<u>İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ ENERJİ ENSTİTÜSÜ</u>

GÜNEŞ PİLLERİNİN CIGS SOĞURUCU TABAKASININ RADYASYON KARŞISINDAKİ DAVRANIŞI

DOKTORA TEZİ Utku CANCİ MATUR

Enerji Bilim ve Teknoloji Anabilim Dalı

Enerji Bilim ve Teknoloji Programı

MART 2017



<u>İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ ENERJİ ENSTİTÜSÜ</u>

GÜNEŞ PİLLERİNİN CIGS SOĞURUCU TABAKASININ RADYASYON KARŞISINDAKİ DAVRANIŞI

DOKTORA TEZİ

Utku CANCİ MATUR (301092013)

Enerji Bilim ve Teknoloji Anabilim Dalı

Enerji Bilim ve Teknoloji Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Nilgün BAYDOĞAN

MART 2017



İTÜ, Enerji Enstitüsü'nün 301092013 numaralı Doktora Öğrencisi Utku CANCİ MATUR, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "GÜNEŞ PİLLERİNİN CIGS SOĞURUCU TABAKASININ RADYASYON KARŞISINDAKİ DAVRANIŞI'' başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı :	Prof. Dr. Nilgün BAYDOĞAN İstanbul Teknik Üniversitesi	
Jüri Üyeleri :	Prof. Dr. Asiye Beril TUĞRUL İstanbul Teknik Üniversitesi	
	Prof. Dr. Üner ÇOLAK İstanbul Teknik Üniversitesi	
	Prof. Dr. M. Nizamettin ERDURAN İstanbul Sabahattin Zaim Üniversitesi	
	Doç. Dr. Serço Serkis YEŞİLKAYA Yıldız Teknik Üniversitesi	

Teslim Tarihi: 26 Aralık 2016Savunma Tarihi: 30 Mart 2017



Eşime, aileme ve dostlarıma,



ÖNSÖZ

Öncelikle, doktora eğitimim süresince, bilgi ve deneyimleri ile çalışmalarımın her aşamasında yol gösteren ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen değerli hocam Sayın Prof. Dr. Nilgün BAYDOĞAN'a, deneysel çalışmalarım boyunca bana fikir veren ve yardımlarını esirgemeyen Dr. Sema MEMİŞ'e, laboratuvar çalışmalarımda, benden desteğini ve bilgisini esirgemeyen, pozitif enerjisiyle beni motive eden değerli çalışma arkadaşım Şengül AKYOL VOSS'a desteklerinden dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Doktora eğitimim süresince yakın arkadaşlıkları ile manevi desteklerini ve çalışmalarıma olan güvenlerini her daim hissettiren, beni hiçbir koşulda yalnız bırakmayan arkadaşlarım Arş. Gör. Dr. Nesrin ÇELEBİOĞLU, Arş. Gör. Dr. Filiz KAYADİBİ GÜNAY, Arş. Gör. Dr. Gülay GÜNDAY KONAN, Arş. Gör. Dr. Doğan AKCAN, Arş. Gör. Dr. Seçkin Dündar GÜNAY, Yrd. Doç. Dr. Sevilay UÇAR YÜZBAŞ, Öğr. Gör. Seda MÜFTÜOĞLU, Öğr. Gör. Meral SEZGİN ÖNAY ve Öğr. Gör. Serra ORKAN'a çok teşekkür ederim.

Son olarak, yoğun çalışma tempom süresince sevgisini, anlayışını ve dostluğunu benden esirgemeyen değerli eşim Onur MATUR'a, hayatım boyunca bana gösterdikleri özveri, sevgi, güven ve desteklerinden dolayı annem Sebahat CANCİ, babam Cafer CANCİ, abilerim Kazim CANCİ, Kerim CANCİ, amcam Aslan CANCİ ve halam Hatice CANCİ'ye, ayrıca beni kendi kızları gibi benimseyen ve her koşulda desteklerini sunan, annem Miyase MATUR ve babam Eyüp MATUR'a sonsuz teşekkür ederim.

Aralık 2016

Utku CANCİ MATUR (Fizikçi)



İÇİNDEKİLER

<u>Sayfa</u>

ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xii
SEMBOLLER	XV
ÇİZELGE LİSTESİ	xvi
ŞEKİL LİSTESİ	xiy
ÖZET	XXV
SUMMARY	xxiy
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	9
2.1 CIGS/CdS/ZnO:Al Yarıiletkenlerin Fiziksel Özellikleri	9
2.1.1 CIGS'nin fiziksel özellikleri	9
2.1.2 CdS'nin fiziksel özellikleri	
2.1.3 ZnO:Al'nin fiziksel özellikleri	12
2.2 Yarıiletkenler	14
2.2.1 Yarıiletkenlerin elektriksel özellikleri	
2.2.2 Yarıiletkenlerin optik özellikleri	
2.3 Heteroeklemler	
2.4 Güneş Pilleri	
2.4.1 Tek kristal ve çok kristalli silisyum güneş pilleri	
2.4.2 İnce film güneş pilleri	
2.4.3 Amorf silisyum (a-Si) ince film güneş pilleri	
2.4.4 Kadmiyum tellür (CdTe) ince film güneş pilleri	
2.4.5 Bakır indiyum galyum diselenit (CIGS) ince film güneş pilleri	
2.4.6 Yoğunlaştırıcı sistemler	
2.5 Fotovoltaik Parametreler	
2.6 Sol-Jel Daldırma Tekniği ve Özellikleri	
2.6.1 Sol-jel proses uvgulamaları	
2.6.1.1 Daldırarak kaplama (dip coating)	
3. RADYASYONUN MADDE İLE ETKİLESİMİ	
3.1 Radvasvon Tanımı ve Cesitleri	
3.1.1 Alfa parcacıkları	
3.1.2 Beta parcacıkları	
3.1.3 Gama ısınları	
3.1.4 Nötronlar	
3.1.5 Hizlandırıcılar	
3.2 Radvasvonun Madde İle Etkilesimi	
3.2.1 Yüklü parcacıklar	
3.2.2 Yüksüz parcacıklar	
3 2 2 1 Fotonlar	

3.2.2.2 Nötronlar	.63
3.3 Gama Transmisvon Tekniği	.65
3.4 Elektromanyetik Radvasyon Karsısında Günes Pillerinin Davranısları	.67
3.4.1 Girici elektromanyetik radvasyon karsısında günes pillerinin davranısla	rı
	.68
4. DENEYSEL CALIŞMALAR	.71
4.1 Kullanılan Malzeme ve Ölçüm Yöntemleri	.71
4.1.1 Kullanılan malzemeler	.71
4.1.2 Yapısal karakterizasyon	.72
4.1.2.1 X-ışını kırınımı yöntemi (XRD) analizi	.72
4.1.2.2 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi	.76
4.1.2.3 X-Işını floresans (XRF) spektrometresi analizi	.76
4.1.2.4 Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) analizi	.77
4.1.2.5 Fourier dönüşüm kızılötesi spektroskopisi (FTIR)	.78
4.1.3 Optik karakterizasyon	.79
4.1.3.1 Ultraviyole görünür bölge spektroskopisi (UV/VIS)	.79
4.1.3.2 Fotolüminesans analizi	. 80
4.1.4 Elektriksel karakterizasyon	. 80
4.1.4.1 Dörtlü (4'lü) prop sistemi	. 80
4.1.4.2 Akım gerilim (I-V) ölçümleri	. 81
4.2 Taşıyıcının Hazırlanması ve Temizlenmesi	. 82
4.3 CIGS İnce Filmlerin Hazırlanması ve Sol-Jel Daldırma Yöntemiyle	
Kaplanması	. 84
4.4 CIGS İnce Filmlerin Kütle Yoğunluklarının Piknometre Yöntemiyle	
Belirlenmesi	. 87
4.5 CdS İnce Filmlerin Hazırlanması ve Kimyasal Banyo Yığma (CBD)	
Yöntemiyle Kaplanması	. 88
4.6 ZnO:Al Ince Filmlerin Hazırlanması ve Sol-Jel Daldırma Yöntemiyle	
Kaplanması	. 89
4.7 Omik Kontakların Onemi ve Dc Koparma Yöntemi ile Molibden Büyütülm	esi .90
4.8 CIGS İnce Filmlerin Co-60 Radyoizotopuna Maruz Bırakılması	.95
4.9 Gama Transmisyon Tekniği Düzeneğinin Tanıtımı ve Yapılan Deney	
Çalışmaları	.98
4.10 CIGS İnce Filmlerin Reaktör Nötronlarına Maruz Bırakılması	100
5. BULGULAR	103
5.1 Farklı Tavlama Sürelerinde Tavlanan CIGS İnce Filmler	103
5.1.1 Farklı tavlama sürelerinde tavlanan CIGS ince filmlerin yapısal özellikl	eri 103
5.1.2 Farklı tavlama sürelerinde tavlanan CIGS ince filmlerin optik özellikler	i
	106
5.2 Farklı Konsantrasyonlarda Selenyum Katkılandırılarak Sentezlenen CIGS lı	ice
Filmler	107
5.2.1 Farklı at.%SeO ₂ konsantrasyonlarında sentezlenen CIGS ince filmlerin yapısal özellikleri	108
5.2.2 Farklı at. SeO2 konsantrasyonlarında sentezlenen CIGS ince filmlerin	
optik özellikleri	112
5.2.3 Farklı at.%SeO2 konsantrasyonlarında sentezlenen CIGS ince filmlerin	
elektriksel özellikleri	114

5.3 Sol-Jel Daldırma Yöntemiyle Farklı Kalınlıklarda CIGS İnce Filmlerin	114
Bůyůtůlmesi	. 114
5.3.1 Farklı kat sayısında büyütülen CIGS ince filmlerin yapısal özellikleri	. 115
5.3.2 Farklı kat sayısında büyütülen CIGS ince filmlerin optik özellikleri	. 118
5.3.3 Farklı kat sayısında büyütülen CIGS ince filmlerin elektriksel özellikle	eri
	. 120
5.4 Farklı Daldırma Hızlarında Büyütülen CIGS Ince Filmler	. 121
5.4.1 Farklı daldırma hızlarında büyütülen CIGS ince filmlerin optik özellik	lerı
	. 121
5.4.2 Farklı daldırma hızlarında büyütülen CIGS ince filmlerin yapısal	
	. 123
6. CIGS INCE FILMLERIN RADYASYON IŞLEMLERI SONUÇLARI	. 125
6.1 Farkli at.% SeO ₂ Konsantrasyonlarında Sentezlenen CIGS Ince Filmlerin	
Reaktör Nötronlarına Maruz Bırakılması	. 125
6.1.1 Nötronlara maruz bırakılan farklı at.%SeO ₂ konsantrasyonlarında	
büyütülmüş CIGS ince filmlerin yapısal karakterizasyonu	. 125
6.1.2 Nötronlara maruz bırakılan farklı at.%SeO ₂ konsantrasyonlarında	
büyütülen CIGS ince filmlerin optik özellikleri	. 130
6.1.3 Farklı at.%SeO ₂ konsantrasyonunda sentezlenen CIGS ince filmlerin	
nötronlara maruz bırakılma işlemi öncesinde ve sonrasında	
elektriksel özelliklerinde oluşan değişimler	. 133
6.2 Farklı Sürelerde Tavlanan CIGS Ince Filmlerin Nötronlar Karşısında Davra	anışı
	. 134
6.2.1 Farklı sürelerde tavlanan CIGS ince filmlerin nötronlar karşısındaki op)tik
ve yapısal özellikleri	. 134
6.2.2 Co-60 Radyoizotopu ile İşinlanan Farklı Kalınlıklarda Büyütülen CIG	8
Ince Filmler	. 136
6.2.3 Co-60 radyoizotopu ile işinlanan farklı kalınlıklardaki CIGS ince filml	lerin
	. 139
6.2.4 Co-60 radyoizopu ile işinlanan 11 kat kaplanan CIGS ince filmlerin	142
yapisai ozellikieri.	. 143
o.2.5 CO-00 Tadyol20lopu në işinianan 11 kat kapianan CIOS ince miniemi	110
6 2 6 Co 60 reducizatory ile semlenen forkly kelynlyklarde kenlenen CICS in	. 140
6.2.0 CO-00 Tadyol20lopu ne işinlanan tarklı kalınıklarda kaplanan CIOS in	ice
kataayularinin tayini ya karajaatirilmaa	140
7 CICS İNCE EİLM CÜNES DİLİNİN OLUSTUDUL MAŞI	. 149 1 5 0
7. CIGS INCE FILM GUNEŞ FILININ OLUŞI UNULMASI	. 137
Hazirlanan CICS İnce Filmlerin Karakteristik Özellikleri	150
7.2 Kimyasal Banyo Viğma Vöntemiyle Büyütülen CdS İnce Filmlerin	. 139
7.2 Kiiryasai Dairyo Tigina Tontenriyte Duyututen CuS ince Filmerin Karaktaristik Özellikleri	162
7 3 Sol-Iel Daldırma Vöntemiyle Büyütülen 7nO:Al İnce Filmlerin Karakterici	, 102 tik
Özellikleri	16/
7 4 Sol-Iel Daldırma Vöntemiyle Büyütülen CIGS İnce Film Günes Pilleri	166
7.4.1 CIGS ince film günes nillerinin vanisal ve ontik özellikleri	166
7.4.2 CIGS ince film günes nillerinin akım-gerilim (I-V) özellikleri	170
8 SONUC VE ÖNERİLER	175
KAYNAKI AR	. 181
ÖZGECMİS	. 197
	/ /



KISALTMALAR

%A	: Yüzde Soğurma
% R	: Yüzde Yansıma
%T	: Yüzde Geçirgenlik
AFM	: Atomik Kuvvet Mikroskobu
CBD	: Kimyasal Banyo Yığma
CdS	: Kadmiyum Sülfür
CIGS	: Bakır-Indiyum-Galyum-Selenit
FF	: Dolgu (Fill) Faktörü
FTIR	: Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopisi
ITO	: Indiyum Kalay Oksit
I-V	: Akım Gerilim
PL	: Fotolüminesans
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SLSG	: Soda-Kireç Silikat-Cam
UHV	: Ultra Yüksek Vakum
UV/VIS	: Ultraviyole Görünür Bölge Spektroskopisi
XRD	: X Işınları Kırınımı
XRF	: X-Işını Floresans Spektrometresi
ZnO: Al	: Çinko Oksit Alüminyum
PPTS	: Piozoelektrik Fototermal Spektroskopi
MOCVD	: Metalorganik Kimyasal Buharlaştırma ile Kaplama
PLD	: Darbeli Lazerle Büyütme
UV	: Ultraviyole (Morötesi)
DI	: Deiyonize
DEA	: Dietanolamin
TRIGA	: Training Research Isotope Production General Atomic"



SEMBOLLER

m_e^*	: Elektronun etkin kütlesi
m_h^*	: Boşluğun etkin kütlesi
A	: Alan
Ea	: Aktivasyon Enerjisi
Ec	: İletim bantı
$\mathbf{E}_{\mathbf{g}}$: Yasak enerji bant aralığı
Ei	: İlk durumda ki enerji seviyesi
Ep	: Fonon enerjisini
Es	: Son durumda ki enerji seviyesi
E _v	: Valans bantı
I	: Malzemeye gönderilen ışığın şiddeti
Io	: Malzemeden geçen ışığın şiddeti
Jsc	: Kısa devre akımı
k	: Boltzman sabiti
L	: Uzunluk
η 🦷	: Güneş pilinin verimi
n	: İdeallik faktörü
q	: Elektron yükü
Rs	: Güneş pilinin iç direnci
R _{sh}	: Şönt direnci
Τ	: Mutlak sıcaklık
Voc	: Açık devre gerilimi
W	: Genişlik
X	: Soğurucunun kalınlığı
λ	: Dalgaboyu
ρ	: Öz direnç
σ	: İletkenlik
Φ	: Termodinamik iş fonksiyonu
χ	: Elektron afinitesi
hv	: Fotonun enerjisi
α	: Soğurma katsayısı
μ	: Lineer zayıflatma katsayısı



ÇİZELGE LİSTESİ

<u>Sayfa</u>

Çizelge 2.1 : AM 1.5 spektrumunda (1000 W/m ²) 25°C sıcaklıkta ölçülen güneş pili
verimlilik değerleri
Çizelge 3.1 : Alfa yayınlayan çeşitli radyoizotoplar ve özellikleri. 51
Çizelge 3.2 : Beta yayınlayan çeşitli radyoizotoplar ve özellikleri
Çizelge 3.3 : Gama ışını yayınlayan birkaç radyonüklit ve özellikleri
Çizelge 3.4 : Nötron yayınlayan ikili sistemler.54
Çizelge 4.1 : Deneysel çalışmalar sürecinde kullanılan malzemeler
Çizelge 4.2 : Güneş pilleri malzemelerinin ve kullanılan altlıkların özellikleri. termal
genişleme katsayısı (CTE), yoğunluk82
Çizelge 4.3 : Deneylerde kullanılan Co-60 radyoizotopunun özellikleri.96
Çizelge 4.4 : Deneylerde kullanılan Cs-137 ve Co-60 radyoizotop kaynaklarının
özellikleri 100
Çizelge 5.1 : Farklı at.%SeO ₂ konsantrasyonlarında hazırlanan CIGS ince filmlerin
XRF ölçümleri 111
Çizelge 5.2 : Farklı at.%SeO ₂ konsantrasyonlarında hazırlanan CIGS ince filmlerin
yasak enerji bant aralıkları113
Çizelge 5.3 : Farklı at.%SeO ₂ konsantrasyonlarında hazırlanan CIGS ince filmlerin
özdirenç ve iletkenlik değerleri 114
Çizelge 5.4 : At.%50 SeO ₂ konsantrasyonunda ~200° C sıcaklıkta 60 dk süre ile
tavalanmış, farklı kat değerelerinde hazırlanan CIGS ince filmlerin
kalınlığı 115
Çizelge 5.5 : Farklı kat sayılarında hazırlanan CIGS ince filmlerin (004) düzlemine ait
kristal boyutları117
Çizelge 5.6 : Farklı kalınlıklarda büyütülen CIGS ince filmlerin özdirenç ve elektriksel
iletkenlik değerleri
Çizelge 6.1 : Farklı at.%SeO ₂ konsantrasyonlarında CIGS ince filmlerin nötron
işlemleri öncesinde ve sonrasında hesaplanan özdirenç ve iletkenlik
değerleri
Çizelge 6.2 : CIGS ince filmlerin EDS analizi
Çizelge 6.3 : Gama ışınlarına maruz kalan farklı kalınlıklardakı ince filmlerin
elektriksel özellikleri
Çizelge 6.4 : Farklı kalınlıklarda büyütülen ışınlanmamış ve ışınlanmış CIGS ince
filmlerin Co-60 radyoizotopu karşısındakı kalınlık-bağıl sayımlarının
deneysel ve teorik sonuçları
Çizelge 6.5 : Farklı kalınlıklarda büyütülen işinlanmamış ve işinlanmış CIGS ince
tılmlerin Cs-13/ radyoizotopu karşısındaki kalınlık-bağıl sayımlarının
deneysel ve teorik sonuçları

Çizelge 6.6 : Co-60 radyoizotopu ile ışınlanma işlemi öncesi ve sonrasında Co-60 ve
Cs-137 radyoizotopları karşısında, farklı kalınlıklardaki CIGS ince
filmlerin lineer zayıflatma katsayıları155
Çizelge 7.1 : SeO ₂ kullanılarak hazırlanan CIGS ince film güneş piline ait XRD
difraksiyonlarının kristal boyutları 167
Çizelge 7.2 : Toz Se kullanılarak hazırlanan CIGS ince film güneş piline ait XRD
difraksiyonlarının kristal boyutları 168
Cizelge 7.3 : Işık altındaki CIGS ince film güneş piline ait fotovoltaik özellikler. 172



ŞEKİL LİSTESİ

<u>Sayfa</u>

Şekil 2.1 : CIGS bileşiğinin tetragonal kristal yapısı; Kırmızı=Bakır ; Sarı=Selenye	um O
, Mavi-Indiyulli/Galyulli.	y
Sekii 2.2 : Cu(in,Ga,AI)(S,Se) ₂ kaikoprit yapidaki maizemelerin orgu sabitierine g	11
Salvil 2.3 • Kalkonrit vonun foz diagram	11 11
Sekil 2.5 : Kaikopili yapilili laz diagrafili	11
Sekii 2.4 : CuS bileşigilili ballı alalığı.	12
Sekil 2.5 : ZIIO huli klistal yapisi (vultzit)	15
Sekil 2.7 . N tini yamilatiyan maddanin alyatymylmaar	15
Sekil 2.9 : D tini variletken maddenin eluşturulmaşı	10
Sekil 2.0 : P-upi yannetken maddenin oluşturulması.	17
Sekil 2.10 . Dir varilatkanda tamal soğurma snaktrumu	17 20
Sekil 2.10 : Dir variletkende direkt hant gagigi	20 21
Selvil 2.12 : Dir variletkende indirekt bant geçisi.	21 22
Sekil 2.12 : Dil yalmetkende mullekt bant geçisi.	44
Seki 2.15 : (a) If ve p-upi yarmetkemenn ve (b) n-p neteroektemin energi b	25
Sakil 2 14 . Earld, ärgä sahitlaring sahin ärgälar argundaki utaumguzluk	25 26
Sekil 2.14 : Faikii olgu saoluenne samp olgulet alasindaki uyunisuzluk	20 21
Sekil 2.16 : MDEL vo 7SW firmelorinin CIGS tohonly günge nillerinde von	31
sekii 2.10 ; INKEL ve ZSW initialarinin CIOS tabahii guneş pinerinde yapı	111Ş 24
Sokil 2 17 • CIGS ince film günes nilinin konfigürasyonu	34
Sokil 2.17 : CIOS file film guids printin konfigurasyonu	33 Ev)
bant operijleri	37
Sakil 2 10 • Aydınlatılmış n. n. eklemin hant diyagramı	30
Sokil 2.19 : Günes nilinin elektriksel esdeğer devresi	30
Sekil 2.20 : Ouleş plinin elektriksel eşdegel devresi	<i>3)</i> <i>4</i> 0
Sekil 2.22 Cesitli sol- jel türevli ürünlerin sematik gösterimi	44
Sekil 2.22 . Çeşitli sol- jel türevir ürünerin şematik gösterini.	47
Sekil 3.1 · Alfa beta parcacıklarının gama X-ısınlarının ve nötronların farklı	üc
malzemeden gecisi	uç 50
Sekil 3.2 · Na-22 cekirdeğinin bozunum semaşı	53
Sekil 3.3 · Fotonların madde ile etkilesmesi	59
Sekil 3.4 : Fotonların soğurucu malzeme içinden geçisi	59
Sekil 3.5 : Fotoelektrik olav	60
Sekil 3.6 : Compton sacılması	62
Sekil 3.7 : Cift olusumu	62
Sekil 3.8 : Nötronun bir cekirdekten elastik sacılması	64
Sekil 3.9 : Nötronun inelastik sacılması	65
Sekil 3.10 : Gama transmisvon tekniğinin genel seması	66
Sekil 4.1 : X-ısınları difraktometresi (XRD).	72
, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	

Şekil 4.2 : XRD pik değerinden kristal boyutunun ve örgü geriniminin	
hesaplanması	74
Şekil 4.3 : Örnek numunenin Fityk isimli programın kullanılmasıyla çizilen 20 –	70
dereceler arası XRD analiz sonucu.	75
Şekil 4.4 : Örnek numunenin Fityk isimli programın kullanılmasıyla çizilen 20 –	70
dereceler arası XRD analiz sonucu.	75
Şekil 4.5 : Taramalı elektron mikroskobu (SEM) Quanta FEG 250	76
Şekil 4.6 : X-Işını floresans spektrometresi	77
Şekil 4.7 : UV görünür bölge spektroskopisi	79
Şekil 4.8 : Manuel dört nokta direnç problu ekipmanı.	81
Şekil 4.9 : Akım gerilim ölçümleri için kurulan düzenek ve Keithley 4200	81
Şekil 4.10 : Farklı pH değerlerinde hazırlanmış CIGS çözeltileri	85
Şekil 4.11 : KSV dip coater daldırma işlemi cihazı	86
Sekil 4.12 : KSV dip coater LMX2 cihazına verilen komut	86
Sekil 4.13 : KSV dip coater LMX2 bilgisayar programı başlatma ve durdurma işler	mi.
	87
Şekil 4.14 : Gerçek yoğunluk saptanmasında piknometre ile yapılan tartımla	rın
şematik görünümü	88
Şekil 4.15 : Kimyasal banyo yığma tekniği şeması.	88
Şekil 4.16 : (a) Heidolph MR 3001K magnetik karıştırıcı ve (b) kaplanmış ZnO:	:Al
ince film.	90
Sekil 4.17 : Molibden katmanına ait XRD grafiği	92
Sekil 4.18 : Sol-jel daldırma tekniği kullanılarak CIGS filmlerin oluşturulması	93
Sekil 4.19 : CBD vöntemi kullanılarak CdS ince filmlerin kaplanması.	94
Sekil 4.20 : ZnO: Al pencere tabakanın sol-jel daldırma tekniği ile kaplanması	94
Sekil 4.21 : CIGS ince film günes piline ait konfigürasvon ve hazırlanan filmler	95
Sekil 4.22 : CIGS ince film günes pilinin hazırlanması süreci	95
Sekil 4.23 : Co-60'in bozunum semasi	96
Sekil 4.24 : Co-60 radvoizotopu etrafında örneklerin verlesim düzeni ve kurs	sun
tuğlalar ile örülmüs hücre	97
Sekil 4.25 : Gama transmisvon tekniğinin genel seması ve düzeneği	99
Sekil 4.26 : İTÜ TRIGA Mark-II Eğitim ve Arastırma Reaktörü'ndeki Teğet	sel
Isinlama Tününe örneklerin verlesimi	01
Sekil 4 27 · Nötrona maruz birakma isleminde CIGS ince filmlerin soğurduğu ga	ma
esdeğer doz miktarı	02
Sekil 5.1 : 15 dk taylanan CIGS ince filmin X-ısınları kırınım desenleri	04
Sekil 5.2 • 30 dk taylanan CIGS ince filmin X-işinları kırınım desenleri	04
Sekil 5.3 · 45 dk taylanan CIGS ince filmin X-işinları kırınım desenleri	105
Sekil 5.4 : 60 dk taylanan CIGS ince filmin X-işinları kırınım desenleri	105
Sekil 5.5 : Farklı taylama sürelerinde taylanan CIGS ince filmlerin ontik soğurma	Ve
gecirgenlik snektrumu	106
Sekil 5.6 • Farklı taylama sürelerinde taylanan CIGS ince filmlerin yaşak enerii h	ant
aralıkları	107
Sakil 57 · Sol-jel daldırma tekniği ile at % 20.22 SaQa aklanarak alda adilan CU	GG
jnce filmin X_isinlari kirinim desenlari	00
Solvil 58 · Sol jel doldirmo tekniči ilo ot % 20.75 SoQ- oklanovsk oldo odilon CU	C6
jnce filmin X usulari kirinim dasanlari	00
Sakil 5.0. Sal jal daldırma takniği ile et 9/ 42.25 SaQ, aklanarak alda adilan CU	107 CS
sekii 5.7 : 501-jei dalulillia tekiligi ile at.% 45,25 SeO ₂ eklenerek elde edilen Ul	
ince minim A-ışımları kırınım desenleri	10

