternatifleriyle değiştirilerek farklı stokiometrik oranlarla yeni algoritmalara sahip yapıların elde edilmesini önermekteyiz.

Son olarak, kalkoprit yapıların elde edilmesinde sıkça kullanılan klasik yöntemler yerine bu çalışmadaki sol-jel yönteminde olduğu gibi farklı yöntemlerin denenmesini önermekteyiz.

KAYNAKLAR

Abram, R. A., Rees, G. J. ve Wilson, B. L. H., 1978, Heavily doped semiconductors and devices, *Advances in Physics*, 27, 799-892.

Akın, S. ve Sönmezoğlu, S., 2012**,** Nanostructured TiO_2 thin films: synthesis and characterisations, *Materials Technology: Advanced Performance Materials*, 27, 342-349.

Aksoy, F., 2005, Kimyasal püskürtme yöntemiyle elde edilen InP ince filmlerinin elektrik, optik ve yapısal özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* Niğde.

Atalay, T., 1995, Yapı ve materyal özellikleri, *Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Derek Fen-Edebiyat Fakültesi*, Ders Notları, Zonguldak.

Bharath, Y., Kumar R. ve Sundara V. R., 2002, Preparation and characterization of CuAlSeZn thin films prepared by co-evaporation, *Solar Energy*, 17, 7417-7421.

Brinker, C. J. ve Scherer, G. W., 1990, Sol-gel science, The Physics and Chemistry of Sol- Gel Processing, *Academic Press Inc.*, London.

Castro, J., Naranjo, J., Durán, L., Meléndez, L., Fermin, J. R., Cendros, J. ve Durante, C. A., 2006, Growth, structure and thermal properties of $CuAl_xGa_{1-x}Se_2$ alloys, *Crystal Research and Technology*, 41, 946-949.

Chen, X. ve Mao, S. S., 2007, Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications, *Chemical Reviews,* 107, 2891-2959.

Chichibua, S. ve Nakanishi H., 1996, Preparation and characterization of $CuAl_xGa_{1-x}Se_2$ alloy layers grown by low-pressure metalorganic vapor phase epitaxy, *Journal of Applied Physics,* 80, 3338-3345.

Chichibu, S., Mizutani, T., Murakami, K., Shioda, T., Kurafuji, T., Nakanishi, H., Niki, S., Fons, P. J. ve Yamada, A., 1998, Band gap energies of bulk, thin-film, and epitaxial layers of $CuInSe_2$ and $CuGaSe_2$, *Journal of Applied Physics*, 83, 3678-3682.

Chichibu, S., Harada, Y., Sugiyama, M. ve Nakanishi, H., 2012, Metalorganic vapor phase epitaxy of $Cu(Al_xGa_{1-x})(S_ySe_{1-y})_2$ chalcopyrite semiconductors and their band offsets, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 64, 1481-1489.

Clain, M., Feldman, A., Kahaner, D. ve Ying, X., 1991, An algorithm and computer program for the calculation of envelope curves, *Computers in Physics*, 5, 145-153.

Coşkun, A., 2010, Nano-dünyanın elektronik gözlüğü elektron mikroskobu, *Bilim ve Teknik Dergisi*, Mayıs.

Çapan, İ., 2003, Organik ince filmlerin Langmuir-Blodgett ince film tekniğiyle üretilmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* Balıkesir.

Çınar, M. O., Ülgen, Ş. D., Çubukçu, E. ve Koçum, İ. Ç., 2005, Molekül algılama amaçlı atomik kuvvet mikroskobu tasarımı ve üretilmesi, *Biyomedikal Mühendisliği Ulusal Toplantısı*, İstanbul.

Cullity, B. D., 1966, Elements of X-ray Diffraction, *Addison Wesley*.

Denton, A. R. ve Ashcroft, N. W., 1991, Vegard's law, *Physical Review A*, 43, 3164.

Diebold, U., 2003, The surface science of titanium dioxide, *Surface Science Reports*, 48, 53- 229.

Dikici, M., 1993, Katıhal fiziğine giriş, *Ondokuz Mayıs Üniversitesi Yayınları*, Samsun.

Durlu, T. N., 1992, Katıhal fiziğine giriş, *Bilim Yayınları*, Ankara.

Erkoç, Ş., 2010, Nanobilim ve nanoteknoloji, *ODTÜ Yayıncılık*, Ankara.