Sakil 5 10 · Sol-jel daldırma tekniği ile at % 50 SeOs eklenerek elde edilen CIGS ince
filmin X_isinlari kirinim desenleri
Sakil 5 11 · Sol-jel daldırma tekniği ile cam altlık üzerinde farklı at %SeO2 oranlarında
büyütülen CIGS ince filmlerin optik geçirgenlik ve optik soğurma
spektrumu 112
Sekil 5 12 · Sol-iel daldırma tekniği ile cam altlık üzerinde farklı at %SeO ₂ oranlarında
büyütülen CIGS ince filmlerin vasak enerii hant aralıkları 113
Sekil 5 13 • 5 kat kanlanan CIGS ince filmlerin XRD özellikleri
Sekil 5.13 • 9 kat kaplanan CIGS ince filmlerin XRD özellikleri 116
Sekil 5.15 • 11 kat kaplanan CIGS ince filmlerin XRD özellikleri
Sekil 5.16 · Farklı kalınlıklarda büyütülen CIGS ince filmlerin ontik özellikleri 118
Sekil 5.17 · Farklı kalınlıklarda büyütülen CIGS ince filmlerin absorpsiyon
spektrumu 110
Sekil 518 · Farklı kalınlıklarda büyütülen CIGS ince filmlerin fotolüminesans
değerleri 120
Sekil 5 19 · Farklı daldırma hızlarında hüvütülen CIGS ince filmlerin ontik geçirgenlik
ve soğurma özellikleri
Sekil 5 20 · Farklı cekme hızlarında hüvütülen CIGS ince filmlerin yaşak enerii hant
aralıkları
Sekil 5.21 · 60 mm/dk ve 200 mm/dk daldırma hızlarında kanlanan CIGS ince
filmlerin X-ısını kırınım desenleri
Sekil 5.22 : (a)60 mm/dk daldırma hızında ve (b)200 mm/dk daldırma hızında
kaplanan CIGS ince filmlerin FTIR analizi
Sekil 6.1 : Nötronlara maruz bırakılan at.%20.22 SeO ₂ konsantrasyonunda
sentezlenen CIGS ince filmin X-ısınları kırınım desenleri
Sekil 6.2 : Nötronlara maruz bırakılan at.%50 SeO ₂ konsantrasyonunda sentezlenen
CIGS ince filmin X-ısınları kırınım desenleri
Sekil 6.3 : At.%50 SeO ₂ konsantrasyonunda sentezlenen CIGS ince filmlerin
nötronlara maruz bırakılması islemi (a) öncesinde ve (b) sonrasında SEM
görüntüleri
Sekil 6.4 : At.%20.22 SeO ₂ konsantrasyonunda hazırlanan CIGS ince filmlerin
nötronlara maruz bırakılması işlemi (a) öncesi ve (b) sonrası FTIR
özellikleri128
Şekil 6.5 : At.%50 SeO2 konsantrasyonunda hazırlanan CIGS ince filmlerin nötronlara
maruz bırakılması işlemi (a) öncesi ve (b) sonrası FTIR özellikleri 129
Şekil 6.6 : Farklı at.%SeO2 konsantrasyonlarda hazırlanan CIGS ince filmlerin
nötronlara maruz bırakılması işlemi sonrası optik özellikleri 131
Şekil 6.7 : Farklı at.%SeO2 konsantrasyonunda hazırlanan CIGS ince filmlerin
nötronlara maruz bırakılması sonrasında yasak enerji bant aralık
değerleri132
Şekil 6.8 : At.%20,22 ve at.%50 SeO2 konsantrasyonunda hazırlanan CIGS ince
filmlerin nötronlara maruz bırakılmadan önce ve sonra değişen yasak
enerji bant aralık değerleri 132
Şekil 6.9 : Farklı tavlama sürelerinde tavlanan ve nötrona maruz bırakılan CIGS ince
filmlerin optik soğurma ve geçirgenlik spektrumu 135
Şekil 6.10 : 45 dk ve 60 dk sürelerle tavalanan CIGS ince filmlerin nötronlara maruz
bırakılması işlemi öncesi ve sonrasındaki optik geçirgenlik ve optik
soğurma değerleri135
Şekil 6.11: 60 dk süre ile tavlanan CIGS ince filmlerin nötronlara maruz bırakılması
işlemi öncesi ve sonrasındaki XRD desenleri136

Şekil 6.12 : 0,02 Gy doz ışınlanan, farklı kat sayısındaki CIGS ince filmlerin optik
Solvil 6 13 • 0.02 Cy doz yanlanan farklı ket gaygandaki CICS ince filmlərin artik
Sekii 0.15 : 0,05 Gy doz işimanan, farklı kat sayısındaki CIOS ince mimerin optik
Solvil 6 14 • 0.05 Gy doz jamlanan, farklı kat sayışındaki CICS ince filmlərin antik
Sekii 0.14 : 0,05 Gy doz işimanan, faikii kat sayısındaki CIOS ince inimerin optik
Selvil (15 - Forthe dog doğunlarında Co. (0 reducinatoru) ile combinen 11 bet kombinen
Şekil 0.15 : Farkil doz degerlerinde Co-ob radyolzolopu ile işinlanan 11 kal kaplanan
CIGS ince nimierin optik geçirgenlik ve optik sogurma degişimi 141
Sekil 6.16 : 11 kat kaplanan CIGS ince filmlerin işinlama oncesinde ve sonrasındaki
absorbsiyon spektrumlari
Sekil 6.17 : 11 kat kaplananCIGS ince filmlerin Co-60 radyoizotopu ile işinlanma
öncesi ve sonrasi fotolüminesans özelliklerindeki değişim
Şekil 6.18 : 11 kat kaplanan CIGS ince filmlerin işinlama öncesinde ve sonrasındaki
XRD özellikleri
Şekil 6.19 : 11 katlı CIGS ince filmlerin işinlama öncesi SEM görüntüsü
Şekil 6.20 : 11 katlı CIGS ınce filmlerin ışınlama sonrası SEM görüntüsü
Şekil 6.21 : 11 kat kaplanan CIGS ince filmlerin Co-60 radyoizotopuna maruz
bırakılma işlemi (a) önce ve (b) sonra FTIR özellikleri 147
Şekil 6.22 : CIGS ince filmlerin ışınlama öncesinde ve sonrasında kalınlığa bağlı
özdirençleri149
Şekil 6.23 : Farklı kalınlıklarda büyütülen ışınlanan ve ışınlanmayan CIGS ince
filmlerin Co-60 ve Cs-137 radyoizotopları karşısındaki bağıl şiddet
değişimleri154
Şekil 6.24 : Farklı kalınlıklardaki ışınlanmış ve ışınlanmamış CIGS ince filmlerin Co-
60 ve Cs-137 radyoizotopları karşısındaki lineer zayıflatma
katsayıları155
Şekil 7.1 : SeO ₂ kullanılarak hazırlanan CIGS ince filmlerin optik geçirgenliği 159
Şekil 7.2 : Toz Se kullanılarak ve 1 kat kaplanarak büyütülen CIGS ince filmlerin
geçirgenlik özellikleri160
Şekil 7.3 : Toz Se kullanılarak ve 3 kat kaplanarak büyütülen CIGS ince filmlerin
geçirgenlik özellikleri 160
Şekil 7.4 : Toz Se kullanılarak hazırlanan CIGS ince filmine ait yasak enerji bant
aralığı 161
Şekil 7.5 : Toz Se kullanılarak hazırlanan CIGS ince filmine ait AFM görüntüsü. 161
Sekil 7.6 : CBD yöntemi ile hazırlanmış CdS ince filmlerin XRD desenleri 162
Şekil 7.7 : Kimyasal banyo yığma yöntemi ile elde edilen CdS filmlerin optik
geçirgenlik spektrumu
Sekil 7.8 : Kimyasal banyo yığma yöntemi ile elde edilen CdS filmin absorpsiyon
spektrumu
Sekil 7.9 : CBD vöntemi ile hazırlanan CdS ince filmlerin AFM görüntüleri 164
Sekil 7.10 : ZnO: Al ince film günes piline ait XRD desenleri
Sekil 7.11 : Sol-iel daldırma vöntemi ile elde edilen ZnO:Al filmine ait optik
gecirgenlik spektrumu
Sekil 7.12 : Sol-iel daldırma vöntemi ile elde edilen ZnO:Al filmine ait absorpsivon
spektrumu
Sekil 7.13 : Soda kirec cam altlık üzerine SeO2 kullanılarak hazırlanan CIGS ince film
günes pilinin XRD desenleri
Sekil 7.14 : Toz Se kullanılarak hazırlanan CIGS ince film günes niline ait XRD
desenleri
100

Şekil 7.15 : CIGS ince filmine ve CIGS ince film güneş piline ait fotolüminesa	ans
özellikler1	169
Şekil 7.16 : CIGS, ZnO:Al ve CdS ince filmlerine ait fotolüminesans özellikler1	170
Şekil 7.17 : CIGS ince film güneş pilinin karanlık ortamdaki I-V karakteristiği 1	171
Şekil 7.18 : İleri yön geriliminin karanlıkta Log(I)-V karakteristiği 1	171
Şekil 7.19 : İleri yön geriliminin aydınlıkta Log(I)-V karakteristiği 1	172
Sekil 7.20 : CIGS ince film günes pilinin ışık altındaki I-V karakteristiği 1	173





GÜNEŞ PİLLERİNİN CIGS SOĞURUCU TABAKASININ RADYASYON KARŞISINDAKİ DAVRANIŞI

ÖZET

Teknolojinin gelişmesi ile beraber enerji ihtiyacının artışı, alternatif enerji kaynaklarına ilgiyi artırmıştır. Bu konuda günümüzde ilgi çeken çalışma konuları arasındaki p-tipi kalkoprit yapıdaki bakır-indiyum-galyum-diselenit CuIn_xGa_(1-x)Se₂ (CIGS) ince film güneş pilleri, fotovoltaik enerji dönüşümü ile foton enerjisini elektrik enerjisine dönüştüren aygıtlardır.

Literatürde, CIGS ince film güneş pillerindeki CIGS soğurucu katman, yüksek vakum gerektiren termal buharlaştırma, darbeli elektron büyütme, metalorganik kimyasal buharlaştırma ile kaplama (MOCVD), moleküler demet epitaksi (MBE) ve darbeli lazerle büyütme (PLD) gibi birçok farklı yöntemle üretilebilmektedir. Fakat bu çalışmada, literatürde detayları belirtilmemiş, farklı ve özgün bir reçete kullanılarak hazırlanan CIGS ince filmler, sol-jel daldırarak kaplama tekniği ile ekonomik bir şekilde büyütülmüştür.

Bu tez çalışmasında, CIGS ince filmler, bazı üretim parametreleri değiştirilerek, farklı tavlama sürelerinde, farklı kalınlıklarda, farklı atomik yüzde selenyum dioksit (at.% SeO₂) konsantrasyonunda, farklı daldırma hızlarında ve farklı selenyum kaynakları kullanılarak, büyütülmüştür. XRD, SEM, FTIR, XRF, AFM, UV görünür bölge spektroskopisi, PL ve 4'lü prop direnç ölçümleri alınarak, en iyi yapısal, optik ve elektriksel özellikleri gösteren CIGS ince filmlerin üretilmesi hedeflenmiştir. Ayrıca, CIGS ince filmler, reaktör nötronlarına ve Co-60 radyoizotopuna maruz bırakılarak, filmlerin, iyonizan radyasyon karşısındaki davranışları test edilmiş ve elektriksel özelliklerinde oluşan değişimler incelenerek, uzay ve havacılık teknolojisi uygulamalarında kullanımının artırılması amaçlanmıştır.

Bu doktora tez çalışmasının, ilk kısmında ultra ince CIGS ince filmleri büyütebilmek için, selenyum kaynağı olarak SeO₂ bileşiği kullanılıp, CIGS çözeltisi sentezlenmiştir. Öncelikle, sol-jel daldırarak kaplama tekniği kullanılarak hazırlanan CIGS ince filmlerde, tavlama süresinin kristalit yapı üzerine etkisini incelemek amacıyla, bu ince filmler, ~200°C sıcaklıkta, dört farklı sürede (15, 30, 45 ve 60 dk) tavlanmışlardır. 60 dk'lık sürede, ~200°C'de tavlanan CIGS ince filmlerin, en iyi yapısal ve optik özelliklere sahip olduğu görülmüştür. Bu tez çalışmasının ikinci kısmında, farklı at.% SeO₂ konsantrasyonlarında, CIGS çözeltileri sentezlenmiştir. Sol-jel daldırarak kaplama yöntemi kullanılarak üretilen CIGS ince filmlerde, en uygun at.% SeO₂ konsantrasyonunun, at.%20,22 SeO₂ konsantrasyonu olduğu belirlenmiştir. Fakat nötronlara maruz bırakılan, at.%50 SeO₂ konsantrasyonundaki CIGS ince filmlerin, yapısal performansındaki değişimlere bağlı olarak, bu konsantrasyondaki CIGS ince filmlerin, optik ve elektriksel davranışlarındaki gelişimler sonucunda, nötronlar ile yapılan çalışmalarda, at.%50 SeO₂ konsantrasyonunun, sol-jel daldırarak kaplama yöntemiyle oluşturulan CIGS ince filmler için daha uygun olduğu belirlenmiştir. Bu doktora tez çalışması kapsamında, her bir katmanı etüvde işlemden geçirilen ve böylece, kat ve kat üst üste daldırılarak büyütülen CIGS ince filmlerin, farklı daldırma sayılarında, yapısal, optik ve elektriksel özellikleri incelenmiştir. 11 kat daldırılarak büyütülen CIGS ince filmlerin (kalınlığı ~300 nm), optik geçirgenlik ve yansıtıcılık değişimlerine bağlı olarak, en uygun optik soğurmayı verdiği belirlenmiştir. Ayrıca, bu üretim parametrelerinde oluşturulan, CIGS ince filmlerin, elektrik direncinin azalmasına bağlı olarak, elektriksel iletkenliğinin arttığı görülmüştür. Bu tez çalışmasında yapılan bir diğer çalışmada, sol-jel daldırarak kaplama esnasında, daldırma hızı değiştirilerek, CIGS ince filmler büyütülmüş ve 200 mm/dk'lık daldırma hızında, daldırılarak hazırlanan CIGS ince filmlerin, en uygun optik ve yapısal özelliklerde gelişme gösterdiği belirlenmiştir.

Bu doktora tez çalışmasındaki, nötronlarla yapılan işlemlerde, farklı at.%SeO₂ konsantrasyonlarında sentezlenen, ve farklı tavlama sürelerinde tavlanan, CIGS ince filmler, nötronlara maruz bırakılmıştır. Reaktör nötronlarına maruz bırakılan, at. %50 SeO₂ konsantrasyonundaki CIGS ince filmlerin, 60 dk süresince, ~ 200°C'de tavlandığında, en uygun yapısal, optik ve elektriksel özellikleri gösterdiği belirlenmiştir. Nötronlarla CIGS yapının etkileşimi, sonucu optik geçirgenlik ve yansıma değerleri azalarak, optik soğurma değeri ve elektriksel iletkenliği yükselmiştir.

CIGS ince filmler, farklı kalınlıklarda kaplandıktan sonra, üç farklı doz değerinde, Co-60 radvoizotopuna maruz bırakılarak, vapısal, optik ve eletriksel özelliklerinde olusan değişimler incelenmiştir. Co-60 radyoizotopi ile ışınlanan CIGS ince filmlerde, iyonizan radyasyonun etkisiyle, filmlerin optik yansıtıcılık ve geçirgenlik özellikleri değişmiş, optik soğurma özelliği artmıştır. 0,02, 0,03 ve 0,05 Gy olmak üzere, üç farklı dozda gama ışınlarına maruz bırakılan CIGS ince filmlerdeki, optik ve elektriksel özelliklerde, kısmen bir gelişme olduğu belirlenmiştir. 11 kat kaplanan ve 0,05 Gy'lik doz değerinde, Co-60 radyoizotopuna maruz bırakılan CIGS ince filmlerin, diğer kat sayısında oluşturulan filmlere göre, optik ve eletriksel özelliklerinde iyileşme olduğu görülmüş ve daha iyi kristalin özellik gösterdiği belirlenmiştir. Kaplama sayısı artırılmış ve daha sonra gama ışınlarına maruz bırakılmış CIGS ince filmlerde, yüzeysel elektrik direnci azalırken, film tabaka sayısının artmasıyla, gama radyasyonu lineer zayıflatma katsayısının, maruz kalınan tavlama süresindeki artışa ve kısmen artan kütle voğunluğuna bağlı olarak arttığı tespit edilmistir. Gama radvasyonu icin lineer zayıflatma katsayısı, 0,662 MeV (Cs-137 radyoizotopundan yayınlanan) ve ~ 1,25 MeV (Co-60 radyoizotoplarından yayınlanan) olmak üzere, iki farklı gama foton eneriisinde değerlendirilmistir. Cs-137 radvoizotopu kullanılarak vapılan gama geçirgenlik testlerinde, 11 kat kaplanmış CIGS ince filmlerin en yüksek lineer zayıflatma katsayısı değerine, 0,05 Gy'lik doza maruz kalmış ince filmlerde ulaşılmıştır. Benzer şekilde, Co-60 radyoizotopu kullanılarak yapılan gama gecirgenlik testlerinde, 11 kat kaplanmış ve ışınlanmış CIGS ince filmlerin en yüksek lineer zayıflatma katsayısı değeri, 0,05 Gy'lik doza maruz kalmış ince filmlerdedir.

CIGS ince film güneş pilleri, CIGS çözeltisinde, Se kaynağı olarak toz Se elementi içeren pratik bir yöntem kullanılarak üretilmiştir. CIGS ince filmler, kalkoprit yapıda, p-tipi soğurucu tabaka olarak kullanıma uygun hale getirilmiştir. CIGS ince film güneş pilinde, yasak enerji bant aralığı 2,3 eV olan n-tipi CdS tampon tabaka, kimyasal banyo yığma yöntemi ile büyütülmüştür. CdS üzerine kaplanan şeffaf ZnO:Al tabaka, sol-jel daldırma tekniği kullanılarak, 3,2 eV yasak enerji bant aralığında üretilmiştir. Bu konfigürasyonda hazırlanan CIGS ince film güneş pillerinin, aydınlık (100 mW/cm²) ve karanlık ortamda alınan akım-gerilim ölçümlerinden yola çıkarak, karanlıktaki

idealite faktörü n=33,78, aydınlıkta ki idealite faktörü n=1,5 olarak hesaplanmıştır. CIGS heteroeklemine ait idealite faktörünün, UV ışığı altındaki değerinin, karanlık akımdan daha düşük olduğu belirlenmiştir. CIGS ince film güneş pili oluşturmak amacıyla, SLSG (soda kireç silikat cam) /Mo /CIGS /CdS /ZnO:Al /Al konfigürasyonuna sahip CIGS ince film güneş pilleri, sol-jel daldırma tekniği kullanılarak ~%0,2 verimlilikte ekonomik ve çevre ile dostu bir şekilde üretilmiştir. Ayrıca hazırlanan CIGS ince film güneş pillerinin uzay ve havacılık uygulamalarında ve yüksek irtifalı uçaklarda kullanımının uygun olabileceğini işaret etmiştir.



BEHAVIOR OF CIGS ABSORBER LAYER OF SOLAR CELLS AGAINST TO RADIATION

SUMMARY

Along with the development of technology, the increase in energy demand has increased the interest in alternative energy sources. The p-type chalcopyrite CIGS thinfilm solar cells belong to alternative energy sources are devices that convert photon energy into electrical energy through photovoltaic energy conversion. Chalcopyrite copper indium gallium (di)selenide-Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS) thin films are good canditates for thin film solar cell applications due to high absorption coefficient ($>10^5$ cm⁻¹). CIGS thin films have direct band gap and tunable energy band gap that can be changed from 1.0 eV to 1.7 eV by increasing the gallium amount of the absorber. CIGS thin film solar cells have high conversion efficiency among all thin-film polycrystalline solar cells. 21% efficiency has been reported for Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS) and CdTe. The highest confirmed 'one sun' cell and module results measured under the global AM 1.5 spectrum (1000 Wm⁻² at 25°C (IEC 60904-3: 2008, ASTM G-173-03 global for CIGS thin film solar cell efficiency is 22.3%, V_{oc} is 0.4219 V, shortcircuit current density (J_{sc} is 39.38 mA/cm² and the FF is 78.2%.

In the literature, the CIGS absorber layer can be produced by many different methods, such as high vacuum thermal evaporation, pulsed electron growth, metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD), molecular beam molecular beam epitaxy (MBE), and pulsed laser magnification (PLD). However, in this study, CIGS thin films were economically deposited by sol-gel dip coating technique using a different and unique recipe, which is not described in detail in the literature.

In this thesis, CIGS thin films were grown at different annealing times, at different thicknesses, at different at.%SeO₂ concentration, at different dipping rates and at different selenium source. XRD, SEM, FTIR, XRF, AFM, UV Visible Region Spectroscopy PL and 4 point pobe resistivity measurements are performed to characterize the CIGS thin films showing the best structural, optical and electrical properties. In addition, CIGS thin films were exposed to reactor neutrons and Co-60 radioisotope and their behavior against ionizing radiation was tested and the changes in their electrical properties were investigated to increase their use in aerospace and space technology applications.

In the first part of this doctoral dissertation study, the CIGS solution was synthesized using the SeO₂ compound as a selenium source to grow ultra-thin CIGS thin films. First, thin films were annealed at ~200°C for four different durations (15, 30, 45 and 60 min) in order to investigate the effect of annealing time on the crystallite structure in CIGS thin films prepared by using the sol-gel dip coating technique. CIGS thin films annealed at ~200°C for 60 min have been found to have the best structural and optical properties. In the second part of this thesis study, CIGS solution was synthesized at different SeO₂ at.% concentrations. It was determined that the optimum selenium concentration in the production of CIGS thin film by using the sol-gel method, was at

at.%20,22 SeO₂, but it was preferred to use at at.50% SeO₂ concentration, depending on the development of CIGS thin films after neutron exposure. In our third study, structural, optical, and electrical properties of CIGS thin films fabricated on soda-lime silicate glass substrates using a layer-by-layer sol-gel dip-coating method was investigated at different dipping numbers. It was determined that the CIGS thin films (thickness ~300 nm), dipped 11 times, gave the best optical absorption due to the optical reflection at the surface of film. In addition, the electrical conductivity of CIGS thin films formed in these production parameters was found to be increased due to the reduction of electrical resistance. In another part of this thesis, CIGS thin films were grown by changing the dipping speed during sol-gel dip coating technique and CIGS thin films were prepared by dipping at 200 mm/dk. dipping rate exhibited the best optical and structural properties.

In the next sections of our study, the CIGS thin films, synthesized at different at.% SeO_2 concentrations and annealed at different annealing times, were exposed to neutrons in the processing with reactor neutrons. It has been determined that the CIGS thin films prepared at a at.50% SeO_2 concentration and annealed at ~200°C during 60 min exposed to reactor neutrons exhibit the best structural, optical and electrical properties. The at.% SeO_2 ratio in the structure increased, due to their interactions with neutrons resulting in the decrease of optical transmittance and reflectance leads to an increase in the absorbance and electrical conductivity.

In addition, CIGS thin films coated at different thicknesses were exposed to Co-60 gamma radioisotope, and the changes in the structural, optical and electrical properties were investigated at three different doses. The optical reflectance and transmittance properties of the CIGS thin films irradiated by Co-60 radioisotope films, decreased and the optical absorbance increased due to the effect of ionizing radiation. It was determined that the films exposed to three different doses of gamma rays such as 0.02, 0.03 and 0.05 Gy, were improved in terms of optical and electrical properties. It has been determined that CIGS thin films exposed to Co-60 gamma radioisotope at a dose of 0.05 Gy, coated with 11 layers exhibit the best crystalline structure, optical and electrical properties. It has been found that the increasing of the deposited layer and exposed to gamma rays, increase the gamma radiation attenuation coefficient by increasing the number of film layers while decreasing the surface electrical resistance. The gamma radiation linear attenuation coefficient has been found to increase due to the increase in the duration of the annealing being exposed and partly due to increased bulk density. Therefore, the linear attenuation coefficient for gamma radiation was evaluated at two different gamma photon energies, namely, 0.662 MeV (emmited from Cs-137 radioisotope) and ~ 1.25 MeV (emmited from Co-60 radioisotopes). In the gamma transmission technique tests using both the Cs-137 and Co-60 radioisotope, the highest linear attenuation coefficient was performed at irradiated (0.05 Gy) 11layer deposited CIGS thin films. The irradiation process and the increase of thickness of CIGS thin films caused a higher linear attenuation coefficient, higher absorption and improvement in electrical conductivity. The increase of the linear attenuation coefficient indicated the rise of the density of the irradiated CIGS thin film, due to the improvement of the grains of the irradiated thin films. The irradiation effect on CIGS thin films was thus investigated in order to examine modifications induced by the cumulative dose of gamma radiation.

CIGS thin film solar cells are produced using a practical method that includes the element of powder Se as a Se source.in a CIGS solution. CIGS thin films have been made suitable for use as a p-type absorber layer in the chalcopyrite structure.The CdS

layer used as n-type buffer layer in CIGS thin-film solar cells, with a forbidden energy bant gap of 2.3 eV was grown by chemical bath deposition method. The transparent ZnO: Al layer coated on CdS was produced at the forbidden energy bant gap of 3.2 eV using the sol-gel dip coating technique. The optical and structural properties exhibit that CIGS thin is crystallized in the well known chalcopyrite structure and the energy bant gap of the CIGS thin film, CdS and the ZnO:Al similar with the literatüre. The CIGS thin film that derived by sol-gel technique was suitable to obtain an absorber layer for the use in high efficiency thin film solar cells at the Al/ZnO:Al/CdS/CIGS/Mo/ SLSG configuration. Also it can be used as a diode for electrical applications.

The I–V characteristics of the CIGS based solar cells under UV light(100 mW/cm²) and in the dark exhibit the ideality factor n=1.5 for under UV light, n=33.78. dark current. It has been determined that the value of the ideal factor of the CIGS decay is lower than the dark current value under UV light.

The improvement of the optical and electrical properties of irradiated CIGS thin films was investigated in order to evaluate their utility as an absorber layer in solar cell applications for aerospace technology. A suitable sol-gel CIGS solutionwas developed in order to determine the effects of irradiation on CIGS thin films. The CIGS thin film with 11 layers (thickness ~ 300 nm) exhibited the best optical absorbance, with decreasing reflectance and electrical resistivity on the surface of the thin films. The development of graininess in CIGS thin films irradiated by the Co-60 radioisotope resulted in the improvement of optical absorbance. The enhancement of the grainy nature of the irradiated CIGS thin films caused a decrease of the reflectance of the thin films. The increase of surface roughness led to the decrease of optical transmittance along with the decrease of reflectance. Additionally, the improvement of crystallinity due to the ordering of the sublattice of Cu and In atoms also resulted in the decrease of the electrical resistivity after irradiation at 0.05 Gy. The improvement of grains in the irradiated CIGS thin films resulted in the increase of the gamma attenuation coefficient with the decrease of electrical resistivity. Therefore, the linear attenuation coefficient for gamma radiation was evaluated at two different gamma photon energies, namely, 0.662 MeV (emmited from Cs-137 radioisotope) and ~1.25 MeV (emmited from Co-60 radioisotopes). Irradiation with gamma rays led to the increase of the linear attenuation coefficient of the CIGS thin films. The increase of the linear attenuation coefficient indicated the rise of the density of the irradiated CIGS thin film. due to the improvement of the grains of the irradiated thin films. The irradiation effect on CIGS thin films was thus investigated in order to examine modifications induced by the cumulative dose of gamma radiation. These results are pertinent for applications of these materials in high-altitude flight operations.

As a result of all these studies, CIGS thin films were prepared by using sol-gel dip coating method on Mo coated soda-lime-silicate glass (SLSG). The solution was produced by using a practical method containing trioctylphosphine to provide some progress on scientific and industrial innovation on preparation of CIGS solution for the use in CIGS thin film solar cells. The n-type transparent conductive ZnO:Al thin film layer was deposited by sol-gel dip coating technique too. The buffer layer CdS is deposited by chemical bath deposition. Hence, the CIGS solar cell with the Al/ZnO:Al/CdS/CIGS/Mo/SLSG configuration was fabricated with the economical and more eco-friendly technique. The optical and structural properties exhibit that CIGS thin is crystallized in the well known chalcopyrite structure and the energy band gap of the CIGS thin film, CdS and the ZnO:Al similar with the literature. The I–V characteristics of the CIGS based solar cells exhibited the diode properties with the solar efficiency $\sim 0.2\%$. The ideality factor is found to less for the CIGS/CdS/Zno:Al heterojunction under UV light (n =1.5) than the dark current (33.78) because of the recombination within the material. The CIGS thin film that derived by sol–gel technique was suitable to obtain an absorber layer for the use in high efficiency thin film solar cells at the Al/ZnO:Al/CdS/CIGS/Mo/ SLSG configuration. Also it can be used as a diode for electrical applications.

1. GİRİŞ

Son zamanlarda, enerji talebi, sanayileşme ve nüfusun hızla büyümesi nedeniyle en üst seviyelere ulaşmıştır. Buna karşın, enerji talebinin hali hazırda büyük kısmını karşılayan konvansiyonel enerji kaynaklarından fosil yakıtların, özellikle de petrolün, önümüzde ki 200-300 yıl içerisinde tükeneceği tahmin edilmektedir [1]. Enerji krizi konusundaki farkındalık, araştırmacıları bu anlamda yeni çözüm arayışlarına, özellikle, yenilenebilir ve çevre ile daha dost olan alternatif enerji kaynaklarının geliştirilmesi için, çeşitli araştırmalara yönlendirmiştir.

Alternatif enerji kaynaklarından olan güneş enerjisi, tükenmez, kirlilik içermeyen, elektriksel verimliliği yüksek, gelecekteki enerji ihtiyacını, daha yaygın bir şekilde karşılayabilecek düzeye ulaşabilecek, cazip bir kaynaktır. Güneş enerjisi kullanım yöntemleri genel olarak fototermal ve fotovoltaik olmak üzere iki kategoriye ayrılmaktadır. Fototermal sistemlerde güneşten gelen radyasyon doğrudan ısı enerjisi olarak kullanılabildiği gibi elektriğe dönüştürülerek kullanmakta mümkün olabilmektedir. Fotovoltaik sistemler ise doğrudan güneş ışığını elektriğe dönüştüren sistemlerdir.

Fotovoltaik etki, ilk olarak Alexandre-Edmond Becquerel [2] tarafından 1839'da bir elektrolit çözeltisindeki elektrotlardan birine ışık yönlendirildiğinde fotovoltaj gözlemlemesi ile keşfedilmiştir. Adams ve Day'de [3], katı selenyumdaki fotovoltaik etkiyi ilk gözlemleyen kişiler olmuşlardır. Yaklaşık 40 yıl sonra, Lange [4], Grondhal [5] ve Schottky [6] selenyum ve bakır oksit fotovoltaik hücreler üzerinde ilk çalışmaları yapmışlardır. 1954'te Chapin ve arkadaşları [7] %6 verimlilikle tek bir kristal silikon fotovoltaik hücreyi oluşturduklarını rapor etmişler ve aynı yıl Reynolds ve ark. [8], Cu_xS/CdS heteroeklemini ~%6 verimlilik değerlerine ulaştırdıklarını bildirmişlerdir. %6'dan fazla verimlilik gösteren GaAs güneş pilleri ilk kez 1956'da Jenny ve arkadaşları tarafından bildirilmiştir [9]. İlk olarak 1958'de, silisyum (Si) temelli güneş pilleri, Vanguard I uydusunda, uzay programı için kullanılmıştır. Bunlar, fotovoltaiklerin tarihi gelişimlerini bildiren ve fotovoltaikleri bugün uydular için, en önemli güç kaynağı haline getiren, öncü çalışmalardır. Fakat, uzay çalışmaları için hazırlanan güneş pillerinin maliyetinin yüksek olması, bu alanda yapılan çalışmaları sınırlamaktadır. Ancak, ince film güneş pilleri, çok az miktarda, maliyeti yüksek yarı iletken malzeme gerektirdiğinden, enerji üretimi için alternatif bir seçenek oluşturmuştur. Günümüzde fotovoltaikle ilgili yapılan çalışmalarda, tek kristal silikon teknolojisine alternatif oluşturabilecek yüksek performanslı, maliyeti az, çevre ile dost, kararlı ve esnek ince film güneş pillerinin geliştirilmesine önem verilmektedir. Bu anlamda, bakır-indiyum-galyum-diselenit (CIGS) ince film güneş pilleri esnek, soğurucu katsayısı yüksek, enerji dönüşüm verimliliği yüksek, maliyeti düşük ve radyasyon dayanımı yüksek ince film güneş pilleri olarak sıklıkla, çalışılan konular arasındadır. Bakır-indiyum-galyum-diselenit (CIGS) güneş pillerinde rapor edilen en yüksek dönüşüm verimi ~ %22,6 değerlerine ulaşmış ve çok-kristalli Si-tabanlı güneş pillerinin rekor değerini aşmıştır [10]. Esnek özellikteki, CIGS ince film güneş pilleri, konvansiyonel olarak kullanılan silikon solar hücrelerine karşı, güçlü bir alternatif oluşturmuşlardır.

Bakır-indiyum-galyum-diselenit CuIn_xGa_(1-x)Se₂ (CIGS) tabanlı ince film güneş pilleri, enerji üretimi açısından düşük maliyetli olduğundan ince film güneş pili teknolojileri arasında en çok tercih edilenlerden biridir. İnce film teknolojisinin düşük maliyette olmasının nedeni, yarıiletken malzemenin, geniş alanlara, istenilen kalınlık değerlerinde uygulanabilirliğidir. CIGS ince filmlerin görünür bölgedeki yüksek soğurma katsayısı, bu filmlerin, güneş pillerinde soğurucu tabaka olarak kullanılmasını uygun kılmaktadır. CIGS ince filmler birçok farklı metodla büyütülebilmektedir. Bunlardan bazıları; yüksek vakum gerektiren termal buharlaştırma [11], darbeli elektron büyütme [12], metalorganik kimyasal buharlaştırma ile kaplama (MOCVD) [13], molekül ışınlı molecular beam epitaksi (MBE) [14] ve darbeli lazerle büyütmedir (PLD) [15].

CIGS ince film tabanlı güneş pilleri çoğunlukla buharlaştırma [16] ve selenizasyon [17] işlemleri kullanılarak üretilmektedir. Fakat kullanılan bu yöntem oldukça karmaşık bir proses olmakla beraber, buharlaştırma işlemi esnasında yüksek vakum gerektiğinden, üretim maliyeti artmakta ve bu durum ince film üretimini sınırlamaktadır. Ayrıca selenium (Se) eklenmesi sırasında uygulanan selenizasyon işlemi sırasında kullanılan toksik H₂Se hayli zehirlidir ve altlık üzerine yapışma sorunu ile karşılaşılabilmektedir. Son yıllarda, CIGS ince filmlerin kaplanmasına dair yaşanılan bu problemler, araştırmacıları, çözelti bazlı maliyeti düşük kaplama
yöntemlerine yönlendirmiştir [18]. CIGS ince film üretiminde kullanılan çözelti bazlı baskı ile [19] ve nanopartikül-mürekkep [20] kullanarak büyütme teknikleri çevreye zarar vermeyen maliyeti düşük yöntemlerdendir. Vakum kullanmadan oluşturulan çözelti bazlı hazırlanan CIGS ince film güneş pillerinde verim %15,2 değerlerine ulaşmıştır [21].

Literatürde CIGS ince filmler ve CIGS ince film güneş pilleri ile ilgili bir çok çalışmaya rastlamak mümkündür. Bunlardan bazıları;

MyoungGuk ve ark., Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS) ince filmleri, vakumsuz doğrudan çözelti bazlı bir yöntem ve ardından selenizasyon ile ekonomik bir şekilde üretmişlerdir. Selenyumlu filmlerde kalkopirit CIGS yapıda üst ve karbon yoğunluklu alt tabaka olmak üzere çift katmanlı bir yapı oluşmuştur. İletken karbon yoğunluktaki amorf alt tabakanın, tamamlanan güneş pillerinde ana akım yollarını belirlediği sonucuna ulaşmışlardır [22].

Yapılan başka bir çalışmada, CuIn_{1-x} Ga_xSe₂ (CIGS) ve CuInSe₂ (CIS) ince filmler ısıl işlem ve vakum kullanılarak elektrobirikim yöntemi ile indiyum (In), galyum (Ga) ve selenyum (Se) eklemesi yapılarak kaplanmıştır. Bu filmlerin yapısal ve optoelektronik özellikleri incelenmiştir. Bu filmlerde indiyum (In) zengin yüzey tabaka ve bakır (Cu) zengin bulk tabaka oluşmuştur. Elektrobiriktirme yöntemi kullanılarak kaplanan CIGS ince film güneş pillerinde elektrik dönüşüm verimi %9,8 seviyelerine geliştirilmiştir [19].

Hsiang-Chen Wang ve ark., CIGS ince filmleri vakum ve selenizasyon gerektirmeyen maliyeti düşük, solvotermal yöntemini kullanarak büyütmüşlerdir. Bu yöntemle üretilen filmlerde yapılan deneylerde sentezlenmiş kükürt veya selenit nanopartiküllerinin aktivasyon enerjisini düşürmek ve sıvıdaki kompozit materyallerin süspansiyon haline getirilmiş katı maddesinin dağılımını ve kararlılığını arttırmak için reaksiyon çözeltisi olarak oleylamin kullanmışlardır. Fakat oleylamin kullanımının, güneş pillerinde verimliliği etkileyen, taşıyıcıların transferini sınırladığı tespit edilmiştir. Yapılan deneysel çalışmalar neticesinde, Cu:In:Ga:Se elementlerinin en iyi birleşme oranının, 1:0,7:0,3:2 olduğunu belirlemişlerdir [23].

Ying Liu ve ark., CIGS ince filmleri döndürmeli kaplama (spin coating) metodu ve selenizasyon yöntemi kullanarak iki aşamada, ekonomik bir şekilde büyütmüşlerdir.Yapılan çalışmalar sonucunda, döndürmeli kaplama yöntemi

kullanılarak hazırlanan CIGS ince filmlerin kristal özelliklerinde kötüleşme olduğu belirlendiğinden, solvotermal yöntem kullanılarak, büyütme işlemi tekrarlanmış ve filmlerin yapısal özelliklerinin düzeldiği belirlenmiştir [24].

Se Jin Park ve ark.. CuIn_xGa_{1-x}Se_yS_{2-y} (CIGS) ince filmleri, Cu, In, Ga elementleri ile çözelti oluşturularak, üç adımda ısıtma tekniği kullanarak (oksidasyon, sülfürizasyon ve selenizasyon) kaplamışlardır. CIGS ince filmleri, molibden (Mo) ve flor katkılı kalay oksit (FTO) kaplanmış cam altlıklar üzerinde büyütmüşler ve Mo kaplı olan altlıklarda daha iyi elektrik dönüşüm verimi elde ettiklerini belirtmişlerdir [25].

Ju-Heon Yoon ve ark., püskürtme ile biriktirme yöntemi kullanılarak kaplanan molibden arka kontağının mikroyapılarının püskürtme basıncına bağlı olarak, soda kireç cam altlıktan soğurucu tabaka CIGS'ye, sodyum (Na) difüzyonu üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Na iyonu difüzyonunun, Mo katmanı yüzeylerine adsorbe edilen oksijen miktarına ve Mo kalınlığına kuvvetle bağlı olduğunu belirlemişlerdir [26].

D. Brémaud ve ark., CIGS ince filmleri, Cu, In, Ga ve Se elementlerini düşük sıcaklıkta, buharlaştırarak alüminyum (Al) folyo altlık üzerinde büyütmüşlerdir. Al folyo üzerinde hazırlanan CIGS ince film güneş pilinden, AM 1.5 G'de %6,6 dönüşüm verimliliği elde etmişlerdir. Kimyasal banyo yığma yöntemiyle kaplanan CdS tampon tabakasına geçen Al elementlerinin filmin fotovoltaik özelliklerinin gelişiminde etkili olduğunu belirlemişlerdir [27].

Athar JAVED, fiziksel buharlaştırma yöntemi ile CuInSe bileşiğine bir miktar Ga ekleyerek optik bant aralığını büyüterek (1,32 eV) solar spektrumla uyumlu hale getirmiş ve yaptığı çalışmalar sonucunda, CIGS ince filmlerin, 200° C sıcaklıkta bir saat kadar tavlama işlemine maruz bırakılmasının, filmlerin optik ve elektriksel özelliklerini geliştirdiğini belirlemiştir [28].

Takuya Satoh ve ark., esnek CIGS güneş pilini %12,3 verimlilikte ITO/ZnO/CdS/CIGS/Mo/SiO₂ konfigürasyonunu, paslanmaz çelik altlık, üzerinde büyütmüş fakat yapılan bu çalışma sonucunda CIGS ince fimlerin açık devre voltajının (V_{oc}) soda kireç cam altlıklara göre daha az olduğunu belirlemişlerdir. Bu durumun yalıtkan tabakadan (SiO₂) değil Na eksikliğinden kaynaklandığı sonucuna varmışlardır [29]. Ayrıca yapılan başka bir çalışmada, CIGS ince filmlerin hava ortamında tavlanması sonucunda, Se eksikliğinden kaynaklanan, yüzeyde boşta kalmış bağlantıların pasifize olduğu ve böylece yapı içerisindeki tanecik sınırlarında oluşan yeniden birleşmelerin azaldığı belirtilmiştir. Hava ortamında yapılan tavlama işleminin p tipi CIGS ince filmlerin elektriksel özelliklerinde iyileşme sağladığı gösterilmiştir [30].

CIGS ince filmlerin radyasyon dayanımı literartürde yapılan bir çok çalışma ile desteklenmiş ve CIGS ince film güneş pillerinin radyasyon karşısındaki dayanımı bu güneş pillerinin uzay ve havacılık uygulamalarında kullanılmasını mümkün kılmıştır.

Sugiyama ve ark., alfa-ışını, proton ve gama ışınlarının Cu (In, Ga) Se₂ (CIGS) güneş pillerinin elektriksel özellikleri üzerine etkisini ve CIGS ve CuInSe₂ (CIS) ince filmlerin fotolüminesans spektrumu üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. 10⁹ cm² düzeyinde düşük ışınlama akıcılığı durumunda, alfa-ışını ve proton kullanarak yapılan parçacık ışınlaması sonrasında CIS ve CIGS ince filmler bozulmamış olsa da, ışınlamanın, CIGS güneş pillerinin arayüzlerinde eser miktarda bozulma oluşturduğunu belirtmişlerdir. Öte yandan, CIS ve CIGS ince filmlerin gama ışınlarına karşı toleransının iyi olduğunu göstermişlerdir. Yapılan bu çalışma sonucunda görülmüştür ki dalga radyasyonunun etkisi parçacık radyasyonu ile karşılaştırıldığında kristalin bozunması için yetersiz kalmıştır [31].

Karsten Otte ve ark., silindir boyama ile kaplama (roll to roll) tekniği kullanarak polimid altlık üzerine yüksek verimlilikte (%15) esnek CIGS ince film güneş pilleri üretmişlerdir. Ürettikleri esnek CIGS ince film güneş pillerinin yüksek radyasyon dayanımı, yüksek enerji verimliliği ve düşük maliyete sahip olduğunu belirterek uzay çalışmalarında uygun olduğunu göstermişlerdir [32].

Messenger ve ark., iki farklı enerji değerinde ürettikleri (1,17 ve 1,33 MeV) Co-60 radyoizotopunu madde ile etkileştirdiklerinde hem kompton elektronu hem de fotoelektronlar tarafından üretilen yüksek enerji değerlerine ulaşmışlardır. Co-60 kaynağından üretilen gama ışınlarının, yerdeğiştirme zararlarının, deneylerindeki hızlandırıcılara alternatif oluşturabileceğini belirtmişlerdir. Co-60 radyoizotopları hem ucuz hem de parçacık hızlandırıcılara oranla daha geniş bir mevcudiyete sahip oldukları için radyasyon testlerinde kullanımının uygun olduğunu çalışmalarında belitmişlerdir [33].

J.Tringe ve ark., CIGS ince film güneş pilini düşük dozda 50 KeV'lik X-ışınına maruz bırakmış 50 KeV'lik X-ışınlarıyla yapılan testler snucunda CIGS yapısının iyonize radyasyondan eser miktarda etkilendiğini tespit etmişlerdir. 1 MeV enerjili elektronlarla iyonize olmayan radyasyonla yaptıkları çalışmalarda bozulmaların daha çok olduğunu gözlemlemişlerdir. 50 KeV'lik X-ışınlarının dozunu yükselttiklerinde, güneş pilinin bazı fotovoltaik parametre değerlerinin azaldığını gözlemlemişlerdir. Aşırı iyonize radyosyandan etkilenmiş ve zarar görmüş CIGS güneş pillerinin tavlama yöntemiyle iyileştirilebileceğini vurgulamışlardır [34].

Akaki ve ark., PPTS (piozoelektrik fototermal spektroskopi) yönteminini kullanarak CuInSe₂ (CIS) güneş pillerinde proton ışınlanması sonrasında oluşan kusurları incelemişler ve bu yöntemin ışınlanmadan kaynaklı oluşan kusurları tespit etmek için uygun bir yöntem olduğu sonucuna varmışlardır [35].

Jasenek Raua, yüksek verimliliğe sahip olan heteroeklem ve yapılı Cu/(In,Ga)/Se₂/CdS/ZnO güneş pillerini 0,5, 1 ve 3 mega elektron volt (MeV) enerjiye sahip elektron ışınlaması ve sonrasında 4 MeV enerjili proton ışını etkisine maruz bırakmışlardır. CIGS ince film güneş pillerinde kusurların oluşmasında ışınlamanın etkisini incelemişlerdir. Yapılan çalışmada kullanılan elektron ve proton şiddeti 10¹⁸ cm⁻²'den 10¹⁴ cm⁻²'ye kadardır. Işınlama sonrasında güneş pillerinin verimliliğindeki azalma radyasyondan kaynaklı oluşan kusurların CIGS soğurucu tabakada içerisinde yeniden birleşemelerde gelişme sağlaması ve açık devre geriliminde kayıplar oluşturması (V_{OC}) şeklinde açıklanmıştır. Yapılan incelemeler sonucunda hem elektron hem de proton ışınlanmasından elde edilen datalar karşılaştırıldığında basit karakteristik bozulmaların oluştuğu gözlemlenmiştir [36].

Yapmış olduğumuz literatür çalışmaları sonucunda, radyasyon kaynaklı oluşan değişimlerde, 1 MeV'lik elektron ve 10 MeV'lik proton ışınımı yapılarak geleneksel teknikler kullanılmış ve güneş pillerinin radyasyon toleransları bu şekilde belirlenmiştir. Fakat, gelişen güneş pili teknolojisine paralel olarak, radyasyon testleri için farklı parçacık hızlandırıcılarına ve alternatif tekniklerin bulunmasına ihtiyaç duyulmuştur. Bu bağlamda, literatürde radyasyon bilim ve teknolojileri kapsamında kullanılabilecek CIGS ince filmlerin üretilmesi ve geliştirilmesi amacına yönelik, çok sayıda detaylı araştırma mevcut değildir. Bu doktora tezi kapsamındaki araştırmaların, incelenmesi ve değerlendirilmesi neticesinde elde edilebilecek bilgi ve yorumlar ile

ileri teknoloji ürünü olabilecek, CIGS ince filmlerin üretilmesi ve geliştirilebilmesi olanaklı hale gelebilecektir.

Literatürde yapılan tüm bu çalışmalardan farklı olarak, doktora tez çalışmamızda, CIGS ince filmler, ekonomik olması, kimyasal kompozisyonun istenildiği gibi ayarlanabilmesi, toz boyutunun mikronun altında olabilmesi, düşük sıcaklıkların yeterli olması, yeni malzemeler elde edebilmenin mümkün olması ve hava kirliliğine neden olmaması nedeniyle sol-jel daldırarak kaplama tekniği kullanılarak büyütülmüştür. Sol-jel daldırarak kaplama tekniği kullanılarak büyütülmüştür. Sol-jel daldırarak kaplama tekniği kullanılarak büyütülen CIGS ince filmler, İTÜ TRIGA Mark-II Eğitim ve Araştırma Reaktörü'nün Teğetsel Işınlama Tüpü kullanılarak, reaktör nötronlarına ve Kobalt-60 (Co-60) radyoizotopu kullanılarak, gama radyasyonuna maruz bırakılmış ve iyonizan radyasyon karşısındaki davranışları test edilerek, CIGS ince film güneş pillerinde soğurucu tabaka olarak kullanılmıştır.

Detayları literatürde başkaları tarafından daha önce açıklanmamış olan, özgün bir CIGS reçetesi hazırlanmış ve bu doktora tez çalışmasının ilk kısmında, bu reçete kullanılarak, hazırlanan CIGS çözeltisinden

- (a) ~200°C sıcaklıkta farklı tavlama sürelerinde [37],
- (b) farklı atomik yüzde selenyum dioksit (at.%SeO₂) konsantrasyonlarında,
- (c) farklı daldırma sayısında [38],
- (d) farklı daldırma hızında ve [39],
- (e) farklı selenyum (Se) kaynağı kullanılarak,

CIGS ince filmler hazırlanmıştır. Yapılan bu çalışmalar sonucunda, X Işınları Kırınımı (XRD), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), X-Işını Floresans Spektrometresi (XRF), Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM), Ultraviyole Görünür Bölge Spektroskopisi (UV/VIS), Fotolüminesans (PL) ve 4'lü prop direnç ölçümleri alınarak yapısal optik ve elektriksel analizleri belirlenmiş ve en iyi üretim parametrelerine sahip CIGS ince filmler üretilmiştir.

Bu doktora tez çalışması kapsamında, farklı at.%SeO₂ konsantrasyonlarında hazırlanan ve ~200°C sıcaklıkta farklı tavalama sürelerinde tavlanan CIGS ince filmler İTÜ TRIGA Mark-II Eğitim ve Araştırma Reaktörü'nün Teğetsel Işınlama Tüpü

kullanılarak, reaktör nötronlarına maruz bırakılmıştır. Yapılan nötron calışmaları sonucunda CIGS ince film güneş pillerinde maruz kalınan nötronlardan dolayı oluşan kusurların, filmlerin, yapısal optik ve elektriksel özelliklerinde gelişme sağladığı belirlenmiştir. Ayrıca, farklı kat sayılarında (5, 7, 9, 11 kat) hazırlanan CIGS ince filmler, Co-60 radyoizotopu kullanılarak, gama radyasyonuna maruz bırakılmış ve filmlere uygulanan farklı üç doz değerinde (0,02, 0,03, 0,05 Gy) yapısal optik ve elektriksel gelişimleri incelenmiştir. Yapılan bu çalışmada radyasyon kaynağı olarak Co-60 kullanılarak, hem fotoelektrik olay hem compton saçılması hem de çift oluşumu olaylarının üçünün de görülme ihtimali artırılmaya çalışılmıştır. Yapılan bu çalışma sonucunda 11 kat kaplanan ve 0,05 Gy doza maruz bırakılan CIGS ince filmlerde en iyi yapısal optik ve elektriksel gelişme olduğu belirlenmiştir [38]. Co-60 radyoizotopu ile ışınlanan ve ışınlanmayan, farklı kalınlıklarda sol-jel daldırma tekniği kullanılarak hazırlanan CIGS ince filmlerin, gama radyasyonu için doğrusal zayıflatma katsayısı, 0,662 MeV (Sezyum-137 (Cs-137) radyoizotopundan yayınlanan) ve ~1,25 MeV'lik (Co-60 radyoizotoplarından yayınlanan) olmak üzere, gama transmisyon tekniği kullanılarak, iki farklı gama foton enerjisinde değerlendirilmiştir [38].

Bu doktora tez kapsamında yapılan tüm çalışmalar sonucunda, en iyi üretim parametrelerine sahip CIGS ince filmler oluşturulmuştur. Hazırlanan bu CIGS ince filmlerin iyonizan radyasyon karşısındaki yapısal, optik ve elektriksel özelliklerindeki değişimi, reaktör nötronları ve Co-60 radyoizotopu kullanılarak değerlendirilmiştir. CIGS ince film güneş pilini oluşturabilmek için, soda kireç silikat cam (SLSG) altlıklar üzerine, molibden (Mo) arka kontak, de koparma tekniği kullanılarak oluşturulmuştur. Bu oluşturulan Mo arka kontak üzerine, CIGS ince filmler sol-jel daldırma tekniği kullanılarak kaplanmıştır. Daha sonra, CIGS soğurucu tabaka üzerine, kadmiyum sülfür (CdS) n-tipi yarıiletken tampon tabaka, kimyasal banyo yığma (CBD) yöntemi kullanılarak kaplanmıştır. CdS üzerine, çinko oksit alüminyum (ZnO:Al) iletken şeffaf tabaka, sol-jel daldırma tekniği kullanılarak kaplanmıştır. Hazırlanan CIGS ince film güneş pillerinde, omik kontak alabilmek için, en üst kısımdaki ön kontaklar, alüminyum (Al) kullanılarak büyütülmüştür. CIGS ince film güneş pillerinin akım-gerilim (I-V) ölçümleri alınmış ve bu ölçümler analiz edilerek ~%0,2 verimlilikte, CIGS ince film güneş pilleri özgün, pratik ve ekonomik bir şekilde üretilmiştir [40].

2. GENEL BİLGİLER

2.1 CIGS/CdS/ZnO:Al Yarıiletkenlerin Fiziksel Özellikleri

Bu doktora tez çalışması kapsamında, CIGS ince film güneş pilleri, Mo kaplı soda kireç cam altlıklar üzerine, sol-jel daldırarak kaplama tekniği kullanarak, p-tipi CIGS ince filmlerin, kimyasal banyo yığma yöntemi kullanarak, güneş pillerinde tampon tabaka olarak bilinen n-tipi CdS ince filmlerin ve tampon tabaka üzerine de sol-jel daldırma tekniği kullanılarak geçirgen şeffaf ZnO:Al ince filmlerin kaplanması, işlemleri sırası ile gerçekleştirilerek büyütülmüştür. Bu işlemler gerçekleştirilmeden önce her tabakanın fiziksel özellikleri detaylı bir şekilde incelenmiştir.

2.1.1 CIGS'nin fiziksel özellikleri

Bakır-indiyum-diselenit (CIS), bakır-galyum-diselenit (CGS) ve bunların alaşımı olan bakır-indiyum-galyum-diselenit (CIGS) gibi yarıiletken bileşikler periyodik cetvelde I-III-VI₂ grubuna ait tetragonal (dörtgen) kristal yapısında, kalkoprit (bakır pirit), p-tipi özellikte yarıiletken malzemelerdir [41]. Şekil 2.1'de CIGS kristalinin dörtgen kristal yapısı gösterilmiştir [42].



Şekil 2.1 : CIGS bileşiğinin tetragonal kristal yapısı; Kırmızı=Bakır (Cu); Sarı=Selenyum (Se); Mavi=İndiyum/Galyum (In/Ga).

Şekilden de anlaşılacağı üzere, her I grubu (Cu-kırmızı) veya III grubu (In/Ga-mavi) atomunun VI. gruba ait Se (sarı) elementi ile dört bağlantısı, Se elementininde bakır atomu ile iki, indiyum atomu ile iki bağlantısı olduğu belirtilmiştir [41].