Evcin, A., 2008, Sol jel prosesleri ders notları, *www2.aku.edu.tr/~evcin.*

Faraj, M. G., İbrahim, K. ve Salhin, A., 2012, Fabrication and characterization of thin-film Cu(In,Ga)Se_2 solar cells on a PET plastic substrate using screen printing, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 15, 165-173.

Fischer, B. ve Pigneri, A., 2011, Potential for electrification from biomass gasification in Vanuatu, *Energy*, 36, 1640-1651.

Garcia, J. L., Guillén C. ve Herrero J., 2012, Influence of the annealing temperature on $CuAl_xGa_{1-x}Se_2$ thin films obtained by selenization, *Journal of Materials Science*, 209, 1467-1474-a.

Garcia, J.L., Sotelo, C., Montero, J., Guillén, C. ve Herrero, J., 2012, $CuAl_xGa_{1-x}Se_2$ thin films for photovoltaic applications: structural, electrical and morphological analysis, *Materials Research Bulletin*, 47, 2548-2524-b.

Garcia, J. L. ve Guillén, C., 2011, Formation of semitransparent $CuAlSe_2$ thin films grown on transparent conducting oxide substrates by selenization, *Journal of Materials Science*, 46, 7603-7610.

Gebicki, W., Igalson, M., Zajac, W. ve Trykozko, R., 1990, Growth and characterisation of $CuAl_xIn_{1-x}Se_2$ mixed crystals, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 23, 964.

Green, M. A., Zhao, J., Wang, A. ve Wenhan, S.R., 2001, Progress and outlook for high efficiency crystalline silicon solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 65, 9-16.

Gu, S., Hong, S., Shin, H., Hong, Y., Yeo, D., Kim, J. ve Nahm, S., 2011, Phase analysis of $Cu(In_{1-x}Ga_x)Se_2$ prepared by solvothermal method, *Ceramics International*, 38, 521-523.

Guerra, D., Belcari N., Bisogni M. G., Losa G., Marcatili S., Ambrosi G., Corsi F., Marzocca C., Betta G. D. ve Piemonte C., 2010, Advantages and pitfalls of the silicon photomultiplier (SiPM) as photodetector for the next generation of PET scanners, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 617, 223-226.

Güngör, M., 2005, SiO_2-TiO_2 ince filmlerin sol-jel yöntemiyle üretilmesi ve mikro yapısal karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, *Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü,* Gebze.

Honeyman, W. N., 1969, Preparation and properties of single crystal $CuAlS_2$ and $CuAlSe_2$, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 30, 1935-1940.

Jiang, F. D. ve Feng, J. Y., 2008, Electronic modification of Cu-based chalcopyrite semiconductors induced by lattice deformation and composition alchemy, *Semiconductor Science and Technology*, 23, 025001.

Kaelble, E. F., 1967, Handbook of X-rays for diffraction, emission, absorption, *Instutite of Technology*, California.

Katerski, A., Danilson, M., Mere, A. ve Krunks, M., 2010, Effect of the growth temperature on chemical composition of spray deposited $CuInS_2$ thin films, *Energy Procedia*, 2, 103-107.

Kazmerski, L. L., White, F. R. ve Morgan, G. K., 1976, Thin film $CuInSe_2$/CdS heterojunction solar cells, *Applied Physics Letters*, 29, 268-270.

Kelzenberg, M. D., Daniel, B., Evans, T., Breandan, M., Micheal, G., Morgan, C. ve Nathan, L., 2008, Photovoltaic measurements in single-nanowire silicon solar cells, *Instutite of Technology*, California.

Kessler, M. ve Dominik, R., 2004, Technological aspects of flexible CIGS solar cells and modules, *Solar Energy*, 77, 685-695.

Khelifi, S., Belghachi A., Lauwaert J., Decock K., Wienke J., Caballero R., Kaufmann C. A. ve Burgelman M., 2009, Characterization of flexible thin film CIGSe solar cells grown on different metallic foil substrates, *Energy Procedia*, 2, 109-117.

Kim, N. J., La, H. Y., Im, H. S. ve Ryu, K. B., 2010, Optical and structural properties of Fe-TiO_2 thin films prepared by sol-gel dip coating, *Thin Solid Films*, 518, 156-160.

Kuroishi N., Mochizuki K. ve Kimoto K., 2003, Surface oxidation of CVT-grown $CuAlSe_2$, Materials Letters, 57, 1949–1954.

Kunihiko, T., Noriko M. ve Hisao U., 2007, Preparation of Cu_2ZnSnS_4 thin films by sulfurizing sol–gel deposited precursors, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 91, 1199–1201.