CuIn_xGa_(1-x)Se₂'de, x'in değişimi yapı içerisindeki Ga oranına bağlı olarak enerji bant aralığında değişiklikler meydana getirmektedir. CuIn_xGa_(1-x)Se₂ formülündeki x 1 (saf bakır indiyum selenit) ile 0 (bakır galyum selenit) arasında değişen değerler alabilmektedir. Bakır kalkoprit bileşikleri Cu(In, Ga, Al)(Se, S)₂, x değerine bağlı olarak 1,04 eV'den (CIS) [43], 2,4 eV'ye (CuGaSe) [44] kadar değişen yasak enerji bant aralığı değerleri almaktadır. CuAlS₂ bileşiğinin enerji bant aralığı 2,7 eV olarak hesaplanmıştır [41]. Bu bağlamda bakır kalkoprit bileşiklerinin görünür bölge spektrumunun büyük bir kısmını kaplayabildiği görülmüştür. Bakır kalkopritler doğrudan bant aralığına sahip, soğurma katsayısı yüksek bileşiklerdir. 1:0.7:0.3:2 oranında birleştirilerek oluşturulan CIGS ince filmlerin enerji bant aralığı 1,5 eV olarak hesaplanmıştır. CIGS ince filmlerin bant aralığında ki değişim filmlerin hem optik hem de elektriksel özelliklerini belirgin bir şekilde etkilemektedir. İnce filmlerin iletkenlikleri katkılama ve bileşik içerisindeki elektriksel elementlerin konsantrasyonları değiştirilerek ayarlanabilmektedir. Örneğin, CIGS ince filmlerde ptipi iletkenlik, yüksek selenyum buhar basıncı altında tavlama yaparak, az miktarda bakır (Cu) katkılandırılarak oluşturulmuştur [45]. CIGS ince filmlerin, bakırca (Cu) zengin, selenyum (Se) miktarı az olan bilesimlerinde ise n-tipi iletkenlik görülmüştür [46]. CIGS yariiletken malzemelerin elektron ilgisi CdS, CdZnS, kalay katkılı indiyum oksit (ITO) ile uyumluluk göstermektedir. Şekil 2.2, kalkoprit yapıdaki, bazı malzemelerin örgü sabitleri ve yasak enerji bant aralıklarını göstermektedir [41].

CIGS ince filmlerin faz diagramı, ince film fotovoltaik teknolojisinde kullanılan diğer materyallerle karşılaştırıldığında çok karmaşıktır. Şekil 2.3'de Haalboom ve arkadaşlarının üzerine çalışmış olduğu, CuInSe₂'nin faz diagramı gösterilmiştir [47]. Şekil 2.3'de α -faz (CuInSe₂), β -faz (CuIn₃Se₅), δ -faz (yüksek sıcaklıktaki sfalerit faz) ve Cu γ Se fazı olmak üzere dört farklı faz durumu gösterilmiştir [41]. Yapılan analizler sonucunda, α -fazına komşu olan diğer tüm fazların aynı yapısal özelliği gösterdiği, β fazının sıralı çift kusurlardan oluşmuş kusurlu kalkoprit faz olduğu belirlenmiştir [41].



Şekil 2.2 : Cu(In,Ga,Al)(S,Se)₂ kalkoprit yapıdaki malzemelerin örgü sabitlerine göre yasak enerji bant (Eg) aralıklarının değişimi.



Şekil 2.3 : Kalkoprit yapının faz diagramı.

2.1.2 CdS'nin fiziksel özellikleri

Kadmiyum sülfür (CdS) yarıiletken malzeme olarak fotovoltaik uygulamalarda son 50 yıldır araştırılan en önemli malzemelerden biridir. CdS ilk olarak 1950'lerde %6 verimlilikle Cu_x/CdS heteroeklemli ince filmlerde incelenmiştir. II. grup elementleri ile VI. grup elementlerinden oluşan II-VI bileşik yarıiletkenlerinden olan CdS, kübik ve hegzagonal yapıda olabileceği gibi yapısında her iki türü de bulundurabilen bileşiklerdendir [48]. CdS, doğrudan bant geçişli n tipi fotoiletken bir yarıiletkendir ve

elektromanyetik spektrumun görünür bölgesinde oda sıcaklığında 2,42 eV dar yasak enerji bant aralığı ile yüksek absorbsiyon katsayısına ve kolay ohmik kontak yapısına sahiptir. CdS (2,42 eV) n tipi yarıiletkeni, CdTe (1,45 eV), InP (1,35 eV), Cu₂S (1,2 eV) ve CuInSe₂ (1,01 eV) gibi p tipi yarıiletkenlerle birleşerek düşük maliyetli ve ışığa duyarlı polikristal pencere malzemesi olarak heteroeklem güneş pillerinde sıklıkla kullanılmaktadır [49]. Ayrıca CdS yarıiletkeni CIGS güneş pillerinde tampon tabaka olarak da kullanılmaktadır. Kadmiyum sülfit, hegzagonal, kübik, eksen ve açılarına sahip iki kristal yapıda bulunur. CdS yarıiletkeninin kübik yapısı ve enerji bant aralığı Şekil 2.4'de gösterildiği gibidir [50].



Şekil 2.4 : CdS bileşiğinin bant aralığı.

CdS filmlerin bileşimi çözeltideki Cd oranına ve tuzların konsantrasyonuna bağlıdır. CdS filmlerinin büyütülmesinde bir çok farklı teknik kullanılmaktadır. Bunlardan bazıları; Epitaksiyel "Molecular Beam Epitaxiel-MBE", Kimyasal Püskürtme "Spray Pyrolyses-SP", Kimyasal Vakum Altında Çöktürme "Electrochemical Deposition-ECD", "rf-sputtering", Isısal buharlaştırma "Thermal Evaporation-EP" ve Kimyasal Çöktürme "Chemical Bath Deposition-CBD" gibi yöntemlerdir. Ayrıca Sinterleme ile Ekrana Baskı "Screen Printing with Sintering SPWS" de yöntemi de düzlemsel ya da ohmik kontaklı veya her iki tür kontaklı materyal üretmek için uygundur [48, 51].

2.1.3 ZnO:Al'nin fiziksel özellikleri

Çinko oksit (ZnO) malzemesi, geniş bant aralığına sahip ~3,37 eV [52], n tipi [53], II-VI grubu yarıiletkenlerinden olup altıgen vürtzit yapısına (c=5,205 ve a=3,249) sahiptir [54, 55]. Şekil 2.5'de de gösterildiği üzere her bir Zn elementi komşusu olan dört oksijen (O) atomu ile dörtyüzlü bir bağ yapmaktadır [55]. ZnO' da oluşan n tipi iletkenlik stokiometri sapmalarına bağlı olarak oluşan oksijen boşlukları ve arayer çinko elementlerinin, iletim bantının hemen altında ki çok derin olmayan verici seviyesinin yükselmesi ile oluşur [56]. ZnO, 10^{-3} - $10^5 \Omega$.cm aralığında özdirenç kontrolüne [53], 0,4-2 µm optik dalgaboyu aralığında yüksek şeffalığa [57] ve görünür bölgede yaklaşık olarak %80-90 geçirgenliğe sahiptir [58].



Şekil 2.5 : ZnO'nun kristal yapısı (vürtzit) [59].

Ayrıca zehirli olmaması [60], doğada çokça bulunması, yüksek kimyasal, mekanik [61] ve termal kararlılıkla [62] beraber, yüksek özdirence [53] sahip olması, ZnO'nun optik ve elektriksel özelliklerine [61] bağlı olarak son zamanlarda sıklıkla önerilen şeffaf iletken oksit (TCO) olarak kullanılmasının yolunu açmıştır. Son yıllarda, saydam iletken oksit (TCO) filmlerin bilimsel ve endüstriyel alanda oldukça ilgi uyandırmıştır. Bütün bu özelliklerine bağlı olarak ZnO'lar, güneş pillerinde şeffaf elektrot olarak [63] gaz sensörlerinde, varistör ve ışık yayan diyotlar gibi birçok optoelektronik uygulamalarda kullanılmaktadır [64].

Saf ZnO ince filmler oksijene duyarlı olduğundan zamanla oksijenin soğrulması ile özdirenci azalmaktadır. ZnO'in katkılamaya uygun olması, onun kullanım alanlarını genişletmiştir. Al katkılı ZnO (ZnO:Al), saf ZnO'ya göre daha düşük özdirence ve daha iyi kararlılığa sahiptir. Al katkılı ZnO filmler (AZO), CIGS ince film güneş pillerinde ön kontak olarak kullanılmaktadır. ZnO ince filmler bir çok farklı yöntemle üretilebilmektedir. Bunlardan bazıları; püskürtme, iyon yardımlı depozisyon,

püskürtme pirolizi, kimyasal buhar birikimi (CVD), metal organik kimyasal buhar birikimi (MOCVD), atomik tabaka birikimi ve pulsed lazer ablasyon (PLA) [65], reaktif buharlaştırma ve sol-jel işlemi [66] gibi tekniklerdir.

Heteroeklem yapılı p/n tipi taşıyıcılar üzerine oluşturulan ZnO filmler güneş pili ve optoelektronik cihaz üretiminde kullanılmaktadırlar [67, 68]. Bu heteroeklem yapıların en büyük avantajı büyük bağlanma enerjisi ve silisyum taşıyıcıların ekonomik olmasıdır [69].

2.2 Yarıiletkenler

Yariiletken malzemeler, elektriksel iletkenliği bakımından yalıtkan malzemelerle iletken malzemeler arasında yer alırlar ve oda sıcaklığında özdirençleri 10^{-2} - $10^9 \Omega$ cm'dir. En önemli yariiletken malzemeleri, silisyum ve germanyum, elmas yapıda kovalent bağlı kristaller oluştururlar. Yariiletkenler son yörüngelerinde (valans bandı) 4 elektron bulundururlar. Yariiletkenlerin, valans bandıyla iletim bandı arasında ki yasak enerji bant aralığı (Eg), iletkenlere göre büyük, yalıtkanlara göre küçüktür. Kovalent bağlanmadan sorumlu elektronları içeren, mutlak sıfırda tamamen dolu olan, en yüksek işgal edilmiş enerji bandı değerlik bandı veya valans bandı olarak bilinir. En düşük işgal edilmemiş enerji bandı iletkenlik bandı olarak bilinir ve değerlik bandından tipik olarak 1 eV mertebede bir aralık ile ayrılır [70]. Yarıiletken bant yapısını Şekil 2.6'daki diyagramla gösterilebiliriz.

Yasak enerji bant aralığı E_g , valans bandı ile iletim bandı arasında ki enerji boşluğuna verilen isimdir. Bantlar arasındaki optik geçişler esnasında, bir elektron, soğrulan foton sayesinde, düşük enerjili banttan yüksek enerjili banda geçiş yapmaktadır. Bantlar arası geçişler ancak gelen foton enerjisi yasak enerji aralığından büyük (hv > Eg) ise gereçekleşir ve bu enerjiye eşik enerjisi adı verilmektedir.

Fotoelektrik olay için E_g , kristalin soğurabileceği minimum enerjisini gösterir. Yarı iletkenlerde, yasak bandı geçmek için 1 eV yeterlidir. Maddelerin elektriksel iletkenliği, atomlarının enerji seviyelerine bağlıdır. Her maddenin, içinde bulunan elektronların serbest hale geçmesi için, o maddeye dışarıdan farklı enerji seviyeleri uygulamak gerekmektedir. Saf bir yarıiletken maddede iletkenlik, elektronların bir banttan diğerine geçmesiyle meydana gelmektedir. Yani, bir atomun son yörüngesinde

bulunan valans elektronunun serbest duruma geçmesi, o maddenin iletkenlik kazanması anlamına gelmektedir.



Şekil 2.6 : Yarıiletkenlerin bant yapısı [71].

Yarıiletkenlerin valans bandıyla iletkenlik bandı arasında belirli bir boşluk bandı vardır. Bundan dolayı yarıiletkenlerin iletkenlik oluşturabilmesi için, valans elektronlarına boşluk bandı kadar ek enerji uygulamak gereklidir. Bir yarıiletken yeterince kısa dalga boylu bir ışık ile aydınlatıldığı zaman valans bandından iletim bandına geçişler olur ve bunun sonucunda yarıiletkenin iletkenliği artmaktadır.

Bu olaya fotoiletkenlik denir. Bu olayın (fotoiletkenlik) gözlemlenmesi için gerekli olan koşul ise denklem 2.1'de gösterilmiştir.

$$hv \ge eE_g$$
 (2.1)

Burada h, Planck sabiti, v gelen ışının frekansı, E_g yasak enerji bant aralığını göstermektedir. Saf bir yarıiletkende elektron ve delik konsantrasyonları eşittir, çünkü değerlik bandındaki bir delik sadece bir elektronun iletkenlik bandına uyarılmasıyla oluşturulabilmektedir.

Saf yarıileteken malzemeler kontrollü miktarlarda verici ve alıcılarla katkılandırılırılarak n tipi ve p tipi yarıiletken mazemeler oluşturulur. Saf yarıiletken malzemenin iletkenlik özellikleri, periyodik cetvelin III. ve V. grup elementleri ile katkılandırılarak değiştirilebilmektedir.

Son yörüngesinde 4 elektron bulunduran yarıiletken malzeme, son yörüngesinde 5 elektron bulunduran V. grup elementleri ile katkılandırıldıklarında oluşan kovalent

bağ sonucunda 1 elektron açıkta kalır. Böylece bu yapıda elektron fazlalığı oluşur. Verici safsızlıkların baskın olduğu ve elektronların sayısının deliklerin sayısını aştığı bu tür mazemeler n-tipi malzeme olarak bilinir. N-tipi yarıiletkenlerde çoğunluk taşıyıcıları elektronlar azınlık taşıyıcıları delikler oluşturur [70]. Şekil 2.7'de n-tipi yarıiletken maddenin oluşturulması gösterilmiştir.



Şekil 2.7 : N-tipi yarıiletken maddenin oluşturulması.

Son yörüngesinde 4 elektron bulunduran yarıiletken malzeme, son yörüngesinde 3 elektron bulunan III. Grup elementleri ile katkılandırıldıklarında, aralarında oluşan kovalent bağ sonucunda ortamda bağ kuramayan 1 delik kalır. Böylece bu yapıda delik fazlalığı oluşur. Alıcı safsızlıkların baskın olduğu ve deliklerin sayısının elektronların sayısını aştığı bu tür malzemeler p-tipi malzeme olarak bilinir. P-tipi malzemelerde azınlık taşıyıcılar elektronlar, çoğunluk taşıyıcılar ise deliklerdir [70]. Şekil 2.8'de p-tipi yarıiletken maddenin oluşturulması gösterilmiştir.



Şekil 2.8 : P-tipi yarıiletken maddenin oluşturulması.

2.2.1 Yarıiletkenlerin elektriksel özellikleri

Şekil 2.9'de L film uzunluğunda ve d film kalınlığında ki yarıiletken malzeme üzerinden J akımı geçirildiğinde, film direnci denklem 2.2 ve denklem 2.3 kullanılarak hesaplanmaktadır.



Şekil 2.9 : Üzerinden J akımı geçen film.

$$R = \rho \times \frac{L}{A}$$
(2.2)

$$A = w \times d \tag{2.3}$$

Bu denklemlerde; w, filmin genisligini, ρ, kullanılan malzemenin öz direncini, A, filmin alanına, L filmin uzunluğunu ve d, filmin kalınlıgını ifade etmektedir. Filmin alanı film genişliği ile filmin uzunluğunun çarpımından hesaplanmıştır. Böylece filmin direnci denklem 2.4'deki gibi şekillenmiştir.

$$R = \rho \times \frac{L}{w \times d}$$
(2.4)

Direnç formülünden yola çıkılarak filmin özdirenci denklem 2.5 ile hesaplanmıştır.

$$\rho = \frac{R \times w \times d}{L} \tag{2.5}$$

Bu bağlantılardan yola çıkarak elektriksel iletkenlik ile özdirenç birbirleriyle ters orantılı olduğu görülmüştür (Denklem 2.6).

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \tag{2.6}$$

Sonuç olarak yarıiletken bir malzemede elektriksel iletkenlik hesabı denklem 2.7 kullanılarak yapılmıştır.

$$\sigma = \frac{L}{R \times w \times d}$$
(2.7)

Sekil 2.9'daki kesit alanı A ve n tane serbest elekron sayısına sahip olan yarıiletken bir malzemeye gerilim uygulandığında oluşan E elektrik alanı içerisinde serbest elektronlar zıt yönde hareket etmeye başlar. Böylece denklem 2.8'de de belirtildiği gibi hızları v olan, q yüklü, n sayıda serbest elekronlu bir akım yoğunluğu oluşmuş olur.

$$\vec{J} = n \times q \times \vec{v} \tag{2.8}$$

Küçük bir elektrik alan yarıiletkene uygulandığı zaman elektronlar, - qE kuvvetiyle çekilirler ve uygulanan alana zıt yönde hızlandırılırlar. Vektörel hız bileşeni elektrik alan tarafından oluşturulur ve sürüklenme hızı olarak adlandırılır (\vec{v}). Elektronların hareketliliği (mobilite) µ'yü hıza bağlayan denklem 2.9 ifadesi denklem 2.8 bağıntısında yerine konulursa denklem 2.10 ifadesi elde edilmiş olur.;

$$\vec{v} = \mu \times \vec{E} \tag{2.9}$$

$$\vec{J} = n \times q \times \mu \times \vec{E}$$
(2.10)

Elektrik alana ve iletkenliğe bağlı akım yoğunluğu ise denklem 2.11'de gösterildiği gibi ifade edilmektedir [72].

$$\vec{J} = \sigma \times \vec{E} \tag{2.11}$$

Denklem 2.10 ve denklem 2.11'in birleştirilmesi ile iletkenlik değeri denklem 2.12'de gösterilen bağıntı ile ifade edilmektedir. Sonuç olarak yapılan tüm bu hesaplamalarda sonra elektriksel iletkenliğin özdirencin çarpmaya göre tersi olduğu belirlenmiş olur.

$$\sigma = n \times q \times \mu = \frac{1}{\rho}$$
(2.12)

Elektriksel iletkenlik teorileri, serbest elektron sayısı, sürüklenme hızı ve mobilite terimlerinin, sıcaklığın, kimyasal bilesiğin, yapısal bozukluğun ve elektriksel alanın bir fonksiyonu olarak nasıl değistiğiyle ilgilenmektedir [72].

Bir reaksiyonun olabilmesi için reaksiyona giren atomların, moleküllerin veya iyonların birbirleriyle çarpışmaları ve ayrıca çarpışan taneciklerin belli bir enerjiye sahip olmaları gerekmektedir. Dolayısıyla bir reaksiyonun hızı derişime, sıcaklığa ve basınca bağlı olmaktadır. Arrhenius' a göre her molekül çarpışınca reaksiyon vermez, ancak minimum enerjisi aktivasyon enerjisine (E_a) eşit olan moleküller çarpışınca reaksiyon verebilirler. Reaksiyon için gerekli aktivasyon enerjisine sahip moleküllerin sayısı da sıcaklıkla artar. Aktivasyon enerjisi; n-tipi bir yarı iletkende elektronları verici (donör) seviyesinden iletkenlik bandına uyarmak ya da p-tipi bir yarı iletkende deşikleri alıcı (acceptor) seviyesinden değerlik bantına uyarmak için gerekli enerjidir.

Elektriksel iletkenlik sıcaklığın fonksiyonu olarak denklem 2.13;

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/kT) \tag{2.13}$$

ile ifade edilmektedir. Burada E_a ; aktivasyon enerjisi, k; Boltzmann sabiti, T; mutlak sıcaklığı ifade etmektedir. Denklem 2.13'ün logaritması alındıgında;

$$\ln\sigma = \ln\sigma_0 - \frac{E_a}{kT}$$
(2.14)

Denklem 2.14 elde edilmiş olur. Lnσ ile -1/T grafiğinin eğimi E_a/k'yı vermektedir. Arrhenius denklemi, örnegin n-tipi bir yarı iletkende verici seviyesinden, iletkenlik bandına uyarılan elektronların elektriksel iletkenliğe katkısını belirlemektedir. Taşıyıcı konsantrasyonu sıcaklıkla bu durumda üstel olarak arttığı için, iletkenlikle benzer bir davranış sergilediği görülmüştür. D.c. iletkenliğin sıcaklığa bağlı değişimi lineer ise Arrhenius tipi davranış gösterdiği anlamına gelmektedir.

2.2.2 Yarıiletkenlerin optik özellikleri

Yarıiletken malzeme üzerine gelen foton, malzemedeki elektronlarla etkileşime girerek, yüzde geçirgenlik (%T), yüzde yansıma (%R), yüzde soğurma (%A) ve kırılma gibi optik olaylar oluşturmaktadır [73]. Soğurma, malzeme üzerine düşen fotonların oluşturduğu elektromanyetik dalgalarla malzeme içerisindeki elektriksel yüklerin etkileşmesi sonucu oluşan enerji kaybı olarak ifade edilmektedir [74]. Yarıiletken malzemelerde dört farklı soğurma durumu mevcuttur. Bunlardan ilki olan temel soğurma, valans bandında bulunan bir elektronun iletim bandına bir foton

soğurarak geçmesi sonucu meydana gelir. Temel soğurma olayının gerçekleşebilmesi için gelen fotonun enerjisinin (hv) yasak enerji bant aralığına (E_g) eşit veya büyük olması (hv $\geq E_g$) gerekir. Temel soğurma sınırı gelen fotonun dalga boyuna (λ_g) bağlı olarak belirlenmektedir. Şekil 2.10'da belirtildiği üzere yarıiletken malzeme λ_g değerinden büyük dalgaboylarında (enerji düşük) soğurma yapmaz nerdeyse geçirgen bir özellik gösterirken, λ_g değerinden küçük dalgaboyu (yüksek enerji) değerlerinde güçlü bir soğurucu özellik göstermektedir. Bu iki bölgeyi ayıran sınıra temel soğurma sınırı adı verilmektedir [75]. Yarıiletkenler temel soğurma sınırındaki davranışına göre, direkt ve indirekt bant geçisli olmak üzere tanımlanmaktadırlar.



Şekil 2.10 : Bir yarıiletkende temel soğurma spektrumu.

Direkt bant geçişi (doğrudan bant geçişi), enerji-momentum uzayında, iletim bandının minimum seviyesi ile değerlik (valans) bandının maksimumunun aynı k değerinde olması durumunda gerçekleşir [70]. CdS, ZnS, CdSe, GaAs, InSb, CIGS gibi yarı iletkenler direkt bant yapısına örnek verilebilecek malzemelerdir. Şekil 2.11'de direkt bant geçişine sahip yarıiletken malzeme gösterilmiştir.



Şekil 2.11 : Bir yarıiletkende direkt bant geçisi [71].

İlk durumda ki enerji seviyesi E_i , son durumda ki enerji seviyesi E_s olan ve valans bandından iletim bantına enerjisi hv olan bir foton absorplayan (soğuran) yarıiletken malzeme için denklem 2.15'deki;

$$E_s = E_i + hv \tag{2.15}$$

bağıntı ile gösterilmektedir. Parabolik bantlarda ise denklem 2.16 ve denklem 2.17'deki gibi;

$$E_s - E_g = \frac{h^2 k^2}{2 m_e^*} = E_i$$
 (2.16)

$$hv - E_g = \frac{h^2 k^2}{2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right)$$
 (2.17)

elektronun etkin kütlesinin m_e^* , boşluğun etkin kütlesi m_h^* ile ifade edildiği bağıntı ile verilir. Direkt bant geçişli yarıiletken bir malzemede soğurma katsayısı denklem 2.18' deki bağıntı ile verilmektedir.

$$a(hv) = A^*(hv - E_g)^n \qquad (2.18)$$

Bu formülde ki A*'nün değeri, denklem 2.19 ile ifade edilmektedir.

$$A^* \approx \frac{q^2 (2 \frac{m_h^* m_e^*}{m_h^* + m_e^*})}{nch^2 m_e^*}$$
(2.19)

Denklem 2.18'deki n ifadesi sabit bir değer olup izinli direkt geçişlerde 1/2 değerini alırken, yasaklı direkt geçişlerde 3/2 değerini almaktadır.

İndirekt bant geçişi (dolaylı bant geçişi), enerji-momentum uzayında, iletim bandının minimum seviyesi ile değerlik (valans) bandının maksimum seviyesinin aynı k değerinde olmaması durumunda gerçekleşen bant geçişidir. İndirekt geçişlerde enerji korunurken, momentum ancak bir fononun salınması veya soğrulması ile korunabilir [70]. Şekil 2.12 'de yarıiletken bir malzemenin dolaylı geçişi gösterilmektedir.



Şekil 2.12 : Bir yarıiletkende indirekt bant geçisi [71].

İndirekt bant geçişli yarıiletkenlerde, fonon salınımı denklem 2.20, fonon soğrulması Denklem 2.21 ile ifade edilmektedirler.

$$hv = E_s - E_i + E_p \tag{2.20}$$

$$hv = E_s - E_i - E_p \tag{2.21}$$

Bu formüllerde E_p fonon enerjisini ifade etmektedir.

Fonon soğrularak oluşan geçişlerde hv>(Eg-Ep) soğurma katsayısı denklem 2.22;

$$a_{a}(hv) = \frac{A(hv-E_{g}+E_{p})^{n}}{\exp{\binom{E_{p}}{kT}-1}}$$
(2.22)

ile verilmektedir. Fonon salınımı ile oluşan geçişlerdeki soğurma katsayısı denklem 2.23;

$$a_{a}(hv) = \frac{A(hv - E_{g} + E_{p})^{n}}{1 - \exp(-\frac{E_{p}}{kT})}$$
(2.23)

ile ifade edilmektedir. Burada k boltzman sabitini, T ise sıcaklığı belirtmektedir. Hem fonon salınımı hem de soğrulması aynı anda olduğunda ise α ile v arasındaki ilişki;

$$\alpha hv = \frac{A(hv - E_g + E_p)^n}{\exp(\frac{E_p}{kT}) - 1} + \frac{A(hv - E_g + E_p)^n}{1 - \exp(-\frac{E_p}{kT})}$$
(2.24)

Denklem 2.24 ile verilmektedir. Bu formüllerdeki n değeri indirekt bant geçişli yarıiletken mazemelerde izinli geçişler durumunda 2 değerini, yasaklı geçişler durumunda 3 değerini alan sabit bir değerdir [75, 76].

Yarıiletken malzemelerde oluşan soğurma çeşitlerinden ikincisi, fotonlar tarafından, yasak enerji aralıgında bulunan eksitonların, uyarılması ve iletim bandına geçmesi ile gerçekleşir. Valans bandındaki boşlukların ve iletim bandındaki serbest elektronların fotonlarla etkileşmesi sonucu oluşan soğurma ile daha yüksek enerji seviyesine yükselmesi üçüncüsüdür. Dördüncüsü ise, yarıiletken malzemeye katkılanan atomların fotonlar ile uyarılması durumudur. Optik soğurma yöntemi yarıiletken malzemelerin bant aralıklarını hesaplama yöntemlerinden biridir [77].

Elektromagnetik dalgaya maruz kalan d kalınlığında bir malzemede oluşan soğurma denklem 2.25'de;

$$I = I_0 e^{-\alpha d} \tag{2.25}$$

ifade edildiği gibidir. Malzemeye gönderilen ışığın şiddeti (I) ve malzemeden geçen ışığın şiddeti (I₀), d malzemenin kalınlığını ve α soğurma katsayısını ifade etmektedir. Materyalin soğurma katsayısı, malzeme üzerine gelen ışığın dalga boyuna ve malzemenin yoğunluk ve yasak enerji bant aralığına bağlı olarak değişir.

Yasak bant aralığını hesaplayabilmek için öncelikle yarıiletken malzemenin yüzde soğurma (%A), yüzde geçirgenlik (%T) ve yüzde yansıma (%R) özelliklerinin belirlenmesi gerekir. Geçirgenlik ölçümleri malzemeye gönderilen ışığın malzemeden geçen kısmını, yansıma ölçümleri ise malzemeye gönderilen ışığın, sonrasında malzemeden geri yansıyan kısmını, soğurma ölçümleri ile de malzemeye gönderilen ışığın malzeme tarafından soğrulan kısmını belirlemektedir. Denklem 2.26'da gösterildiği gibi bu üç verinin toplamı 100 olmalıdır.

$$A + T + R = 100 (2.26)$$

Yarıiletken malzemede optik geçirgenlik, yarıiletken malzemeye gönderilen ışığın şiddeti (I) ve malzemeden geçen ışığın şiddeti (I₀) ile bağıntılı olarak belirlenir. I/I_0 optik geçirgenlik değerini verir. Optik geçirgenlikle, optik soğurma arasındaki bağıntı denklem 2.27'deki gibi;

$$A = \ln \left(\frac{I_0}{I} \right) = -\ln T$$
 (2.27)

ifade edilmişitir. Bu bağıntıdan yola çıkarak d (cm) kalınlığındaki bir yarıiletken malzemenin soğurma katsayısı, Manifacier model temel alınarak denklem 2.28 kullanılarak hesaplanmıştır [82].

$$\alpha = \frac{\ln\left(\frac{(100 - R)}{T}\right)}{d}$$
(2.28)

Mott ve Davis [78] tarafından elde edilen soğurma katsayısı ile gelen foton enerjisi arasındaki bağıntı, denklem 2.29 daki;

$$\alpha(hv) = A(hv - E_g)^{1/n}$$
(2.29)

Kullanılarak, CIGS ince filmlere ait yasak enerji bant aralıkları hesaplanmıştır. Burada A, sabit katsayı, hv, foton enerjisini, E_g , optik bant aralığını ifade etmektedir. Temel soğurma spektrumundan faydalanılarak çizilen $(ahv)^2$ 'nin gelen foton enerjisine (hv) bağlı değişim grafiğiyle yasak enerji bant aralığı hesaplanabilmektedir. Bu grafiğin lineer kısmının dogrultusunun, hv eksenini $(ahv)^2=0$ 'da kestiği noktanın enerji değeri yarıiletkenin yasak enerji bant aralığını vermektedir [79, 80]. Denklemde n ifadesi 2 değerini aldığında indirek geçiş, 1/2 değerini aldığında direk geçiş için hesaplama yapılmaktadır. Bu doktora tez kapsamında yapılan yasak enerji bant aralığı hesaplamalarında denklem 2.29 esas alınarak işlemler yapılmış ve CIGS ince filmler doğrudan bant geçişine sahip olduklarından denklemdeki n ifadesi 1/2 değerini almıştır.

2.3 Heteroeklemler

Farklı termodinamik iş fonksiyonuna (φ), elektron afinitesine (χ), ve enerji bant aralığına (E_g) sahip farklı iki yarıiletken arasında oluşan arayüz heteroeklem olarak adlandırılır. Şekil 2.13 farklı iki yarıiletken malzemenin ve hetroeklemin enerji bant diagramını göstermektedir.

 E_{g1} bant aralığına sahip n-tipi yarıiletken malzeme ile E_{g2} bant aralığına sahip p-tipi yarıiletken malzeme biraraya getirildiğinde bu iki malzemenin enerji bant aralığı farklı olduğundan ($E_{g1}>E_{g2}$), sınırda iletim bantı dibinin (E_c) ve valans bantı tavanının (E_v) durumunda bir süreksizlik meydana gelir.İletim bantının dibindeki kesinti (ΔE_c) ve valans bantının tavanındaki kesinti (ΔE_v) denklem 2.30 ve denklem 2.31 ile ifade edilmektedir.



Şekil 2.13 : (a) n ve p-tipi yarıiletkenlerin ve (b) n-p heteroeklemin enerji bant diyagramları [81].

$$\Delta E_{\rm C} = \chi_2 - \chi_1 \tag{2.30}$$

$$\Delta E_{\rm V} = E_{\rm g1} - E_{\rm g2} - \Delta E_{\rm C} \tag{2.31}$$

Eğer p-tipi yarıiletkenin iş fonksiyonu n-tipi yarıiletkenin iş fonksiyonundan büyükse $(\phi_p > \phi_n)$ n-tipinden p-tipine doğru elektron geçişi olur ve böylece p-tipi bölgede potansiyel enerji ve elektron sayısı yükselir. P-tipi bölgede elektron sayısı ve potansiyel enerji artar bunun sonucunda ters işaretli olduğundan enerji seviyesi aşağı doğru düşer. N-tip bölgede p-tipinin tam tersi durumu gerçekleşir ve enerji seviyesi yukarı doğru yükselir. Sonuç olarak, yapı dengeye ulaştığında, p-tipi ve n-tipi bölgelerinde ki Fermi enerji seviyesi eşitlenerek, vakum düzeyi tüm yapıda bant kenarlarına paralel ve sürekli olur.

Heteroeklemlerde kullanılan farklı iki yarıiletkenin örgü sabitlerinin ve termal genleşme katsayılarının tam olarak eşit olması mümkün olmadığından, yapı içerisinde arayüzey dislokasyonları diye bilinen örgü kusurları oluşur. Bu kusurlar yasak bant aralığında ki izinli enerji seviyelerinde artışa neden olur. Ve eklem bölgesindeki bu seviyeler rekombinasyon merkezi gibi davranarak akım kuantum mekaniksel tünelleme olayına göre kavşağın bir tarafından diğer tarafına akar. Bu şekildeki bir davranış güneş pili veriminde azalmaya neden olur. Verimli bir güneş pili elde edebilmek için örgü yapıları birbirine benzer yarıiletken malzemeler tercih etmek gerekmektedir. Şekil 2.14 farklı örgü sabitlerine sahip bir yapıyı göstermektedir [81].



Şekil 2.14 : Farklı örgü sabitlerine sahip örgüler arasındaki uyumsuzluk [81].

Küçük enerji bant aralığına sahip yarıiletken malzeme optik soğurmanın sağlandığı soğurucu tabakayı p-tipi, büyük enerji bant aralığına sahip yarıiletken malzeme de solar radyasyonu geçirebilen şeffaf tabakayı n-tipi oluşturmaktadır. Heteroeklemde, önyüzey rekombinasyon kayıpları elenmektedir. Fakat arayüzeyde oluşan rekombinasyon yok sayılamamalıdır. Heteroeklem yapı farklı iki konfigürasyonda oluşturulabilir. Örneğin fotonun geldiği ön yüzey şeffaf tabakadan olabileceği gibi (arka-duvar konfigürasyonu) soğurucu tabakadan da olabilmektedir (ön-duvar konfigürasyonu) [82].

2.4 Güneş Pilleri

Güneş pili, güneş enerjisini doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren, yarıiletken bir diyot gibi çalışan, taşıma kayıpları ve masrafı az olan yenilenebilir enerji kaynaklarımızdan biridir. Elde edilen elektrik, doğru akım olarak kullanılabildiği gibi, alternatif akıma dönüştürülerek de kullanılabilmekte veya daha sonra kullanılmak amacıyla depolanabilmektedir [83]. Güneş pili teknoljisinin gelişimi, güneş pillerinin uzay çalışmalarında kullanılmasıyla hız kazanmış, 1960'ların başlarında verimleri %15'i bulmuştur. 2006 yılına gelindiğinde bu değer %24 verimliliğe kadar ulaşmıştır [84]. Son zamanlarda yapılan çalışmalarla güneş pillerinde ki verimlilik çok daha yüksek seviyelere ulaşmıştır. M.A. Green ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışma referans alındığında, son zamanlarda güneş pillerinde ulaşılan güncel verim değerleri Çizelge 2.1'de gösterilmiştir [85].

Sınıflandırma	Verim (%)	Alan (cm ²)	$V_{oc}(V)$	J _{sc} (mA/cm ²)	Dolgu Faktörü (%)
Silikon					
Si (kristal)	25,6±0,5	143,7	0,740	41,8	82,7
Si (çokkristalli)	21,25±0,4	242,74	0,6678	39,80	80,0
Si(ince aktarımlı	21,2±0,4	239,7	0.687	38,50	80,3
altmodül)					
Si(ince film küçük	$10,5\pm0,3$	94,0	0,492	29,7	72,1
modül)					
III–V grubu güneş					
pilleri					
GaAs (ince film)	$28,8\pm0,9$	0,9927	1,122	29,68	86,5
GaAs (çok kristalli)	$18,4\pm0,5$	4,011	0,994	23,2	79,7
InP (kristal)	22,1±0,7	4,02	0,878	29,5	85,4
Kalkogenit Ince					
Filmler					
CIGS (pil)	21,0±0,6	0,9927	0,757	35,70	77,6
Boya ile					
Hassaslaştırılmış	11.0.0	1.00		22.47	71.0
Boya	11,9±0),4 1,00	0,744	22,47	/1,2
Boya (minimodul)	10,/±(),4 26,5	0,754	20,19	69,9
Boya(altmodül)	8,8±0	,3 398,	,8 0,697	18,42	68,7
Organik					
Organik ince filmler	$11,0\pm0,3$	0,993	0,793	19,40	71,4
Organik (minimodül)	9,7±0,3	26,14	0,806	16,47	73,2
Cok Eklemli					
InGaP/GaAs/InGaAs	37.9 ± 1.2	1.047	3.065	14.27	86.7
GaInP/Si	37,9±1,2	1,047	1,46	14,1	87,9
a-Si/nc-Si/nc-Si (ince	13.4 ± 0.4	1,006	1,963	9,52	71,9
film)	, ,	,	,	,	,
CIGS (minimodül)	$18,7\pm0,6$	15,892	0,701	35,29	75,6
CdTe (pil)	21,0±0,4	1,0623	0,8759	30,25	79,4
Amorf/mikrokristal	-				
Si					
Si (amorf)	$10,2{\pm}0.3$	1,001	0,896	16,36	69,8
Si (mikrokristal)	$11,8\pm0.3$	1,044	0,548	29,39	73,1

Çizelge 2.1 : AM 1.5 spektrumunda (1000 W/m²) 25°C sıcaklıkta ölçülen güneş pili verimlilik değerleri [85].

Güneş ışığından her yerde yararlanmak mümkündür ve güneş panellerinden oluşan sistemler kolay taşınıp, monte edilebilme özelliğine sahiptirler. İlk üretilen güneş pilleri inorganik malzemeler kullanılarak hazırlanan inorganik güneş pilleridir [86]. Güneş pilleri, tek kristal ve çok kristalli silisyum güneş pilleri, ince film güneş pilleri, yoğunlaştırıcı sistemli pilleri olmak üzere üç farklı fotovoltaik teknoloji ile üretilirler.

2.4.1 Tek kristal ve çok kristalli silisyum güneş pilleri

Silisyum, elektriksel ve optik özellikleri açısından en çok araştırılan yarıiletken malzemelerden biridir ve yer kabuğunun yaklaşık olarak %20'sinde silisyum bulunmaktadır. Silisyum güneş pilleri tek kristalli, çok kristalli veya ince film olarak üretilebilmektedirler.

Tek kristalli silisyum güneş pilleri 1400°C sıcaklıkta, yüksek saflıkta ve mükemmel kristal yapısında büyütülen büyük tek kristal silisyumdan, 200–300 µm kalınlığında ince tabakalar halinde dilimlenen tek kristal silisyum bloklardan üretilirler. En iyi tek kristal silisyum güneş pilleri, laboratuvar koşullarında %22–24 seviyelerinde üretilmiştir [87]. Fakat bu şekilde üretilen güneş pilleri karmaşık deney düzeneği ve üretim prosesine sahip olduğundan, ticari anlamda geniş alanlarda kullanılmaya çok uygun değildirler. Fiyat ve performans uygunluğu sağlandığında tek kristal güneş pillerinde ki verimlilik ticari modüllerde %15-18 aralığında değişim göstermektedir [87].

Çok kristal silisyum güneş pilleri dökme silisyum bloklardan dilimlenerek alınan parçalardan oluşur. Çok kristal güneş pilinin üretim prosesi tek kristal güneş pilinin üretim prosesinden daha ucuzdur fakat verimliliği daha düşüktür. Çok kristal güneş pillerinde laboratuvar koşullarında %17–20 verime ulaşılırken ticari modüllerde bu değer %14–15 değerlerine düşmektedir [87].

Kristal silisyum güneş pillerinin 2000'li yıllardaki fiyatı yaklaşık olarak 4 USD per Wp'dir. Silisyum (Si) göze üretiminin maliyeti, modül üretiminin %50'sine eşdeğer olmaktadır [88]. Güneş pillerinin fiyatını düşürebilmek için silisyum güneş pillerine alternatif bir çok farklı güneş pili (CIGS, CuInSe₂, CdTe ve CZTS gibi) araştırılmakta ve üretilmektedir.

2.4.2 İnce film güneş pilleri

Kristal silisyum güneş pilleri birinci nesil güneş pili teknolojisi olarak bilinmektedir. İkinci nesil güneş pilleri denildiğinde ise, amorf silisyum (a-Si), kadmiyum tellür (CdTe), bakır indiyum galyum diselenit (CIGS) ve ince film kristal silisyum gibi ince film güneş pilleri ifade edilmektedir. İnce film güneş pillerinin üretimine başlanmasındaki en büyük sebep, daha düşük üretim maliyetleriydi. Silisyum güneş pili panelleri 100 cm² alana sahip bağımsız güneş gözelerinden meydana gelirken, ince film güneş pilleri ise çok daha geniş alanlarda üretilebilmekte, bu da büyük ölçekli üretimler için maliyeti düşüren bir faktördür. Ayrıca, direkt bant aralıklı yarıiletken malzemelerde olduğu gibi, ince film yarıiletken malzemeler silisyuma göre çok daha yüksek soğurma katsayısına sahiptirler. Bu nedenle de 1 µm kalınlığında bir yarıiletken filmi yeterli olmaktadır. Silisyum güneş pillerinde ise bunun 100–1000 katı daha kalın bir filme ihtiyaç vardır. Bu açıdan, pahalı yarıiletken malzeme kullanımı azaltılmış olmaktadır [89].

İlk ince film güneş pili, uzay çalışmaları için geliştirilen Cu₂S/CdS ince film güneş pilleridir. Kısa sürede yüksek seviyede verimlilik değerlerine ulaşılması ile birçok firma tarafından ticari olarak üretilmeye başlanmıştır [90], fakat Cu₂S/CdS ince film güneş pilleri ile ilgi yapılan çalışmalar, doğal dayanıklılık problemlerine bağlı olarak 1980'lerin ortasında durdurulmuştur [91]. Böylece, bu tarihten sonra amorf silisyum (a-Si), Kadmiyum Tellür (CdTe) ve Bakır Indiyum Galyum disellenür (CIGS) gibi ince film güneş pilleri büyük hacimli üretim için yeni adaylar olmuştur. CdTe ilk pilot üretimine [92] başlanan güneş pillerindenken CIGS ince film güneş pilleri ancak 2000'li yıllarda ticarileşebilmiştir [93].

2.4.3 Amorf silisyum (a-Si) ince film güneş pilleri

Hidrojenlenmiş amorf silisyum (a-si:h) malzemesi, güneş pili, mikroelektronik ve optoelektronik gibi yariiletken aygıtlarda sıkça kullanılmaktadır. Amorf silisyum malzemesinin en önemli avantajlarından biri geniş ve esnek altlıklara düşük sıcaklık değerlerinde uygulanabilir olmasıdır. Amorf silisyumu ilk defa 1970 lerde güneş pili üretiminde kullanılmıştır [94]. Amorf silisyum güneş pillerinde Staebler-Wronski etkisi olarak bilinen, yapı içerisindeki düzensizlikler ve sarkık bağların varlığı verim değerinin düşmesine neden olmuştur fakat bu sorun ortama hidrojen gönderilip amorf silisyumdaki sarkık bağların doldurulmasıyla çözümlenmiştir. Amorf- silisyumdaki atomlar kristal silisyumda ki atomlar gibi belli düzende değil raslantısal olarak dağılmışlardır. Amorf silisyum kristal silisyuma göre daha iyi bir optik soğurma katsayısına sahip olduğundan daha ince kalınlıklarda bile daha iyi verim değerlerine ulaşmaktadır. Amorf silisum güneş pillerinde rekombinasyon kayıplarını azaltmak için, katkılı p-tipi ince yarıiletken katman, ortaya direnci büyük foton soğurabilen saf yarıiletken (i) ve bunun üzerine de katkılı n-tipi yarıiletken tabaka büyütülerek p-i-n yapısı oluşturulmuştur. Saf yarıiletken tabakanın bulunduğu bölgedeki elektriksel taşınım elektrik alan tarafından sağlanır. Amorf silisyum güneş pilleri genellikle,

şeffaf ön kontak (SnO₂ veya ZnO) ile kaplanmış cam üzerine büyütülerek oluşturulur. Plazma geliştirmeli kimyasal buhar biriktirme yöntemi (PECVD) en çok kullanılan büyütme yöntemlerinden biridir. Fakat bu yöntemin geniş hacimli üretim için uygun olmaması ve aşırı aydınlatma sonucu oluşan bozulma diye bilinen [95] Staebler-Wronski etkisi gibi nedenlerden ötürü bu güneş pillerinin verimi azalmaktadır. Amorf silisyum güneş pilleri üçlü jonksiyonlu ve çok katmanlı oluşturulduğunda daha iyi verim değerine ulaşılmaktadır. Üçlü jonksiyon olarak üretilen amorf silisyum güneş pillerinden elde edilen verim laboratuvar şartlarında %13, ticari modüllerde ise %4-8 mertebesindedir [96]. Ayrıca amorf silisyum güneş pilleri günümüzde bile hala kristal silisyum güneş pillerinden daha ucuzdur.

2.4.4 Kadmiyum tellür (CdTe) ince film güneş pilleri

Kadmiyum tellür ince filmler yüksek soğurma katsayısı, güneş ışınımına uygun direk yasak enerji aralığı ve uygun maliyeti ile verimli güneş pilleri üretimi için uygun yarıiletken malzemelerdir. CdTe aygıtlar genellikle, geniş yasak bandına, yüksek optik geçirgenliğe uygun örgü parametresine ve elektron afinitesine sahip n-tipi kadmiyum sülfür (CdS) yarıiletken ince filmler ile CdS/CdTe heteroeklemleri şeklinde üretilmektedir [97]. CdS/CdTe heteroeklemlerin laboratuvar koşullarında verimleri %16 değerine ulaşırken, geniş alanlarda ki modüllerde bu değer %9 seviyesindedir [97].

CdTe fotovoltaik bileşik olarak ilk 1959'da kabul edilmiştir [98] ve ilk CdS/CdTe heteroeklem güneş pili 1969 yılında SnO₂ (TCO) kaplı camlar üzerinde oluşturulmuştur [99]. İlk olarak 1972 yılında CdS/CdTe pillerde %5-6'lık verim elde edilmiştir [99]. 1982 yılında ilk ticari CdS/CdTe güneş pilleri piyasaya sürülmüş fakat elektriksel kontaklarla ilgili yaşanan bazı problemler nedeniyle tekrar geri çekilmiştir [100]. 2000'li yıllarda bu değer Amerikan Ulusal Fotovoltaik Merkezinde (NCPV) yapılan çalışmalarla %16,4'lük verime ulaşılmıştır [82]. Şekil 2.15'da, 1990-2015 yılları arasında, CdTe ilgili çalışma yapan firmalar ve bu firmaların ulaşmış oldukları verim değerleri ile ilgili bilgi verilmektedir.



Şekil 2.15 : CdTe güneş pillerinin 25 yıllık gelişimi [101].

CdTe filmler, kimyasal püskürtme (spray-pyrolysis), vakumda buharlaştırma, kimyasal banyo yığma (Chemical bath deposition-CBD), film baskı, elektrikli kaplama ve yakın mesafeli süblimasyon (Close-spaced sublimation-CSS) gibi birçok farklı metotlarla elde edilmektedir [102]. Fakat yüksek kaliteli CdTe ince filmlerin elde edilmesinde son yıllarda en çok kullanılan metot yakın mesafeli süblimasyon (CSS) metodu olarak belirlenmiştir [97].

CSS yöntemi ile CdTe filmler genellikle 10⁻¹ Torr mertebesindeki yüksek vakum gerektirmeyen vakum sistemlerinde üretilir. Hammadde olarak Cd ve Te elementleri ucuz ve makul miktarda bulunurlar fakat doğa için zararlı malzemler olarak bilinirler. Ancak bunların bileşimi CdTe'ün doğada kararlı bir davranış gösterdiği rapor edilmiştir [103].

CdTe ince film güneş pilleri ile ilgili çalışmalar günümüzde halen daha devam etmekte olup son yıllarda yapılan çalışmalarla CdTe güneş pillerinde ulaşılan verimin yaklaşık olarak %21,5 seviyesine ulaştığı rapor edilmiştir [85]

2.4.5 Bakır indiyum galyum diselenit (CIGS) ince film güneş pilleri

Bakır–indiyum-diselenit (CIS) periyodik cetvelde, I-III-VI₂ serilerinde bulunan yüksek optik soğurma katsayısına sahip çok kristalli p-tipi yarıiletken bileşiktir. CIS filmler, ince film güneş pilleri uygulamalarında çok ince bir n-tipi yarıiletkenlerle heteroeklem yapı oluşturmaktadırlar. Tek eklemli güneş pillerinde bant aralığı 1,4 eV [104] iken saf CuInSe₂ bileşiğinin bant aralığı 1,04 eV'dur. CIS materyallerinin kimyasal birleşim oranlarının (stokiometri) ve katkılama elementlerinin değiştirilmesi, elektriksel ve optik özelliklerinde de değişim oluşturmaktadır. Enerji bant aralığını büyütebilmek için bileşik içinde kullanılan indiyumun bir kısmının yerine bileşiğe bir

miktar galyum eklemesi yapıldığında, bant aralığı Ga/(In+Ga) oranına bağlı olarak enerji bant aralığı 1,04 eV ile 1,68 eV aralığında değişebilen bakır-indiyum-galyumdiselenit (CIGS) bileşiği oluşmaktadır [41]. Saf haldeki CuGaSe₂ (CGS) bileşiğinin bant aralığı 1,67 eV'dur. 1,5 eV enerji bant aralığına sahip yüksek Ga içerikli CIGS güneş pillerinin verimi, elektriksel özelliklerinin azalmasına bağlı olarak azalmaktadır ve en iyi elektriksel verime sahip olan cihazlar 1,20-1,25 eV enerji bant aralığında elde edilmiştir [105]. Fakat optik özellikleri açısından değerlendirildiğinde de en geniş solar spektrumun soğurulabildiği enerji bant aralığı 1,55 eV olarak belirlenmiştir [106]. Doğrudan bant aralığına ve yüksek soğurma katsayısına sahip olan CIGS yarıiletkende, deplasyon bölgesi yakınlarında oluşan uyarılmış foton taşıyıcıları nedeniyle, azınlık taşıyıcı ömrü azaltılır ve ince soğurucu tabakalar oluşur [107].

Bu özelliği, CIGS bileşiğinin ince film güneş pillerinde kullanmasını mümkün kılmaktadır. Ayrıca, CIGS ince film yüksek basınçlı Se ortamında tavlanırken, bakır az katkılanırsa, ince fim p-tipi özellik gösterirken, bakır katkılaması fazla, selenyum katkılaması az ise, n-tipi özellik göstermektedir [45, 46]. Böylece n-tipi malzemelerde baskın verici Se boşlukları iken p-tipi malzemelerde de bakır boşlukları baskın verici olarak kabul edilmektedir. Güneş pili olarak kullanılan p-tipi CIGS materyalinde az miktarda bakır bulunduğundan, bakır iyonlarının hareketliliğinden dolayı oluşabilecek iç etkileşmelerin neden olduğu hata azalması, CIGS materyalinin kendi kendini iyileştirmeşini sağlamaktadır. Böylece güneşten gelen fotonların oluşturduğu hatalar, yapı tarafından kolaylıkla onarılabilir [105]. CIGS materyalinin bu üstünlüğü, CIGS güneş pillerinin hem daha uzun ömürlü hem de daha kararlı olmasını sağlamaktadır. Dış ortamda yapılan testler de Cu(InGa)Se₂ güneş pillerinin uzun ömürlü olduklarını kanıtlamıştır. Buna ek olarak kristal silikon güneş pilleri ile karşılaştırıldıklarında CIGS güneş pilleri yüksek radyasyon dayanımı da göstermektedir. Radyasyona dayanıklı, hafif ve esnek yüzeylere uygulanabiliyor olması CIGS güneş pillerinin uzay ve havacılık uygulamalarında sıklıkla kullanılmasını sağlamaktadır.

CuInSe₂ güneş pillerinin sentezi ve karakterizasyonu ilk olarak Hahn tarafından 1953 yılında rapor edilmiştir [108]. Fakat bu filmlerin verimleri oldukça düşük olduğundan, bu filmlerle ilgili çalışmalara tekrardan ancak 1970'li yıllarda Bell labarotuvarlarında devam edilebilmiştir. Bell'in laboratuvar grubu bu malzemeleri kristal yapıda büyütüp, yapısal, elektriksel ve optik özelliklerini incelemişlerdir [109, 110]. İlk CuInSe₂ güneş pilleri, n-tipi CdS yarıiletkenini p-tipi tek kristalli CuInSe₂ tabaka üzerinde buharlaştırma yöntemi kullanılarak büyütülmesi ile elde edilmiştir [111]. 1975 yılında yapılan iyileştirmelerle güneş pillerinin verimi açık bir günde ışık altında %12 değerine ulaşmıştır [109]. Tek kristalli güneş pillerinden yüksek kaliteli güneş pillerinin üretimi zor olduğundan, araştırmacılar ince film güneş pilleri ile ilgili çalışmalara yoğunlaşmışlardır. İlk ince film CuInSe₂/CdS güneş pili, Kazmerski ve arkadaşları tarafından toz halindeki CuInSe₂ elementinin yüksek oranda Se elementi ile birlikte buharlaştırılması ile yaklaşık olarak %4 verimlilikte tasarlanmıştır [112]. Fakat CIS ince film güneş pillerine ilgi, bu filmlerde ilk en yüksek verimlilik değeri olan %9,4'e ulaşıldıktan sonra büyük artış göstermiştir [113]. 1980'li yıllarda Boeing ve Arca Solar ABD firmaları CIS tabanlı güneş pilleri ile ilgili pek çok farklı çalışmalar yapmış ve halen daha günümüzde geçerliliği olan etkin yöntemler gelistirmislerdir. Boeing firması, Cu, In ve Ga elementlerini buharlaştırarak CIS ince film güneş pillerinde önce %5,7 verim (1980) sonrasında da %10 (1982) değerlerinde verime ulaşmıştır. ARCO Solar firması da yığın haline getirilmiş metal katmanın, H₂Se ortamında selenizasyonuyla, düşük sıcaklıkta tavlanarak iki kademeli üretim yöntemini kullanarak %14 (1987) verime sahip CIS güneş pili tasarlamıştır. CIGS tabanlı güneş pillerinin ticari olarak üretim ve gelişimine birçok firma katkıda bulunmuştur. 1999 yılında üretilen CIGS ince filmlerin elektriksel verimi %15 değerini aşmış olup, laboratuvar koşullarında üretilen küçük hücrelerde %18,8 değerlerine ulaşmıştır [114]. 2000 yılında laboratuvarda üretilen mini modüllerde %16,6 verime ulaşılmıştır. CIGS güneş pillerinde en iyi gelişme, ARCO Solar firması tarafından geliştirilen iki aşamalı selenizasyon yöntemi kullanarak, Siemens Solar Firmasına bağlı olan Kaliforniadaki Shell Solar Şirketi (SSI) gerçekleştirilmiştir [93] ve endüstriyel olarak 5, 10, 20 ve 40 Watt'lık güneş modülleri üretimeye başlamışlardır. Ayrıca Wurth Solar ve Global Solar gibi firmalar da, birlikte buharlaştırma yöntemleri kullanarak CIS güneş pilleri üretmişlerdir. Almanya ve Amerikada ki bir çok şirket de CIGS tabanlı güneş pilinin verimliliğinin %12 değerlerine ulaşmasına, buharlaştırma yöntemi, parçacık temelli selenizasyon veya rol to rol yöntemleri kullanarak katkıda bulunmuşlardır. Daha sonra yapılan çalışmalarla tek eklemli güneş pillerinde %19,5 verim değerine Avrupa'da EUROCIS konsorsiyumu ve ABD'de NREL şirketleri tarafından üretilen CIS güneş pilleri ile ulaşılmıştır. Günümüzde CIGS güneş pillerinde rapor edilen en yüksek dönüşüm verimi %21 değerlerine ulaşmıştır [115]. CIGS ince film güneş pilleri yüksek seviyede kararlıllığa sahiptir ve güneş ışınımından kaynaklı oluşabilecek bozulmalara karşı

dayanıklıdırlar. Ayrıca oluşabilecek hatalar kendiliğinden onarılabilme özelliğine sahiptirler. Bütün bu özellikleri CIGS ince film güneş pillerini uzay çalışmalarında da kullanmaya uygun kılmaktadır. Yapılan testler ve deneyler sonucunda CIGS ince film güneş pillerinin radyasyona karşı dayanıklılığının da yüksek seviyede olduğu rapor edilmiştir. Fakat bu filmler kristal silisyum güneş pilleri ile karşılaştırıldığında sıcağa ve ortamdaki neme karşı çok duyarlıdırlar. CIGS ince film güneş pillerinin nemli koşular altında kullanılmasına karşın çok iyi yalıtılması gerekmektedir. İyi yalıtılmış CIGS güneş hücrelerinde hiç bir sorun yaşanmadığı NREL firması tarafından yapılan testlerle kanıtlanmıştır. Şekil 2.16'da CIGS tabanlı güneş pillerinde, National Renewable Energy Laboratory (NREL) ve %22,6 enerji verimliliğine ulaştığı rapor edilmiş Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg (ZSW) firmalarına ait gelişmeler yıl bazında verilmiştir [116].