Külcü, N., 2006, Kristal yapı analizi, Ders Notları, Mersin Üniversitesi.

Küpeli, A. Ö., 2005, Güneş pilleri ve verimleri, Yüksek Lisans Tezi, *Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Eskişehir.

Mardare, D. ve Rusu, G. I., 2012, The influence of heat treatment on the optical properties of titanium oxide thin films, *Materials Letters*, 56, 210-214.

Madelung, O., Rössler, U. ve Schulz, M., 2000, Copper gallium selenide ($CuGaSe_2$) band structure, energy gaps, other band energies, *Ternary Compounds, Organic Semiconductors*, 7, 18-23.

Nag, B. R., 1980, Electron transport in compound semiconductors, *Springer-Verlag*, New York.

Park, S. U., Sharma, R., San K. K. ve Lee, J. K., 2012, A study on composition, structure and optical properties of copper-poor CIGS thin film deposited by sequential sputtering of CuGa/In and In/(CuGaIn) precursors, *Journal of Crystal Growth*, 356, 1-10.

Pankove, I. J., 1971, Optical processes in semiconductors, *Prentice-Hall, Inc*. New Jersey.

Peng, S., Cheng, F., Liang, J., Tao, Z. ve Chen, J., 2009, Facile solution-controlled growth of $CuInS_2$ thin films on FTO and TiO_2/FTO glass substrates for photovoltaic application, *Journal of Alloys and Compounds*, 481, 786-791.

Razykov, T. M., Ferekides C. S., Morel D., Stefanakos E., Ullal, H. S. ve Upadhyaya H. M., 2011, Solar photovoltatic electricity: current status and future prospects, *Solar Energy*, 85, 1580-1608.

Reddy, Y. B. K. ve Raja, V. S., 2002, Preparation and characterization of $CuAlSe_2$ thin films prepared by co-evaporation, *Conference Record of the Twenty-Ninth IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 15, 664-667.

Rusu, M,, Wiesner S., Würz, R., Lehmann S., Doka-Yamigno, A., Meeder, D., Fuertes M. M., Bär, V., Koteski, H. E., Mahnke, E., Arushanov, J., Beckmann, K., Höhn, W., Fritsch, W., Bohne, P., Schubert, M., Heuken, A. ve Jäger W. A., 2011, $CuGa_xSe_y$ chalcopyrite-related thin films grown by chemical close-spaced vapor transport (CCSVT) for photovoltaic application: surface- and bulk material properties, oxidation and surface Ge-doping, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95, 1555-1580.

Sarı, H., 2008, Yarıiletken fiziği elektronik ve optik özellikleri, Ders Notları.

San, K., Rahul S., J. K., Sim. ve Cheul R. L., 2013, Band gap engineering of tandem structured CIGS compound absorption layer fabricated by sputtering and selenization, *Journal of Alloys and Compounds*, 563, 207–215.

Sebastian, P. J., Calixto, M. E., Bhattacharya, R.N. ve Rommel, N., 1999, CIS and CIGS based photovoltaic structures developed from electrodeposited precursors, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 59, 125-135.

Shafiee, S. ve Topal, E., 2009, When will fosil fuel reserves be diminidhed?, *Energy Policy*, 37, 181-189.

Shannon, R. D., 1976, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallographica Section A*, 32, 751

Shirakata, S., Chichibu, S., Miyake, H. ve Sugiyama K., 2000, Optical properties of $CuGaSe_2$ and $CuAlSe_2$ layers epitaxially grown on $Cu(In_{0.04}Ga_{0.96})Se_2$ Substrates, *Journal of Applied Physics*, 87, 7294-7303.

Shirakata, S. ve Chichibu, S., 1996, Photoreflectance of Cu-based I–III–VI_2 heteroepitaxial layers grown by metalorganic chemical vapor deposition, *Journal of Applied Physics*, 79, 2043-2054.

Shirakata, S., Chichibu, S., Matsumoto, S. ve Isomura S., 1993, Photoreflectance and photoluminescence studies of $CuAl_xGa_{1-x}Se_2$ alloys, *Japanese Journal of Applied Physics*, 32, 167-170.

Siemer, K., Laer, J., Luck, I., Bruns J., Klenk R. ve Brakunig D., 2001, Efficient $CuInS_2$ solar cells from a rapid thermal process (RTP), *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 67, 159-166.

Snyder, R. L., 1992, Characterization of materials, *VCH Publishers*, New York.