Şekil 2.16 : NREL ve ZSW firmalarının CIGS tabanlı güneş pillerinde yapmış oldukları çalışmalar [116].

CIGS ince film güneş pilleri dünya çapında birçok firma tarfından üretilmekte olup genelde Şekil 2.17'de gösterilen, alt ve üst katman olacak şekilde, çok katlı olarak büyütülmektedirler.



Şekil 2.17 : CIGS ince film güneş pilinin konfigürasyonu.

Molibden (Mo) elementi, CIGS güneş pillerinde yaygın olarak kullanılan, polimer folyo veya cam altlıklar üzerine püskürtme veya elektron demeti buharlaştırma yöntemleri kullanılarak büyütülen elektriksel arka kontak materyalidir.

Bu yüzey üzerine p-tipi CIGS soğurucu tabaka kaplandığında Mo ve CIGS arasında omik taşınıma yardımcı olan MoSe₂ kendiliğinden oluşmuş olur. CIGS soğurucu katman, yüksek vakum gerektiren termal buharlaştırma [11], darbeli elektron büyütme [12], metalorganik kimyasal buharlaştırma ile kaplama (MOCVD) [13], molekül ışınlı moleküler beam epitaksi (MBE) [14] ve darbeli lazerle büyütme (PLD) [15] gibi bir çok farklı yöntemle üretilebilmektedir. Fakat bu yöntemlerden bazıları yüksek vakum ve maliyet gerektirdiğinden bu yöntemlere alternatif farklı yöntemlerle ilgi çalışmalar günümüzde halen daha devam etmektedir. Şimdiye kadar yapılan çalışmalarda CIGS ince filmlerde en yüksek verim üç aşamalı buharlaştırma yöntemi kullanılarak başarılmıştır fakat bu yönteme alternatif olarak sunulan çözelti bazlı çalışmalarda da en son rapor edilen verim değeri %18,7 olup bu sonuçlar Almanya'da bulunan Fraunhofer Enstitüsü tarafından onaylanmıştır [117].

Son on yıl içinde, CdS yerine, çeşitli alternatif yaklaşımlar geliştirilerek farklı yöntemlerle daha saydam yayıcı katmanlar oluşturulmuştur [118]. CIGS üzerine

tampon tabaka olarak In₂S₃, ZnO, ZnS ve ZnSe gibi materyaller CdS n-tipi yarıiletkenine alternatif olarak araştırılmaktadır.

Geçerli verimlilik seviyesini aşmak daha çok akım toplayabilmek anlamına gelmektedir. Bu olay ise ancak saydam yayıcı katman ile sağlanmaktadır. Bu durum, özellikle daha yüksek bant aralıklı cihazlar için yararlı olmaktadır. ZnS tabanlı katmanlar oluştururken kullanılan, sol-gel yönteminin de kullanımı bağlamında, kimyasal banyo biriktirme (CBD) ve atomik tabaka biriktirme (ALD) yöntemleri uygulanabilir yöntemler arasında yer almaktadır [119, 120]. Ancak günümüzde halen daha en etkin şekilde CdS materyali CIGS ince film güneş pillerinde tampon tabaka olarak kullanılmaktadır. CdS ince film tabaka fiziksel buhar çökeltme (PVD) veya kimyasal banyo yığma yöntemleri kullanılarak büyütülebilmektedir. Bu yöntemlerden CBD yöntemi en sık kullanılan ucuz bir yöntemdir. PVD yöntemi ile oluşturulan eklemlerde soğurucu tabaka ile tampon tabak arasındaki arayüzey özellikleri kimyasal olarak daha az etkili olduğundan, bu yöntemle üretilen güneş pillerinin verimi düşüktür. Ayrıca Showa Shello firması tarafından CBD yöntemiyle üretilen ZnS(O,OH) tampon tabaka ile verimi %14,2 olan güneş pilli tasarımlanmıştır.

Ön elektriksel kontaklar, özellikle optik geçirgenlikleri çok yüksek (> %85), bant aralığı büyük (> 3eV), elektriksel iletkenliği iyi, direnci küçük olan TCO'lardan tasarlanmaktadır. CIGS ince film güneş pillerinde çoğunlukla ITO, RF veya sol-jel yöntemi uygulanarak büyütülmüş Al katkılı ZnO:Al kullanılmaktadır.

Şekil 2.18'de ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se₂ heteroeklemine ait bant diagramında, soğurucu tabaka Cu(In,Ga)Se₂, tampon tabaka CdS ve iletken şeffaf tabaka olarak kaplanan ZnO katmanlarının iletim (E_c) ve değerlik (E_v) bant enerjileri gösterilmektedir. Bu diagram, arka kontak Mo ile CIGS arasındaki bağlantıyı içermemektedir. Şekilden de anlaşılacağı üzere CdS'ün iletim bant enerjisi CIGS materyalinden daha büyük olduğundan CIGS bölgesinden CdS bölgesine doğru iletim elektronlarının geçiş yaptığı bir enerji bariyeri gözlemlenir. CIGS ile CdS'ün iletim bandı enerji değerlerinin farklılığı, bu iki arasında iletim bandı ofseti (CBO) oluşumunu sağlamaktadır.



Şekil 2.18 : ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se2 heteroeklemine ait iletim (Δ Ec) ve değerlik
(Ev) bant enerjileri [121].

2.4.6 Yoğunlaştırıcı sistemler

Yoğunlaştırılmış güneş ışınlarını, verimi yüksek güneş panalleri üzerinde toplamak, konvansiyonel fotovoltaik yöntemlerden daha ucuz elektrik üretimi sağlar. Güneş yoğunlaştırıcı sistemler için en büyük zorluk, fotovoltaik sistemde belli bir alanda güvenilir bir şekilde güneş ışınlarını toplayabilecek ucuz aynalar ve lensler sağlayabilmektir. Ayrıca yeterli soğutma sistemi de verimli güç çıkışı için büyük önem arz etmektedir. Pek çok farklı yoğunlaştırıcı sistem mevcuttur. Bunlar kullanılan yansıtıcıların ve aynaların özelliğine göre düşük yoğunlaştırıcı ve yüksek yoğunlaştırıcı olmak üzere iki şekide adlandırılırlar. Cam veye plastikten yapılmış lensler yüksek yoğunlaştırıcı sistemlerde kullanılırlar. Kullanılan lensler güneş ışıklarını 1000 kat fazlası şeklinde yoğunlaştırma özelliğine sahiptirler. Kullanılan lensler göre daha ucuz olabilmektedir.

Yoğunlaştırıcı sistemler yoğun güneş ışığını, ekonomik bir şekilde elektrik enerjisine çevirebilen sistemler olup, normal güneş panellerinden daha karmaşık bir düzenlemeye sahiptir. Çünkü güneşten gelen radyasyon bu sisteme direkt 90 derecelik açıyla gelerek tek bir noktada yoğunlaşmalıdır, dolayısıyla sistemin gün boyu ve mevsimlere göre güneşin konumunu izleyebiliyor olması çok önemlidir. Fotovoltaik sistemlerde verim sıcaklığa bağlı olarak değişir. Bir çok hücrede sıcaklık arttıkça verimlilik düşer. Tipik bir güneş pilinde güneşten gelen radyasyonun sadece küçük bir kısmı ile %10-15 aralığında dönünüşüm verimliliği elde edilir. Güneşten gelen

radyasyonun büyük bir kısmı ise soğurucu tabakada ısı olarak kaybolur. Sonuç olarak güneşten gelen enerjinin sadece ufak bir kısmı kullanılmış olur. Ayrıca ortam sıcaklığının normal koşullar üzerine çıkması %10 oranında verimlilik değerini düşürmektedir. Yoğunlaştırıcı sistemlerde bu durum daha büyük önem arz eder çünkü ortam sıcaklığı yoğunlaştırıcı sistemlerde nerdeyse dört katı olarak hissedilir ve dolayısıyla bu sistemlerde aktif ve pasif soğutma sistemlerinin kullanılmasını gerektirir. Sıcaklık kontrol edilmez ise kullanılan modüller zarar görebilir ve bu da maliyeti artırır.

Fakat bütün bu dezavantajlara rağmen, bir çok mühendise göre yoğunlaştırıcı fotovoltaik sistemlerden elde edilen enerji soğutma maliyetlerine rağmen yine de konvansiyonel fotovoltaik sistemlerden daha ucuz ve verimlidir [122].

Yoğunlaştırıcı sistemler güneş ışınlarını tek noktada toplayarak yüksek sıcaklıkta buhar üreterek elektrik üretiminde kullanılırlar. Parabolik oluk kolektörleri en sık kullanılan yoğunlaştırıcı ısıl sistemlerindendir. Parabolik kesite sahip olan kolektörlerin iç kısmındaki yansıtıcı yüzeyler, güneş ışınlarını, odakta bulunan ısıl boruya odaklarlar. Isıl boruda dolaştırılan sıvıda toplanan ısı sayesinde buhara dönüştürülür ve sonrasında buhardan elektrik üretilir. Bir diğer yoğunlaştırıcı sistem türü parabolik çanak sistemleridir. Bunlar, iki eksende güneşi takip ederek, güneş ışınlarını odaklama bölgesine yoğunlaştırırlar. Merkezi alıcı sistemlerde ise; tek tek odaklama yapan ve heliostat adı verilen aynalardan oluşan bir alan, güneş ışınlarını, bir kule üzerine monte edilmiş ısı santraline yansıtarak yoğunlaştırma yapmaktadırlar.

2.5 Fotovoltaik Parametreler

Güneş pilleri temelde yarıiletken bir diyot veya elektron alan (akseptör) veya veren (donor) atomik örgü içinde saf olmayan maddeler ile bir yarı iletken arasında ki heteroeklem yapısıdan oluşmaktadır. Güneş pillerinin çalışma prensibinin temeli ise yarıiletken malzemeye gelen ışığın yapıda elekron hol çiftleri oluşturması ve bunların elektrik alan yardımıyla ayrılarak elektrik akımı oluşturmasını esas alan fotovoltaik olaydır. Şekil 2.19'de aydınlatılmış p-n eklemin bant diagramı gösterilmiştir.


Şekil 2.19 : Aydınlatılmış p-n eklemin bant diyagramı [123].

Aydınlatılan diyot üzerine gelen foton enerjisi diyotun enerji bant aralığından (Eg) büyük olduğunda, yarıiletken malzemede elektron boşluk çifti oluşturur. Böylece ptipinde elektronlar n-tipinde boşluklar olmak üzere üretilen azınlık taşıyıcılar diyot eklemine doğru hareket ederler ve burada oluşan elektrik alandan kaynaklı p-n eklem zıt yüklü yük taşıyıcılarını birbirinden ayırır ve jenerasyon akımı I_L oluşur. Oluşan I_L jenerasyon akımı p-n heteroekleminde akıma dönüşür.

p-n heteroekleminden oluşan güneş pilinin akım-gerilim (I-V) karakteristiği, güneş pilinin elektriksel eşdeğer devresi temel alınarak çizilebilir. Şekil 2.20'de güneş piline ait elektriksel eşdeğer devre gösterilmiştir.



Şekil 2.20 : Güneş pilinin elektriksel eşdeğer devresi.

Çizilen eşdeğer devrede ışık altında oluşan I_L akımı, diyota paralel bağlı, bir akım kaynağı ile gösterilmektedir Bu durumda üretilen I akımı diyot üzerinden geçen akım

ile ışık altında ölçülen akım arasında ki farka eşit olmaktadır. Bu eşitlik Shockley diyot denklemi temel alınarak denklem 2.32'deki gibi ifade edilmektedir.

$$I = I_{L} - I_{0} \left(e^{\frac{qV}{nkbT}} - 1 \right)$$
(2.32)

Burada I₀ ters doyum akımı, n diyot kalite faktörünü (idealiti faktör), q elektron yükünü $(1,6.10^{-19} \text{ C})$, k_b boltzman sabitini (1,38.10⁻²³ J/K), T mutlak sıcaklığı ifade etmektedir. Diyot kısa devre durumundayken (V=0), devreden geçen akıma kısa devre akımı (I_{sc}) denir ve tüm akım dış yükten geçer. Diyot açık devre durumunda I=0 iken, ışık tarafından üretilen tüm akım diyottan geçer. Güneş pilinin akım-gerilim karakteristiği ve diyot karakteristiği ile ilişkisi aydınlık ve karanlık durumlar için şekil 2.21'de verilmiştir [81].

Güneş pilinde oluşan açık devre gerilimi (V_{oc}), güneş pilinin yapıldığı malzemeye ve üzerine düşen ışığın şiddetine göre değişir. Işığın şiddetinin fazla olması, ortamda yüksek yoğunlukta elektron boşluk çiftleri oluşturacağından, V_{oc} değeri de yüksek olacaktır. Güneş pilinde oluşan kısa devre akımı (I_{sc}), güneşten gelen ışık şiddetiyle ve pilin büyüklüğüyle yaklaşık olarak doğru orantılı davranış göstermektedir.





İdeal güneş pillerinde parazit dirençler bulunmamasına rağmen, pratikte kullanılan güneş pillerinde kullanılan malzeme ve kontak bağlantılarından kaynaklı parazit dirençler içermektedir. Bunlardan biri, güneş pilinin yapımında kullanılan yarıiletken malzemenin yüksek dirençli olması veya alınan kontakların iyi olmaması durumunda, pilde yüksek değerli seri direnç (R_s) olarak bilinmektedir. R_s güneş pilinin iç direncini göstermektedir. Oluşan bu parazit durum güneş pilinin dolgu faktörünün (fill faktörü (FF)) değerini azaltarak, güneş pilinin çalışmasını negative yönde etkilemektedir. İkincisi ise şönt direnci R_{sh} olarak adlandırılır ve diyotta oluşan sızıntı akımını etkiler ve bu durum daha çok tuzaklarda oluşan tünelleme yolu ile geçişlerde ortaya çıkmaktadır. İdeal bir güneş pili için R_s=0 ve R_{sh}= ∞ kabul edilir [124]. Bu durumda temel diyot denklemine R_s ve R_{sh} dirençlerinin etkileri de eklenerek denklem 2.33'deki gibi tekrardan oluşturulmaktadır.

$$I = I_{L} - I_{0} \left(e^{\frac{q(V-IR_{s})}{nkbT}} - 1 \right) - \frac{V+IR_{s}}{R_{sh}}$$
(2.33)

Bu formül V=0 olduğunda, devreden geçen akım Isc denklem 2.34'deki gibi

$$I_{sc} = I_{L} - I_{0} e^{\frac{q(-IR_{s})}{nkbT}} - \frac{I_{sc}R_{s}}{R_{sh}}$$
(2.34)

ifade edilmektedir. Hatta R_s 'nin R_{sh} 'a oranına bağlı olarak, eksponansiyel yok sayılarak I_{sc} akımı denklem 2.35'deki gibi

$$I_{sc} = I_L - I_{sc} \frac{R_s}{R_{sh}}$$
(2.35)

ifade edilmektedir fakat R_s 'nin R_{sh} ile oranı çok küçük değilse kısa devre akımına olan etki yok sayılamaz.

İdeal diyot formülünde kullanılan n ifadesi idealite faktörünü ifade etmektedir ve idealite faktörünün değerinin ideal diyot için n=1 olması gerekir. İdealite faktörü boyutsuz bir parametre olup bir diyotun ideal davranıştan ne kadar saptığını belirlemeye yarar. İdealite faktörü doğru besleme altında akım-gerilim karakteristiği kullanılarak, aşağıda verilen denklem 2.36 yardımıyla hesaplanır. İdealite faktörü hesaplamalarında ideal diyot denklemi temel alınarak n ifadesi bu formülden çekildiğinde n ifadesi denklem 2.36'da ki gibi ifade edilmektedir.

$$n = \frac{q}{k_b T} \left(\frac{dV}{dLn(I)}\right)$$
(2.36)

Burada elektron yükü q ile, boltzman sabiti k_b ile ve ortam sıcaklığı T (Kelvin) ile ifade edilmiştir. İdeal koşullarda idealite faktörün değerinin 1 olması gerekir fakat bu pratikte zor bir durumdur. Çünkü filmlerde oluşan görüntü yük düşmesi ve üretimyeniden birleşme süreçleri [125], film kalınlığındaki homojensizlikler, ara yüzey durumları ve ara yüzey yüklerinin düzgün olmayan dağılımları [126] gibi nedenler idealite faktörünün değerinde artışa neden olmaktadır.

Güneş pili verimliliğini hesaplayabilmek için I-V karakteristğinde ki bazı parametreler çok dikkatli bir şekilde belirlenmelidir. Bunlardan biri, ışık altında üretilen I_{sc} kısa devre gerilimi, ikincisi ise I=0 durumunda elde edilen açık devre (V_{oc}) gerilimidir. Güç üretimi açık devre veya kısa devre durumunda olmaz. Maksimim güç üretimi Şekil 2.20 de de gösterildiği üzere I-V karakteristiğinde akım ve gerilim değerlerinin maksimum olduğu noktada oluşmaktadır. P_{max}, I_{max} ve V_{max}'ın kesiştiği noktada oluşur ve bunların çarpımı sonucu elde edilmektedir. Bu kesişim noktasının taradığı alan büyük dörtgensel bir alanı ifade etmektedir. Şekil 2.21 referans alınarak, bir güneş pilindeki maksimum gücü ifade eden dolgu faktörü, denklem 2.37 ile hesaplanmıştır.

$$FF = \frac{Pmax}{V_{oc}I_{sc}} = \frac{V_{max}I_{max}}{V_{oc}I_{sc}}$$
(2.37)

Güneş pillerinde, FF değeri 0.7 ile 0.85 aralığında ise yeter seviyede bir verimlilik elde edilmiş olur. Güneş pillerindeki en önemli parametre enerji dönüşüm oranını belirleyen, verim değeri olup, güneş pillerindeki verimi denklem 2.38 ile hesaplanmıştır.

$$\eta = \frac{V_{\text{max}}I_{\text{max}}}{P_{(\text{gelenisik})}} = \frac{V_{\text{OC}}I_{\text{SC}}FF}{P_{(\text{gelenisik})}}$$
(2.38)

2.6 Sol-Jel Daldırma Tekniği ve Özellikleri

Sol-jel, cam, seramik, metal ve polimer malzemelere, elektriksel, optik, kimyasal ve mekanik yüzey özelliklerini geliştirebilmek için uygulanabilen bir kaplama tekniğidir. Bir çok kimyasal teknik, sol-jel metodlarına dahil edilir çünkü genelinde başlangıç malzemesi olarak sol veya solüsyon kullanılarak jelleşme yapılır. Sol-jel prosesi kullanılarak üretilen ve hazırlanan malzemeler bulk camlar, kaplamalar ve fiberler olmak üzere üç ana başlık altında incelenmiştir [127].

Sol-jel tekniği sıvı içerisinde dağılmış nanoboyutlu katı taneciklerden oluşan kolloidal süspansiyonların (sol) toplaşması sonrasında sıvı içerisinde üç boyutlu ve sürekli bir ağ yapısı oluşturması (jel) prosesini tanımlamaktadır [128].

2.6.1 Sol-jel proses uygulamaları

Sol-jel filmlerin mikroyapılarını ve özelliklerini etkileyen ana unsurlar: çözeltinin kimyasal dengesi (kimyasal birleşimi, konsantrasyonu, pH, birleşik ayıraçların sıcaklık ve zaman düzeni), film büyütme esnasında altlık ve film arasında oluşan etkileşimler (çözeltinin vizkozitesi, spin veya daldırma parmetreleri) ve termal süreçtir (önısıtma, tavlama süresi ve tavlama sıcaklığı) [129].

Sol- jel işlemi alkol (etanol) içerisinde, katalizörlü ya da katalizörsüz ortamda, bir metal- organik ön başlatıcının hidroliz ve kondenzasyonunu içerir [130, 131]. Katı materyallerin sentezlenmesinde kullanılan sol jel yöntemi genelde yaş kimya reaksiyonlarını içermektedir ancak sol-jel kimyası çoğunlukla oksit ağdaki moleküler ön başlatıcıların sentezinin hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonlarıyla gerçeklemesini içermektedir [132, 133]. Alkol- su çözeltisindeki alkoksit grupları, asidik ya da bazik katalizör varlığında hidroliz ile aşamalı olarak uzaklaştırılır ve -M-O-M- bağlarını oluşturacak olan hidroksil grupları ile yer değiştirir. Jelleşme, tüm çözelti hacmini kapsayan bir ağ oluşturmak için büyüyen polimer ağlarının bir araya gelmesiyle meydana gelir. Bu jelleşme noktasında, hem viskozite hem de elastik modülü giderek artar. Sonrasında jel, xerojeli oluşturmak için buharlaştırmayla, ya da aerojel elde etmek için süper kritik akışkan ekstraksiyonuyla kurutulabilir [131, 134-136]. Sol-jel yöntemi laboratuar şartlarında uygulaması kolay bir yöntem olup geniş alanlarda üretim yapmaya elverişlidir [137]. Sol- jel yöntemi Şekil 2.22'de gösterildiği gibi genel olarak altı temel basamağı içermektedir:

- 1- Ön başlatıcının hidrolizi
- 2- Sol- jel aktif türlerinin alkol ya da su kondenzasyonu
- 3- Jelleşme
- 4- Yaşlanma
- 5- Kurutma
- 6- Yüksek sıcaklık işlemi



Şekil 2.22 : Çeşitli sol- jel türevli ürünlerin şematik gösterimi [134, 138].

Sol- jel sürecinde çözeltinin oluşumu ilk aşamadır. Çözelti (Sol), katı partiküllerin bir sıvı içerisindeki koloidal dağılımıdır [139]. İki veya daha çok maddenin birbiriyle tepkimeye girmesi sonucunda daha büyük molekülden daha küçük moleküller oluşturması olayına kondenzasyon tepkimesi adı verilir. Suda çözünme (hidroliz) ve kondenzasyon reaksiyonları sırasında gerçekleşen peptizasyon, çökeltilerin bir çözücü yardımı ile az miktarda ortak elektrolit eklenmesi ile koloidal hale gelmesi olayıdır ayrıca bu durum dekoagülasyon olayı olarak da ifade edilebilir. Koagülasyon ise koloidal tanelerin elektrik yükünün sıfır olması sonucu büyüyerek cökelmeleridir. Peptizasyon ile oluşan çözelti içerisinde, hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları çözeltinin viskozitesini, jel oluşana kadar düşürür. Böylece, sol üzerinde yoğunlaşma reaksiyonları oluşur [137]. Parçalı kümelerde polimer ya da partiküllerin biraraya gelmesi ile jelleşme işlemi başlamış olur ve bir süre sonra kümeler bir yere kadar birbirlerinin içine geçerler ve son ağ yapıyı oluşturmuş olurlar [140]. Polimerizasyon boyutu ve polimerik moleküllerin çapraz bağlantıları uzayınca tüm çözelti katılaşır ve çapraz yapı oluşur (Şekil 2.22) [137]. Alkol ve su içeren jel tabaka katı gibi görünse de ıslak bir tabaka olup gözenekli bir ağ yapı görünümündedir.

Sol-jel teknolojisinin, fotokromik uygulamalar [141], katı hal elektrokimyasal cihazlar [142], katalizörler [143], optik sensörler [144], kimyasal sensörler [145] gibi hem elektronik hem de kimya teknolojisinde bir çok kullanım alanı mevcuttur.

Sol-jel prosesi, oluşturulan kimyasal reaksiyonda kararlı fazın oluşturulması aşamasında işlemin başlangıcından sonuna kadar kontrol edilebilir özellikte

olduğundan büyük öneme sahiptir. Benzer koşullarda sol-jel prosesi ile oluşturulan ürünlerde farklılıklar görülebilmektedir çünkü sol-jel prosesinde en küçük ayrıntının değişimi bile işlem sürecinde farklılık oluşturarak son ürünü etkilemektedir. Dolayısıyla tüm süreç ayrıntılı bir şekilde analiz edilip her detay not alınmalıdır. Sonuç olarak, sol-jel prosesi ile üretilecek her ürün kendi özelliklerine has bir üretim şekli geliştirmeyi zorunlu kılar.

Sol-jel prosesinin performasını, başlangıç malzemelerinin konsantrasyonu ve özellikleri, ortamın pH değeri ve çözücü çeşidi, dop (katkı) edilen malzemelerin çeşidi ve dop miktarı, karışımın yaşlanma süresi, sıcaklık ve çevre şartları gibi koşullar çok fazla etkilemektedir [146].

Sol- jel prosesi, materyallerin oksit bileşimlerine olanak sağladığı gibi yeni hibrit organik- inorganik materyallerin üretimine de izin verir [137]. Sol-jel prosesinin, kimyasal reaksiyonlarının ve moleküllerin birleşme konsantrasyonlarının kontrol edilebilir olması, çevre ile dost olması, düşük sıcaklıklarda vakum gerektirmeden uygulanabilir olması ve ucuz bir yöntem olması gibi birçok avantaja sahiptir.

Tüm bu avantajlara rağmen, sol-jel ile üretilen malzemelerin başlangıç malzemelerinin pahalı ve neme duyarlı olması gibi dezavantajları da mevcuttur [147]. Bu durum büyük ölçekte üretimi sınırlamaktadır. Ayrıca sol-jel prosesinin uzun sürmesi veyaşlandırma ve kurutma işlemlerinin büyük bir dikkat ve titizlik istemesi de bu yöntemin kullanım alanını sınırlamaktadır. Fakat bunların hiçbiri üstesinden gelinemeyecek büyük sorunlar deildir.Sol-jel prosesinde çözeltinin vizkozite zamanı önemlidir ve ani vizkozite değişimleri aşağıda verilen üç teknikle gerçekleşmektedir.

- 1- Daldırarak kaplama (Dip Coating)
- 2- Döndürmeli kaplama (Spin Coating)
- 3- Direk solüsyondan lifleri çekerek

Bu doktora tez çalışması kapsamında, yapılan çalışmalarda, CIGS ince filmler ve ZnO:Al ince filmler sol-jel daldırarak kaplama tekniği kullanılarak büyütülmüşlerdir.

2.6.1.1 Daldırarak kaplama (dip coating)

Schroeder ve birçokları tarafından yıllar önce kullanılmaya başlanan sol-jel daldırarak kaplama yöntemi saydam ve ince tabakalar üretmek için kullanılır. Daldırarak kaplama yöntemi, temizlenmiş altlığın, hazırlanan çözelti içerisine belirli bir hızla daldırma ve

aynı hızla geri çekme esasına dayanır. Schroder yapmış olduğu çalışmlar sonucunda altlı üzerinde oluşan optik film kalınlığının altlığın çözeltiye daldırılam açısına ve solüsyonun konsantrasyonuna bağlı olarak değiştiğini analiz etmiştir. Bu analizler sonucunda filmin geometrik kalınlığı d ile daldırma hızı arasında ki ilişkiyi denklem 2.39 ile açıklamıştır.

$$d = \operatorname{const.} v^{2/3}$$
 (2.39)

Daldırma ile kaplama yöntemi beş ana adımda gerçekleşir. Bu adımlar: daldırma, geri çekme, kaplama, süzülme ve sonuç olarak buharlaşma şeklinde gerçekleşerek film kaplanmış olur. Şekil 2.23'de sol-jel daldırarak kaplama yönteminin adımları gösterilmiştir.

Tabanlık çözeltiye daldırıldığı esnada altlık ile çözelti temasa geçer. Daldırma ve geri çekme hızlarının aynı olmasına dikkat edilir. Bu daldırma ve geri çekme esnasında çözeltiyle temas halinde bulunan altlık kaplanmış olur. Kaplama esnasında, yer çekimi kuvveti, çözelti ile altlık arasındaki taşıyıcı kuvvet ve yüzey gerilim kuvvetleri etkindir. Altlık geri çekildikten sonra altlık üzerinde kalan fazlalık çözelti damlacıkları altlık kenarlarından süzülerek ve geriye kalan damlacıklar da buharlaşarak altlığı terk eder. Sonuç olarak çözelti ile kaplanmış altlık tavlanarak film haline getirilir. Film oluşumunda daldırma ve geri çekme hızının ve çözelti içerisinde kalma süresinin ve çözeltinin yaşlandrma süresinin film kalınlığı üzerinde etkin rolü olduğu analiz edilmiştir.

Daldırarak kaplama yöntemiyle daldırma hızı ayarlanılarak istenilen kalınlıkta film yapmak mümkün olduğu gibi filmin altlık yüzeyine homojen bir şekilde dağılması da kontrol edilebilir. Ayrıca ekonomik bir yöntem olmakla beraber geniş alanlara uygulanabiliyor olması bu yöntemi avantajlı kılar. Sol-jel daldırma yöntemiyle her şekilde ve boyutta altlık kaplanabilir ve madde boşa harcanmaz, altlığın hem ön yüzeyi hem de arka yüzeyi aynı anda kaplanabilir. Bu yöntemde kullanılan tüm parçalar sıvı altında kalmaya uygun olmalıdır, aksi takdirde maskeleme gerektirebilir.



Şekil 2.23 : Sol-jel daldırarak kaplama yöntemi.



3. RADYASYONUN MADDE İLE ETKİLEŞİMİ

3.1 Radyasyon Tanımı ve Çeşitleri

Enerji, uzayda veya maddesel bir ortam içinde emisyona uğrayarak yayılabilir. Dalga tabiatına uygun olarak veya partikül akımı ile bir ortama veya maddeye enerji transmisyonuna ise radyasyon adı verilir [148]. Radyasyon güncel yaşantımızda devamlı iç içe yaşadığımız bir olgudur. Tıp alanında kullanılan X-ışınları, iletişim ve haberleşme alanında kullanılan radyo dalgaları, günlük hayatımızda temas halinde olduğumuz güneş ışınları, doğal radyasyon kaynaklarıdır [149].

Enerji, elektromanyetik dalgalar ya da elastik dalgalar şeklinde olabilmektedir. Elektromanyetik radyasyasyonlar frekans aralıklarına göre radyo dalgaları, kızılötesi (infrared), görünür ışık, morötesi (ultraviolet), X-ışınları, gama ışınları ve kozmik ışınlar şeklinde sınıflandırılmaktadırlar. Maddeye nüfuz edebilen iyonlaştırıcı radyasyonlar 'Girici Radyasyon' olarak bilinmektedir. Radyografide easas itibariyle kullanılan girici radyasyonlar X ve gama ışınlarıdır [150]. Radyoaktif kaynağın bozunma hızı aktivite olarak bilinir A(t), birimi eski birim Madam Curie'nin anısına ithafen 3,7.10¹⁰ parçalanma/san=1 Curie veya yeni birim saniyede 1 parçalanma olan Becquerel (Bq) dir.

Doğal radyoizotoplar doğal yolla oluşan radyasyon kaynaklarıdır. Ağır elementler (çekirdeğinde 83 den fazla proton bulunduranlar) daha kararlı hale geçebilmek için daha küçük atomlara dönüşürken, çekirdeklerinden parçacıklar veya enerji dalgaları yayarlar. Bu şekilde daha kararlı hale gelen ve enerji veren elementlere "radyoaktif elementler" adı verilmektedir.

Radyoaktif elementler alfa, beta ve gama yayıcıları olmak üzere üç ana gruba ayrılmaktadır. Ayrıca nötronlar ve hızlandırıcılar da radyasyon kaynakları arasında yer almaktadır [149]. Şekil 3.1'de alfa, beta parçacıklarının ve gama ışının farklı üç malzemeden geçişi gösterilmiştir.



Şekil 3.1 : Alfa, beta parçacıklarının,gama, X-ışınlarının ve nötronların farklı üç malzemeden geçişi.

Radyasyon iyonizan radyasyon ve iyonize olmayan radyasyon olmak üzere ikiye ayrılır. Atom veya molekülden elektron koparabilecek kadar enerjiye sahip olan radyasyona iyonlaştırıcı radyasyon, atom ve molekülleri iyonize edecek kadar enerjiye sahip olmayan radyasyon çeşidine de iyonize edemeyen radyasyon denir. İyonlaştırıcı radyasyon çarptığı maddede iyon oluşturabilen radyasyon olarak bilinmektedir. İyonizan radyasyon kendi içinde parçacık ve dalga tipi olmak üzere iki çeşittir. Parçacık tipi iyonizan radyasyonlar; alfa parçacıkları, beta parçacıkları ve nötronlardır. Dalga tipi iyonizan radyasyonlar ise X-ışını ve gama ışınıdır. İyonize olmayan radyasyon çeşitleri ise radyo dalgaları, mikro dalgalar, görülebilir ışık ve kızıl ötesi dalgalarlardır.

Uyarılmış emisyon elektromanyetik radyasyona dayalı bir optik amplifikasyon süreci boyunca ışık yayan cihazlara lazer denilmektedir. Lazer kelimesi, İngilizce, "Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation" kelimelerinin baş harfleri alınarak türetilmiştir. Lazer cihazları dalgaboyu, genlik ve faz bakımından uyumlu ışık veren kaynaklar; ya da en uç mor ötesi ışınlardan, kızıl ötesi ışınlara kadar değişen bir optik spektrumda yer alarak kararlı elektromanyetik ışın ve dolayısıyla enerji yayan bir aygıt olarak da tanımlanabilirler. Bir lazer, diğer ışık kaynaklarına göre tutarlı bir şekilde ışık yayar. Lazerler, çok dar bir spektrum ile ışık yayabilir, yani tek bir ışık rengi verebilirler [151].

3.1.1 Alfa parçacıkları

Bir atom çekirdeğinin parçalanmasından oluşan ve iki elektronu kaybetmiş helyum (He) iyonlarına, diğer bir deyişle, ${}_{2}^{4}$ He çekirdeklerine alfa parçacıkları denir ve α simgesiyle gösterilir. Alfa ışınları bu parçacıkların yayılmasından oluşur. Örneğin doğal radyoaktif ağır elementler, başlıca alfa aktif kaynaklardır (uranyum, toryum vs.). Atom numaraları 83'den büyük olan ağır elementlerin fisyon olayı ile bölünmesi sonucunda oluşan birçok element de yine alfa yayınlayıcısıdır.

Alfa parçacıkları karşılaştıkları ortamlarda enerjilerini çok hızlı bir şekilde kaybettiklerinden giricilikleri ve menzilleri çok kısadır. 7,5 MeV'lik enerjinin altındaki alfa ışınlarını durdurabilmek için karton, 0,5 mm kalınlığında alüminyum yaprak veya yaklaşık olarak 0,07 kg/m² kalınlığa sahip olan insan derisi yeterlidir. Enerjisi yüksek alfa parçacıkları havada birkaç cm yol kat edebilirler. Bu tür yüksek enerjili parçacıklar cildin alt tabakalarına kadar nüfuz edebilir. Çizelge 3.1'de radyum, polonyum, plutonyum ve amerisyum gibi bazı alfa aktif radyoizotopların yarılanma süresi, alfa enerjisi ve havadaki menzili gibi özellikleri gösterilmiştir [152].

Radyoizotop	Polonyum $\binom{^{210}}{^{84}}$ Po)	Radyum (²²⁵ ₈₅ Ra)	Plutonyum (²³⁸ 94Pu)	Amerisyum (²⁴¹ ₉₅ Am)
Yarılanma süresi	138 gün	1600 yıl	87 yıl	432 yıl
Alfa enerjisi	5,3 Mev	4,8 MeV	5,5 MeV	5,5 MeV
Havadaki menzili	3,8 cm	3,3 cm	4,0 cm	4,0 cm

Çizelge 3.1 : Alfa yayınlayan çeşitli radyoizotoplar ve özellikleri.

3.1.2 Beta parçacıkları

Beta bozunması çekirdeğin negatif yüklü elektron yayınlamasıyla (β -), pozitron yayınlamasıyla (β +) ya da çekirdek tarafından çekirdek dışı elektron yakalanmasıyla gerçekleşir. Beta parçacıkları çekirdekte oluşan zayıf etkileşimler esnasında yayınlanır. β - işleminde;

$$n \rightarrow p + e^{-} + \bar{v}_{e}$$

$$^{42}_{18}\text{Ar} \rightarrow ^{42}_{19}\text{K} + e^{-} + \bar{v}_{e}$$

elektrik yükünün korunumu bir nötronun bir protona dönüşmesi ($\Delta Z=1$) ile gerçekleşir. β + bozunması ise elektron yakalanmasını;

$$p \rightarrow n + e^+ + v_e$$

$$^{18}_{9}\text{Fe} \rightarrow ^{18}_{8}\text{O} + \text{v}_{e}$$

bir protonun bir nötrona dönüşmesini (ΔZ =-1) gerektirmektedir.

Kısacası atom çekirdeğinde nötron sayısı fazla olduğunda, atom beta parçacığı yayınlayarak kararlı hale geçer. Karbon-14, trityum, sülfür-35, kalsiyum-45, fosfor-32, stronsiyum-90 bilinene en önemli beta kaynaklarıdır. Beta parçacıkları alfa parçacıklarına göre daha küçük yüke (yarısı kadar) ve daha küçük kütleye sahiptirler. Böylece belirli bir enerjiye sahip beta parçacıkları aynı enerjili alfa parçacıklarına göre oldukça yüksek hızda hareket etmekte ve harhangi bir soğurucu ortam içinde alfa parçacıklarına göre çok daha derine nüfuz edebilmektedirler. Bazı beta yayınlayıcılarının yarılanma süresi, enerjisi ve menzilleriyle ilgili bilgiler Çizelge 3.2' de gösterilmiştir [152].

Radyoizotop	Trityum (³ H)	Krypton (⁸⁵ Kr)	Stronsiyum (⁹⁰ ₃₈ Sr)	Yttrium (⁹⁰ ₃₉ Y)	Thallium $\binom{204}{81}$ Tl)
Yarılanma süresi	12,3 yıl	10,2 yıl	28,5 yıl	64 saat	3,8 yıl
Beta max enerjisi	18,6 KeV	0,67 MeV	0,54 MeV	2,27 MeV	0,77 MeV
Havadaki menzili	5 mm	1,8 m	1,4 m	8,2 m	2,2 m
Al'deki menzili	2.3µm	0,9 mm	0,7 mm	3,9 mm	1,1 mm

Çizelge 3.2 : Beta yayınlayan çeşitli radyoizotoplar ve özellikleri.

3.1.3 Gama ışınları

Bir çekirdeğin radyoaktif bozunması sırasında ürün çekirdek (yavru) en düşük enerji seviyesinde, yani temel durumda olmayıp ürün çekirdek temel durumun üstünde bir enerjide uyarılmış seviyededir. Bir süre sonra, yaklaşık 10⁻⁴ saniyede, uyarılmış çekirdek fazla enerjisini gama ışınları adı verilen elektromanyetik radyasyon şeklinde yayımlamaktadır. Bu ışınlar X ışınlarıyla benzer özellikte olup, kısa dalga boylu ve girici ışınlardır [150]. Şekil 3.2'de sodyum (Na) çekirdeğinin kararlı hale geçiş durumu gösterilmiştir.



Şekil 3.2 : Na-22 çekirdeğinin bozunum şeması.

Bu şekilde, bozunan yarı kararlı çekirdeğin atom ve kütle sayılarında bir değisme olmaz, bu nedenle bu bozunuma izomerik bozunma adı verilmiştir. Gama yayınlanmasının yarı ömrü diğer bozunumlarla kıyaslandığında çok kısadır, genellikle 10⁻⁹ saniyeden daha küçüktür, ancak saat, hatta gün mertebesinde yarı ömürlü gama yayınlanması da vardır.

Gama ışınları yüksek girici özelliğe sahip elektromanyetik radyasyon çeşididir. Gama ışınları, alfa ve beta parçacıkları ile karşılaştırıldığında çok daha derinlere nüfuz etmektedirler. Gama radyasyonu zırhlama maddesinden geçerken üstel olarak azalmaktadır. Bu nedenle teorik olarak zırh malzemesinin kalınlığı ne olursa olsun gama ışınları tamamıyla absorplanamamaktadır. Ancak alınacak dozu kabul edilebilir bir seviyeye çekebilecek kalınlık seçmek mümkün olmaktadır. Çizelge 3.3'de doğadaki bazı gama ışını yayınlayan radyoizotoplar arz edilmiştir [152].

Radyoizotop	Kobalt	Sezyum	Iridyum	Radyum	Amerisyum
	(⁶⁰ Co)	(¹³⁷ ₅₅ Cs)	$\binom{^{192}}{^{77}}$ lr)	(²²⁵ ₈₈ Ra)	(²⁴¹ ₉₅ Am)
Yarılanma süresi	5,3 yıl	30 yıl	74 gün	1600 yıl	432 yıl
Foton enerjisi	1,7; 1,33 MeV	0,66 MeV	\leq 0,9 MeV	\leq 2,5 MeV	60 KeV
I/I0 uzaklığı (Fe)	9,3 cm	7,1 cm	8,2 cm	11,6 cm	$\approx 1 \text{ cm}$
Özgül gama katsayısı (Г)	3,4×10 ⁻¹³	8,5×10 ⁻¹⁴	1,2×10 ⁻¹³	2,2×10 ⁻¹³	4,2×10 ⁻¹⁵

Çizelge 3.3 : Gama ışını yayınlayan birkaç radyonüklit ve özellikleri.

3.1.4 Nötronlar

Nötron, bir atom çekirdeğini oluşturan nükleonlardan birisidir. Nötronun toplam yükü sıfırdır ve atomik kütlesi 1,008656 akb (mn=1,6748 x 10⁻²⁷ kg)'dir. Nötronun sembolü "n"dir ve ayrıntılı olarak ¹₀n şeklinde gösterilir. Doğal olarak nötron yayınımı yapan maddelerden en bilineni yarı ömrü 2,65 yıl olan kaliforniyum ²⁵²Cf'dir. Bunun yanında bazı ikili sistemler kullanılarak nötron kaynakları oluşturulmaktadır. Bu ikili sistemlerin bazıları aşağıdaki Çizelge 3.4'te verilmektedir

	Vordonno	Kinetik	$10^6 \alpha$ için Nötron		% de Kazanç	
Kaynak	Y armanma Süresi	Enerji	Kazancı		E _n <1.5MeV	
	Suitsi	(MeV)	Teorik	Deneysel	Teorik	Deneysel
²³⁹ Pu/Be	24000y	5,14	65	57	11	9-33
²¹⁰ Po/Be	138d	5,30	73	69	13	12
²³⁸ Pu/Be	87,4y	5,48	79			-
²⁴¹ Am/Be	433y	5,48	82	70	14	15-23
²⁴⁴ Cm/Be	18y	5,79	100		18	29
²⁴² Cm/Be	162d	6,10	118	106	22	26
²²⁶ Ra/Be	1602y	Çoklu	502	-	26	33-38
²²⁷ Ac/Be	21.6y	Çoklu	702	-	28	38

Çizelge 3.4 : Nötron yayınlayan ikili sistemler [149].

Spontan fisyon (SF), yalnızca çok ağır kimyasal elementlerde bulunan bir radyoaktif bozunma şeklidir. Elemanların nükleer bağlanma enerjisi, yaklaşık 58 atomik kütle sayısıyla maksimuma ulaşır; Daha küçük atomik kütle sayılarında spontan daha küçük çekirdeklere ve bazı izole edilmiş nükleer parçacıkların parçalanması mümkün hale gelir. En ağır çekirdeklerin spontan fisyon yarı ömrü çok boyutlu deformasyon alanında analiz edilir. Herhangi bir ayarlanabilir parametre olmaksızın dinamik bir yaklaşımla hesaplanabilmektedirler [153].

Nötronlar hızlarına göre ya da sahip oldukları kinetik enerjilerine göre sınıflandırılmış olup; termal nötronlar, epitermal nötronlar ve hızlı nötronlar şeklinde sınıflandırılabilmektedir.

3.1.5 Hızlandırıcılar

Parçacık hızlandırıcı, elektrik alan kullanarak, elektron, proton ve yüklü parçacıkları yüksek hızlara çıkaran ve manyetik alan kullanarak demet halinde bir arada tutan sistem olarak bilinir. Parçacık hızlandırıcılar televizyonlardaki elektron tabancaları veya x-ışını makineleri gibi düşük enerjili olabildiği gibi yüksek enerjili de olabilir. Yüksek enerjili olanlar, genelde yeraltında ve kilometrelerce uzunlukta olacak şekilde kurulmaktadır.

20. yüzyıl başlarında Rudherford deneyi ile ortaya konulan yeni atom modeli ile birlikte yüksek enerji fiziği (parçacık fiziği) ve nükleer fiziğe duyulan ilgi maddenin temel yapısını anlayabilmek adına artış göstermiştir. Bu bağlamda yapılan deneylerde hızlandırılmış elektron ve proton demetlerinin kullanılması düşünülmüştür.

İlk hızlandırıcılar olarak bilinen katod ışınları tüpleri katod-anod arasında elektron akımı oluşturur. 1920'lerin sonlarında Widereo tarafından ilk modern lineer elektron hızlandırıcısını (linac) ve aynı dönem de Cokcroft-Walton elektrostatik hızlandırıcısı tasarlanmıştır. 1932 de Cokcroft-Walton proton hızlandırıcısı ile hızlandırılan protonlar lityum (Li) çekirdekleri üzerine gönderilerek iki He çekirdeği ortaya çıkarılmıştır. Daha yüksek elektrostatik hızlandırma potansiyelleri ise Van de Graff jeneratörü ile elde edilmiştir. Van de Graaff jeneratörü hareket eden bir kayış yardımıyla içi boş bir kürede yüksek gerilim biriktirmeye yarayan bir elektrostatik jeneratördür. 1929 yılında Amerikalı fizikçi Robert Jemison Van de Graaff tarafından icat edilen bu hızlandırıcı ile enerji olarak MeV düzeyine ulaşılmıştır. İndüksiyon doğrusal hızlandırıcıları ile yine bir kaç MeV enerjiye ulaşmak aynı tarihlerde söz konusu olmuştur. RF salınımlı (~MHz) elektromagnetik alanlar aracılığı ile uyarılan rezonans kavitelerin (rezonans boşlukları) parçacık hızlandırılmasında kullanımı Widereo tarafından önerildikten sonra 30 sürüklenme tüpüne sahip böyle bir hızlandırıcı ile civa iyonları 1.26 MeV'lik enerjiye hızlandırılmışlardır [154].

Parçacık hızlandırıcılar, doğrusal ve çembersel hızlandırıcılar olmak üzere ikiye ayrılmaktadırlar. Bu ayrım inşa şekillerine göre yapılmıştır. Amerika Birleşik Devletleri'ndeki SLAC laboratuvarı doğrusal hızlandırıcılara, Fermilab laboratuvarı ve Avrupa Nükleer Araştırma Merkezi (CERN) ise çembersel hızlandırıcılara verilebilecek en önemli örneklerdir.

Hızlandırıcılarda manyetik kuvvet etki ile hızlandırılan elektronlar, protonlar ve yüklü parçacıklar, geniş bir enerji aralığında parçacık elde edilmesini sağlayabilmektedir. Bu şekilde elde edilen hızlı parçacıklar bilimsel araştırmalar, elektronik, endüstri, tıp, gibi birçok uygulamada kullanılabilmekte ve bu alanların gelişimini sağlayabilmektedir.

3.2 Radyasyonun Madde İle Etkileşimi

Madde uzayda yer işgal eden (hacim), kütlesi olan yapıdır. Madde için, özkütle, erime noktası, donma noktası, kaynama noktası ve yoğunlaşma noktası gibi özellikleri, maddenin ayırt edici özellikleridir. Maddelerin eylemsizlik, kütle ve hacim gibi özellikleri, maddelerin ortak özellikleri olarak kabul edilmektedir. Doğal veya yapay olarak üretilmiş maddelerden faydalanılarak, farklı amaçlarla kullanılmak üzere malzemeler geliştirilebilmektedir. Radvasyonla etkileşime giren malzemeler radyasyonun cinsine ve enerjisine bağlı olarak farklı etkileşimler gösterebilmektedir. Bunlar elektriksel, yapısal veya optik olabilmektedir. Ayrıca sadece radyasyona maruz kalan madde değil radyasyonun kendisinde de enerji değişimleri söz konusu olabilmektedir. Radyasyonun zararlı etkilerinden korunabilmek için zaman, mesafe ve zırh olmak üzere üç temel hususa dikkat edilmelidir. Radyoaktif kaynağın yaptığı ışınıma maruz kalınan süre ne kadar uzunsa ya da ışıma yapan kaynağın ne kadar yakınında bulunuluyorsa alınacak radyasyon dozu da o kadar artacaktır. Madde ile etkilesime giren radyasyon sahip olduğu enerjinin tamamını veya bir kısmını kaybetmektedir. Malzemeye gelen radyasyon enerjisi ile, malzemeyi terk eden radyasyon enerjisi arasındaki fark, malzemenin radyasyon zırh özelliğini belirlemektedir. Malzemelerin radyasyon karşısındaki zırh özelliği, farklı radyasyon çeşitlerine göre ve malzemenin yapısına göre farklı değerler alabilmektedir. Dolayısıyla farklı radyasyon türleri için radyasyon zırhlamasında kullanılan malzemeler farklılık göstermektedir. Radyasyonun madde ile etkileşimi, parçacığın cesidine ve enerjisine bağlı olduğu gibi girdiği ortamın atomunun proton sayısına ve yoğunluğuna bağlı olarak değişmektedir. Bu nedenle, yüklü ve yüksüz parçacıkların madde ile etkileşmesi iki farklı şekilde ele alınmalı ve incelenmelidir [149].

3.2.1 Yüklü parçacıklar

Yüklü parçacıklar ağır yüklü parçacıklar ve hafif yüklü parçacıklar olmak üzere ikiye ayrılmaktadırlar [149]. Yüklü parçacıklar genellikle madde içerisinden geçerken enerji kaybı ve geliş doğrultularından sapmaları gibi iki ana özellikle karakterize edilmektedirler. Bu etkiler öncelikle, yüklü parçacıkların maddenin elektronları ile inelastik çarpışması ve çekirdekten elastik saçılmasının neticesinde oluşmaktadır. Bu reaksiyonlar maddede defalarca meydana gelmektedir. Ayrıca, Cherenkov radyasyonu yayınlanması, nükleer reaksiyonlar, transfer radyasyonu ve Bremsstahlung diğer

olabilecek etkileşme çeşitleri olmaktadır. Yüklü parçacıkların madde ile etkileşimini incelerken yüklü parçacıkları hafif yüklü parçacıklar ve ağır yüklü parçacıklar olarak iki grup şeklinde incelemek gerekmektedir [149].

Ağır yüklü parçacıklar;Muonlar, pionlar, protonlar, döteronlar ve alfalar gibi ağır yüklü bir parçacık soğurucu bir ortama girdiğinde, ortamdaki atomların yörünge elektronların negatif yükü ile kendi pozitif yükleri arasında Coulomb kuvveti ile etkileşmektedir. Ağır yüklü parçacıkların madde içerisindeki enerji kaybından inelastik çarpışmalar sorumlu olmaktadır. Bu etkileşmelerde gelen parçacığın kinetik enerjisi atomun iyonlaşma enerjisinden yeterince büyük ise, enerjisini yolu üzerindeki atomları iyonlaştırmak için maddeye aktarmaktadır [149].

Hafif yüklü parçacıklar; elektronların ve pozitronların madde içerisindeki etkileşmeleri birbiri ile hemen hemen benzerlik göstermektedir. Beta parçacıklarının madde ile etkileşmesi ağır yüklü parçacıklarda olduğu gibi iyonlaşma ve uyarılma ile ortamdaki çekirdeğin elektrik alanından kaynaklanmaktadır. Elektron ve pozitron gibi hafif yüklü parçacıklar aynı enerjili ağır yüklü parçacıklarla karşılaştırıldıklarında kütleleri küçük olduğundan hızları yüksek olmaktadır. Hızları diğer bir deyişle enerjileri yüksek olan beta parçacıkları bir çekirdek alanından geçtiği zaman, radyasyon yolu ile bir enerji kaybına uğramaktadır. Bu enerji Bremsstrahlung yada frenleme radyasyonu denilen sürekli X ışını spektrumu şeklinde görülmektedir. Bu radyasyon elektronun ivmelenmesinden dolayı ortaya çıkmakta, çekirdeğin elektriksel çekimi yüzünden izlediği yolda sapma meydana getirmektedir. Beta ışınlarının enerjisi bir kaç MeV veya daha düşük ise bu radyasyonla enerji kaybı düşük olmaktadır. Bu nedenle, beta parçacıkları enerjilerinin büyük bir kısmını ortamın yörünge elektronları ile çarpışmaya yada Moller ve Bhabha saçılmasına kaybetmektedir. Moller saçılması elektronun ortamdaki atomun elektronları ile esnek olmayan saçılması, Bhabha saçılması ise pozitronların atomun elektronları ile esnek olmayan saçılması olarak ifade edilmektedir.