Sönmezoğlu, S., Çankaya, G. ve Serin, N., 2012, Phase transformation of nanostructured titanium dioxide thin films grown by sol-gel method, *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 107, 233-241.

Subramanian, M., Vijayalakshmi, S., Venkataraj, S. ve Jayavel, R., 2008, Effect of cobalt doping on the structural and optical properties of TiO_2 films prepared by sol-gel process, *Thin Solid Films*, 516, 3776-3782.

Swanepoel, R., 1983, Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon, *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, 16, 1214-1222.

Tauc, J., Grigorovici, R. ve Vancu, A., 1966, Optical properties and electronic structure of amorphous germanium physica status solidi, 15, 627-637.

Tauc, J., 1970, Absorption edge and internal electric field in amorphous semiconductors, *Materials Research Bulletin*, 5, 721-729.

Tsai, S., 2004, Deposition and characterization of thin film $CuAlSe_2$, Yüksek Lisans Tezi, *National Sun Yat-sen University Materials Science and Engineering Department*, Taiwan

Vegard, L., 1921, Die konstitution der mischkristalle und die raumfüllung der atome, *Zeitschrift für Physik*, 5, 17.

Wang, F. J., Huang, Y. F. ve Ou, J. F., 2011, Thin-film transistors with sol–gel deposited $Mg_{0.1}Zn_{0.9}O$ films as active channel layer, *Thin Solid Films*, 520, 519-522.

Wei, S. H. ve Zunger, A., 1995, Band offsets and optical bowings of chalcopyrites and Zn-based II-VI alloys, *Journal of Applied Physics*, 78, 6.

Wilson, J. ve Hawkes J. F. B., 2000, Optoelectronics, *Prentice-Hall*, Englewood Cliffs.

Wright, J. D. ve Sommerdijk, N. A., 2003, Sol-gel materials chemistry and applications, advanced chemistry, *Taylor & Francis Book Ltd*, London.

Wood, T. E. ve Dislich, H., 1994, An abbreviated history of sol-gel technology, *Ceramic Transactions,* 55, 3-24.

Wright, J. D. ve Sommerdijk, J. M., 2001, Sol-gel materials chemistry and applications, *CRC Press:* Boca Raton.

Yalçın, C., 2003, Temel Fizik, Arkadaş Yayınevi, Ankara.

Yamada, K., Hoshino N. ve Nakada T., 2006, Crystallographic and electrical properties of wide gap $Ag(In_{1-x},Gax)Se_2$ thin films and solar cells, *Science and Technology of Advanced Materials*, 7, 42-45.

Yılmaz, K. ve Karaağaç H., 2010, Annealing effects on structural, optical and electrical properties of e-beam evaporated $CuIn_{0.5}Ga_{0.5}Te_2$ thin films, *Applied Surface Science,* 256, 6454-6458.

Yoğurtçu, Y. H., 2005, Katıların Fiziği, *Aktif Yayınevi*, İstanbul.

Yu, Z., Yan, Y., Li, S., Zhang, Y., Yan, C., Liua, L., Zhang, Y. ve Zhao, Y., 2012, Significant effect of substrate temperature on the phase structure, optical and electrical properties of RF sputtered CIGS films, *Applied Surface Science*, 171, 5-11.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Erdi AKMAN
Uyruğu : TC
Doğum Yeri ve Tarihi : KARS 12/01/1989
Telefon : 0506 830 95 92
Faks : ------
e-mail : erdiakman3636@gmail.com

EĞİTİM

Derece		Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	:	**Kocamustafapaşa Lisesi, İstanbul**	**2006**
Üniversite	:	**Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Tokat**	**2011**
Yüksek Lisans	:	**Selçuk Üniversitesi, Konya**	

UZMANLIK ALANI

- **İnce filmler**
- **Sentez ve karekterizasyon**
- **Boya duyarlı güneş pilleri**

YABANCI DİLLER

İngilizce,

ALDIĞI LİSANSÜSTÜ DERSLER

1- Fizikte Matematik Metotlar -I-

2- Kuantum Mekaniği -I-

3- Yarı İletkenlerin Optik Özellikleri -I-

4- Düşük Boyutlu Yarıiletken Yapıların Elektronik Özellikleri

5- Yarı İletkenlerin Optik Özellikleri -I-

6- Yarı İletken Ve Fiziği Uygulamaları

7- İnce Film Teknolojisi

8- Yarıiletken Malzemelerin Elektriksel Karakterizasyonu

9- Güneş Pilleri Aygıt Fiziği Üretim Teknolojileri