3.2.2 Yüksüz parçacıklar

Yüksüz parçacıkların madde ile etkileşimi yüklü parçacıklara göre bazı farklılıklar içermektedir. Yükleri bulunmadığından dolayı madde atomları ile Coulomb kuvvetleri türünde etkileşme gerçekleşmemektedir. Elektrikçe yüksüz parçacıklar kapsamında, fotonlar ve nötronları değerlendirmek mümkündür. Bu bağlamda fotonların ve nötronların madde ile etkileşimini kendi içlerinde değerlendirmek söz konusudur [149].

3.2.2.1 Fotonlar

Gama ve X ışını gibi bütün elektromanyetik radyasyonlar birçok olayda parçacıklara benzer davranış gösterdiği için, çok küçük enerji paketleri anlamına gelmek üzere bu radyasyonların birim elemanına, elektromanyetik alanın kuantumu olarak bilinen foton adı verilmiştir. Girici elektromanyetik radyasyon olarak X ışınları, gama ışınları ve Bremsstrahlung radyasyonları düşünülmektedir. Fotonların (X ve gama ışınları) elektriksel yükleri olmadığı için yüklü parçacıklarda olduğu gibi Coulomb kuvvetine maruz kalmamaktadırlar. Bu durum fotonların madde içerisindeki atomları iyonlaştırmadığı anlamına gelmemektedir. Fotonlar elektromanyetik kuvvet taşıyıcılarıdır ve madde ile iyonlaşmayla ve ortama enerji depolamayla etkileşme yapmaktadırlar. Bu bağlamda, fotonların madde içerisindeki davranışları yüklü parçacıklarınkinden oldukça farklı olmktadır. Özellikle gama ışınları, atomun elektronları ile etkileşmelerinde enerjisinin büyük bir kısmını hatta tamamını bir tek olayda kaybedebilmektedir. Bu nedenle gama ışınlarının havada menzilleri metreler mertebesindedir [149]. X ve gama ışınları madde içerisinden geçerken başlıca 3 şekilde etkileşme gerçekleştirmektedirler. Bunlar;

- Fotoelektrik olay
- Compton saçılması
- Çift oluşumu

olarak ifade edilebilmektedir [155]. Şekil 3.3'de atom numarası ve gama enerjisine bağlı olarak baskın olan etkileşmeler görülmektedir.

Ortaya çıkan bu üç olay sonucunda fotonların iki önemli özelliği belirlenmiş olur. Bu özelliklerden ilki fotonların madde içerisinde penetrasyonunun yüklü parçacıklara göre daha uzun mesafelerde olduğu, ikincisi ise belli kalınlıklıktaki malzemeyi geçtikten sonra fotonların enerjilerinde bir değişiklik olmayıp fakat şiddetinde azalma olmasıdır. Şekil 3.4'de fotonların maddeye nüfuz etme mekanizması görülmektedir.



Şekil 3.3 : Fotonların madde ile etkileşmesi [155].



Şekil 3.4 : Fotonların soğurucu malzeme içinden geçişi [155].

Fotonların şiddetlerindeki bu azalma denklem 3.1'de gösterildiği gibi kalınlığın fonksiyonu olarak eksponansiyel olmaktadır.

$$I = I_0 e^{-\mu x} \tag{3.1}$$

burada I_0 gelen fotonların şiddeti, x soğurucunun kalınlığı ve μ lineer zayıflatma katsayısı olup içerisinden geçtiği maddeye ve radyasyon enerjisine bağlı olmaktadır. Denklem 3.1, yansıma ve saçılma etkilerinin ihmal edilebildiği "dar demet" veya "iyi geometri" durumları için geçerli olmaktadır. Aksi durumda bir büyüme (build-up) faktörünün tayini gerekmektedir [150].

Malzemelerin değişik fazlarındaki yoğunluk değerlerinin farklı olabilmesi lineer zayıflatma katsayısının malzemeye özgü bir değer olmasını engellemektedir. Bu nedenle malzemelerin lineer zayıflatma katsayılarına göre birbirleri ile mukayese edilememektedir. Lineer zayıflatma katsayısını (μ), malzeme yoğunluğuna (ρ), oranı

olarak ifade edilen kütle zayıflatma katsayısı malzemelerin birbirleri ile mukayese edilebilmesine olanak sağlamaktadır [156]. Denklem 3.2'de kütle zayıflatma katsayısının (μ_m veya μ/ρ) formülü verilmektedir.

$$\mu_{\rm m} = \frac{\mu}{\rho} \tag{3.2}$$

Gama ışını zırhlamasında demir, çelik, tungsten, altın, beton ve kurşun gibi yüksek atom numaralı maddelerin kullanımı uygundur. Ancak pratikte ekonomik nedenlerden dolayı en çok kurşun ve beton kullanılmaktadır [150].

Fotoelektrik olay

Düşük enerjili bir foton genellikle içinden geçtiği ortamdaki atomların K veya L yörüngesindeki bir elektrona bütün enerjisini vererek onu pozitif yüklü çekirdeğin bağlayıcı kuvvetinden kurtarır. Dışarıya fırlatılan bu elektrona fotoelektron denir. Bu olay neticesinde oluşan elektron boşluğu dış yörüngedeki başka bir elektron tarafından doldurulur ve bu sırada x ışını yayımlanır [150]. 0,5 MeV'den daha küçük enerjili fotonların ağır elementler tarafından soğurulmasında bu olay oldukça önemlidir. Fotoelektrik olay detaylı bir şekilde Şekil 3.5'de gösterilmiştir.



Şekil 3.5 : Fotoelektrik olay.

Bu olay sırasında gelen fotonun enerjisinin bir kısmı elektronu bağlı olduğu atomdan koparabilmek için harcanır, geri kalan kısmı ise koparılan elektrona kinetik enerji olarak (K_e) aktarılır. I_B bir elektronun serbest hale geçebilmesi için gerekli olan enerjiyi ifade eder. Bu durum Einstein bağıntısı ile denklem 3.3 ile ifade edilmektedir.

$$hv = E_{Bağlanma} + E_{Kinetik} = I_B + K_e$$
(3.3)

Bu denklemdeki eşitlik büyük atom numaralı maddeler için önemli olup, 1 MeV enerjiden büyük değerlerde önemini yitirmektedir [150].

Gama ışınlarının, fotoelektrik soğuruma uğrama olasılıklar veya fotoelektrik tesir kesiti τ (tau) ile sembolize edilerek denklem 3.4 ile gösterilmektedir [157].

$$\tau(m^{-1}) = aN(\frac{z^{n}}{(E_{\gamma})^{m}})(1-aZ)$$
(3.4)

Burada τ , materyal içinde hareket eden gama ışınının fotoelektrik soğurum tesir kesiti, m ve n, gama ışınının enerjisine göre 3 ile 5 arasında değer alabilen sabitler, N, materyalin atom yoğunluğu ve Z ise materyalin atom sayısıdır [157, 158]. Fotoelektrik olayın olma olasılığı gelen fotonun enerjisi arttıkça azalmakta iken, Z'si (atom numarası) büyük olan atomlar için fotoelektrik olayın olma olasılığı artmaktadır. Atom numarası düşük olan materyaller için, 10–200 keV enerji aralığında fotoelektrik soğurum etkileşme mekanizması, olasılığı en yüksek olan mekanizmadır [158].

Compton saçılması

Atoma gevşek olarak bağlanmış bir dış yörünge elektronu, daha yüksek enerjili bir fotonla çarpışması sonucunda meydana gelen olaya Compton Saçılması denir (Şekil 3.6). Elektronlar madde içinde bağlı durumdadır. Fakat gelen fotonun enerjisi elektronun bağlanma enerjisinden yüksek ise, bağlanma enerjisi göz ardı edilip elektronun serbest olduğu düşünülür. Gelen foton atomik bağlanma enerjisine (100 keV altı) sahipse bu olay gerçekleşemez [150]. Elektron kütleli bir parçacık olduğu için fotonun bütün enerjisini soğurması, momentumun korunumu gereği mümkün değildir. Dolayısıyla foton, enerjisinin bir kısmını elektrona aktarıp saçılıma uğrayarak yoluna devam etmektedir. Foton ile elektron arasında oluşan açı fotonun enerjisine bağlıdır. Enerji ve momentum korunumu sonuçlarının düzenlenmesinden, denklem 3.5 bağıntısı kullanılarak, saçılan fotonun dalga boyu (λ ') ile gelen fotonun dalga boyu (λ) arasındaki fark fotonun dalga boyundaki değişimi vermektedir.

$$\Delta \lambda = \lambda' - \lambda = h/m_0 c(1 - \cos\theta)$$
(3.5)

Gama ışınlarının Compton saçılmasına uğrama olasılıkları, yani Compton saçılma tesir kesiti denklem 3.6 ile verilir.

$$\Sigma(m^{-1}) = NZf(hv) \tag{3.6}$$

Burada, Σ , malzemenin içinde hareket eden gama ışınının Compton saçılma tesir kesiti, N, numunedeki atom yoğunluğu, Z, malzemenin atom sayısı ve f(hv), ise gama enerjisinin bir fonksiyonudur. Compton saçılma tesir kesiti, gama ışını enerjisi artması ile azalır, fakat bu azalma fotoelektrik soğuruma göre daha yavaştır. Compton etkileşmesi, 200 keV ile 5 MeV enerji aralığında baskındır ve toplam soğurmaya en büyük katkıyı sağlamaktadır [150, 157, 158].



Şekil 3.6 : Compton saçılması.

Çift oluşumu

Yüksek atom numaralı bir elementin çekirdeğine yakın yerden geçen fotonun enerjisini kaybederek bir elektron-pozitron çiftine dönüşmesine çift oluşum olayı denmektedir. Elektronun ve pozitronun kütlelerinin eşit, yüklerinin ise zıt olduğu göz önüne alınırsa, çekirdeğe yakın yerde oluşan bu olayda hiçbir korunum yasası bozulmaz. Yani yük, çizgisel momentum ve toplam enerji korunur. Kısaca, çift oluşum fotonun elektron-pozitron çiftine dönüşmesidir. Bu olay, momentum korunumunu sağlamak için üçüncü bir cismin varlığında meydana gelir [159]. Pozitronun kütlesi enerjinin kütlesine eşit olduğundan elektron-pozitron çift oluşumu için eşik enerjisi hv $\approx 2m_ec^2 = 1,02$ MeV olacaktır (Şekil 3.7), [149].



Şekil 3.7 : Çift oluşumu.

Çift oluşumu olayının tersi, bir elektron ile bir pozitronun yan yana gelerek, bir foton çifti oluşturduktan sonra yok olmasıdır. Bu olayın çekirdek etrafında gerçekleşme şartı yoktur [149].

Gama ışınlarının çift oluşum etkileşmesi yapma olasılıkları, çift oluşum tesir kesiti denklem 3.7 ile gösterilmiştir.

$$\kappa(m^{-1}) = NZ^2 f(Z, hv) \tag{3.7}$$

Burada κ , materyal içinde hareket eden gama ışınının çift oluşum tesir kesiti, N, malzemenin birim hacmindeki atom sayısı, f(Z,hv), ise materyalin atom numarası ve gama ışınının enerjisine bağlı bir fonksiyondur. Çift oluşum tesir kesiti, soğurucu atom sayısının karesi ile değişir ve foton enerjisinin artmasına bağlı olarak belirgin bir şekilde artar [158].

3.2.2.2 Nötronlar

Partiküllerle çekirdeğin çarpışması sonucunda ortaya çıkan etkileşimlere nükleer reaksiyon adı verilmektedir. Bu reaksiyonlar sonucunda ortaya bir çok ürün çıkar. Yüksüz nötron parçacıklar da çekirdekle bu nükleer kuvvetler aracılığıyla etkileşime girer ve Coulomb engeline uğramazlar. Çok düşük enerjilerde bile dedekte edilebilen nötronlar, atomla etkileşmeleri sonucunda yüklü parçacıklar üretilerek belirlenir. Nötronları yavaşlatabilmek için protonca zengin materyaller kullanılması uygundur. Nötronlar enerjilerinin çoğunu, eş kütleli materyallerle çarpışarak onlara aktarıp, yavaşlayabilirler. Nötronlar enerji değerlerine göre farklı sınıflara ayrılabilmektedirler [159].

- Yüksek enerjili nötronlar; E>100 MeV
- ✤ Hızlı nötronlar; 10-20 MeV > E >100-200 keV
- ✤ Epitermal nötronlar; 100 keV >E >0.1 eV
- ✤ Termal/Yavaş nötronlar; E ~ kT~1/40 eV
- Soğuk ve ultra-soğuk nötronlar; E~meV~ μeV

Nötronların madde ile karşılaştıklarında, birçok etkileşim meydana getiriler ve sonuç olarak bu etkileşimlerin tesir kesitlerinin toplamı nötronların madde ile etkileşiminin değerini verir. Nötronlarla malzeme arasında oluşan en önemli etkileşimler; elastik saçılma, inelastik saçılma, nötron yakalanması, nükleer reaksiyonlar ve fisyon olayı olarak kabul edilebilmektedir.

Elastik saçılma (n, n)

Yüksek enerjili iyonlar doğrusal yörünge boyunca devam eder. Fakat, düşük enerji bölgesinde, elastik nükleer çarpışmaların etkileri daha belirgindir. Nötronların elastik saçılması, nötronun, çekirdekle etkileşime girdikten sonra, enerjisinin bir kısmını çekirdeğe aktarıp, çekirdekte bir uyarma yapmadan, çekirdek alanında geldiği doğrultudan farklı bir doğrultuda saçılmasıdır [159]. Çarpılan çekirdek en düşük enerji seviyesinde kalır. Bu çarpışma esnasında kinetik enerji korunmaktadır ve bu olay enerji ve moment korunumu prensiplerine dayalı klasik mekanik kanunlarına göre gerçekleşir. Elastik bir saçılmada doğrusal momentum ve enerji korunmaktadır. Şekil 3.8'de nötron ile atom çekirdeği arasında oluşan elastik çarpışma gösterilmiştir [158, 160].



Şekil 3.8 : Nötronun bir çekirdekten elastik saçılması.

İnelastik saçılma (n, n'γ)

İnelastik saçılmada gelen nötron çekirdekle çarpışarak çekirdek uyarılmakta ve sonrasında çekirdek bir gama ışını veya başka bir çeşit radyasyon yayınlayarak temel konumuna geçer. Bu reaksiyonda atom çekirdeğinin uyarılabilmesi için nötronun enerjisinin 1 MeV'den daha büyük olması gerekmektedir. 1 MeV enerjinin altındaki nötronlarla sadece elastik saçılma yapılabilmektedir [159]. Şekil 3.9'da nötronların atom çekirdeği ile inelastik etkileşmesi gösterilmektedir [158, 160].



Şekil 3.9 : Nötronun inelastik saçılması.

Reaksiyonlar

Çekirdek bir nötron soğurduğunda, gama ışını fotonları yayınlayarak temel durumuna döner. Denklem 3.8'de gösterildiği gibi, etkileşme sonrasında, ürün çekirdeğin kütle numarası 1 artarak, orijinal çekirdeğin izotopu olur. Nötronların malzeme ile bu şekilde etkileşmesi, "nötron yakalama (radiative capture)" olarak bilinir [158]. Nötron yakalanması esnasında, nötronun hızı ile nötronun tesir kesiti arasında ters orantı olduğundan düşük enerji değerlerinde nötron yakalama ihtimali yüksektir.

$$n + (Z, A) \to \gamma + (Z, A + 1)$$
 (3.8)

Atomun çekirdeği, bir bileşik çekirdek oluşturmak üzere bir nötron soğurabilir ve yeniden temel haline dönmek için proton, alfa gibi yüklü bir parçacık yayınlayabilir. Bu etkileşmeler sonucu ortaya farklı elementler çıkar bu duruma, "dönüşüm (transmütasyon)" reaksiyonu adı verilmektedir.

3.3 Gama Transmisyon Tekniği

Gama transmisyon tekniği , kalınlık, yoğunluk ve seviye belirlemede, sisteme zarar vermeden ve hassas bir şekilde ölçülmesini sağlayan duyarlı bir metottur. Radyasyon ile ölçme tekniklerinde biri olan gama transmisyon tekniği, gama ışınlarının maddeye nüfuz edebilme ve malzemeyi kat edebilme özelliğine dayanmaktadır. Bu teknik, kaynaktan çıkan radyasyonun malzemeyi kat ederek geçen miktarının ölçülmesi ile gerçekleştirilmektedir. Gama transmisyon tekniğinin genel prensip şeması Şekil 3.10'da görülmektedir [148, 150]. Gama transmisyon tekniğiyle sağlıklı ölçümler

alabilmek için deney düzeneğinin geometresinin çok dikkatli hazırlanması gereklidir. Böylece saçılan radyasyon miktarının azalmasına bağlı olarak hata payı da azaltılmış olur.



Şekil 3.10 : Gama transmisyon tekniğinin genel şeması [148].

Işınlanmış ve ışınlanmamış CIGS ince filmler için tüm ölçümler aynı geometride Co-60 ve Cs-137 kaynakları kullanılarak en az beş sayım alınarak yapıldı. Şekil 3.12'de gösterilen düzenek kullanılarak ölçümler alınmıştır. Yapılan sayımlar sonucunda her bir örnek için zayıflatma katsayısı karşılaştırmalı olarak hesaplanmıştır. Maddeden geçen radyasyon şiddeti eksponansiyel olarak azalmaktadır. Bu söylemin matematiksel ifadesi denklem 3.9'da gösterilmiştir [148, 150].

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\mu x}$$
 (3.9)

Burada;

I: Kaynak ve dedektör arasındaki % yoğunluk kalınlığındaki malzemeden elde edilen sayım.

I₀: Malzeme olmadan elde edilen sayım.

- μ: Soğurma katsayısı
- x: Yoğunluk kalınlığı

temsil etmektedir. Gama ışınları kullanılan ölçüm sistemlerinde, seçilen bir radyoizotopun sistem için, ideal uygunlukta dalga boylarında ışınım yapmasını sağlamak genellikle olanaksızdır. Bu nedenle, ölçüm için gerekli ve yeterli dalga boyunda ışınım yapan radyoizotopu seçmek gerekmektedir [150]. Yayınlanan ışınlar, her radyoizotop için kendine özgüdür. Bu bağlamda, gama radyasyonu kullanılarak yapılacak ölçümlerde, sisteme ve sistemin amacına uygun radyoizotop seçimi önem arz etmektedir.Seçim yapılırken iki faktör önemlidir. Bunlar;

- Gama aktif radyoizotopun yayınladığı enerji ve
- Radyoizotopun aktivitesi

olmaktadır. Radyoizotopun yayınladığı ışınların dalga boyu küçüldükçe radyasyonun enerjisi artmaktadır. Bu da giriciliğin artması anlamına gelmektedir. Bu durum; $U(keV)= 1240/\lambda$ ifadesinde kendini kolayca göstermektedir [161]. Radyoizotopun yayınladığı radyasyon miktarı ise aktivitesi ile belirlenmektedir. Birim zamanda bozunan radyoizotop miktarı olan aktivite, radyasyonla ölçüm sistemleri için, bu bağlamda önemlidir. Sistemin düzeneğine ve amacına uygun aktivitedeki radyoizotop seçilmesi, amaca uygun güvenilir sonuçlara ulaşılması anlamına gelmektedir [148].

3.4 Elektromanyetik Radyasyon Karşısında Güneş Pillerinin Davranışları

Uzay ortamında kullanılan güneş pilleri, geniş enerji aralığında ki yüklü parçacıklara ve iyonizan radyasyona maruz kalabilmektedir. Söz konusu bu durum, güneş pillerinin oluşumunda kullanılan malzemelerde kusurlar oluşturarak, pillerin elektronik özelliklerini etkileyebilmektedir. Bir atomun eksik olduğu boşluk kusuru, bir atomun fazla olduğu ara yer kusuru ve atom büyüklüklerinin farklı olması birer noktasal kusurdur [162]. İyonik kristal yapılarda, zıt iyon çiftinin eksik olması Schottky kusuru, yer değiştirmiş iyonların olması ise Frenkel kusuru olarak adlandırılmaktadır. Kristal yapının, yüklü parçacıklara ve iyonizan radyasyona maruz kalması sonucu, bu tür kusurlar meydana gelebilmektedir.

Fotovoltaik modülleri etkileyen temel radyasyon kaynakları doğal manyetik alanda kıstırılan elektronlar, protonlar ve güneşten gelen fotonlardır. Gama ışınları ve nötronlar, malzeme yapısında, yapısal kusurlar oluşturabilmektedir.

Güneş pillerindeki kalıcı zararlar, gelen parçacıkla kristal örgüdeki atomun çarpışmasından kaynaklı ortaya çıkan pozisyon değişiminden oluşur. Buna PKA (Primary Knock-on Atom), adı verilmektedir. Bu durumda oluşan kusurlar malzemenin azınlık taşıyıcılarının ömrünü ve taşınım özelliklerini kötüleştirebilmektedir [163].

Yarıiletken malzemeler radyasyon sonucu yüksek enerjili fotonlara ve parçacıklara maruz kalırlar. Yüksek enerjili parçacıklar enerjilerini yarıiletken malzemelere aktararak kusurlar oluştururlar. Bu kusurlar, yarıiletken malzemeler üzerinde iyonizasyon kusurları ve yerdeğiştirme kusurları olmak üzere iki şekilde incelenebilmektedir. Radyasyon, malzemeler üzerinde performans alçalmasına neden olan hasarlar oluşturabildiği gibi uygun doz değerlerinde malzemelerin karakteristik özelliklerinde iyileşmelerde görülebilmektedir. Bu hasarlar; parçacıkların enerjilerine, kütlelerine, atom numaralarına, hedef malzemelerin kütlesine ve hedef atomların atom numarasına bağlıdır [164].

3.4.1 Girici elektromanyetik radyasyon karşısında güneş pillerinin davranışları

Radyasyon etkisiyle oluşan hasar, aygıt tarafından soğurulan enerji miktarı ya da aygıt tarafından alınan radyasyon dozu ile doğrudan ilişkilidir [165]. Radyasyon etkisiyle oluşan elektronlar deşiklerden daha hareketlidir. Pozitif yüklü deşikler nispeten hareketsiz ve yalıtkan oksit içerisinde tuzaklanmış olabilmektedir. Diğerleri, Si-SiO₂ ara yüzeyinde hareket edebilirler ve burada arayüzey tuzakların oluşumuna neden olurlar. Gelen radyasyon, yarıiletkenin tüketim bölgesinde elektron-deşik çiftleri oluşumuna neden olur. Elektronlar arayüzeye doğru, deşikler ise tüketim bölgesindeki mevcut alan altındaki gövdeye doğru hareket ederler [166]. Ara yüzey yakınında biriken fazlalık elektronlar ara yüzey potansiyelinde azalmaya ve kuvvetli tersinim altında yapının kapasitansında bir artışa sebep olmaktadırlar. Radyasyondan kaynaklı oluşan zararlar, iyonizasyon ve yerdeğiştirme zararları olarak sınıflandırılabilirler.

İyonizasyon zararları, bir atomdan veya molekülden bir ya da daha fazla elektron uzaklaştırılması işlemine iyonizasyon denir. Radyasyon sonucu iyonizasyon sağlamak için gönderilen parçacıkların enerjisinin, atom veya molekülden bir elektron sökmek için yeterli kuantum enerjisine sahip olması gerekir. X ve gama ışınları malzemede iyonizasyona sebep olurlar.

Yerdeğiştime zararları, radyasyon, kristal örgüden bir atom sökerek boşluk oluşturabilir. Sökülen atom boşluğun karşısına yerleşir. Bu durum yarıiletken malzemelerde örgü uyumunu bozduğu için "örgü kusuru" olarak tanımlanır. Parçacık ışınlamasıyla oluşturulan nokta kusurları yüksek enerjili olduğu için, örgü içinde uzak mesafeye gidebilir. Bu durum yüksek enerji ve büyük kütle için daha büyük bir olasılıktır. Yarıiletken malzemelerdeki yerdeğiştirme kusurları, malzemenin elektrik ve optik özellikleri üzerine büyük etkiler oluşturur. Bu etkiler;

• Radyasyon sonucu oluşan kusurlar tarafından elektron-hol çifti üretimi

- Radyasyon sonucu oluşan tuzak merkezleri tarafından elektron-hol çiftlerinin rekombinasyonu
- Donör ve akseptörlerin telafisi
- Taşıyıcıların tünellenmesi

Serbest taşıyıcı mobilitesi, yoğunluğu, direnci, oluşma ve yok olma ömürleri gibi önemli malzeme parametreleri yer değiştirme zararından etkilenir. Sonuç olarak radyasyona maruz kalan devre elemanları bundan olumsuz etkilenirler. Yarıiletken malzemelerde oluşan bu kusurları yok etme yöntemlerinden en önemlisi tavlamadır. Tavlamayla radyasyon altındaki devre elemanlarının ömrü uzatılabilmektedir [164].

Şimdiye kadar yapılan çalışmalarda, radyasyon kaynaklı oluşan yerdeğiştirme zararlarını belirlemede, 1 MeV'lik elektron ve 10 MeV'lik proton ışınımı yapılarak geleneksel teknikler kullanılmış ve güneş pillerinin radyasyon toleransları bu şekilde belirlenmiştir. Fakat gelişen güneş pili teknolojisine paralel olarak, radyasyon testleri için farklı parçacık hızlandırıcılarına ve alternatif tekniklerin bulunmasına ihtiyaç duyulmuştur. I-III-VI2 güneş pillerinden olan CIGS/CdS/ZnO pilleri, performanslarının yüksek olması, [36] yüksek dozlarda radyasyona dayanıklı olması nedeniyle uzay çalışmalarında kullanılabilme potansiyeli çok yüksektir [114].

J. Tringe ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada CIGS yapılı güneş pili düşük dozda 50 KeV'lik X-ışınına maruz bırakılıyor. 50 KeV'lik X-ışınlarıyla yapılan testlerde CIGS yapısının iyonize radyasyondan kısmen etkilendiği tespit edilmiştir. 50 KeV'lik X-ışınlarının dozunu yükselttiğimizde, güneş pilinin bazı fotovoltaik parametrelerinin değerlerinin azaldığı gözlemlenmiştir. Bu durumda aşırı iyonize radyosyandan etkilenmiş ve zarar görmüş CIGS güneş pilleri tavlama yöntemiyle iyileştirilebilir kanısına varılmıştır [34].

Yoji Akaki, Kenji Yoshino, ve arkadaşları PPTS (piozoelektrik fototermal spektroskopi) yöntemini kullanarak CuInSe₂ (CIS) güneş pillerini protona maruz bırakarak, bu durumda oluşan kusurları incelemişler ve bu yöntemin ışınlanmadan kaynaklı oluşan zararları tespit etmek için uygun bir yöntem olduğunu göstermişlerdir [35].



4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1 Kullanılan Malzeme ve Ölçüm Yöntemleri

Bu tez çalışması kapsamında CIGS ve ZnO:Al ince filmler sol-jel daldırarak kaplama tekniği kullanlarak, CdS ince filmler kimyasal banyo yığma yöntemi kullanılarak büyütülmüştür. Hazırlanan tüm ince filmlerin, yapısal özellikleri, X-ışını kırınımı yöntemi (XRD) analizi, taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi, atomsal kuvvet mikroskopisi (AFM) ve fourier dönüşüm kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ölçümleri alınarak, optik özellikleri ultraviyole görünür bölge spektroskopisi (UV-VIS) ölçümleri alınarak ve elektriksel özellikleri dörtlü (4'lü) prop sistemi ölçümleri alınarak analiz edilmiştir.

4.1.1 Kullanılan malzemeler

Tez çalışmasında, başlıca kullanılana malzemelerin listesi Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Malzeme	Kimyasal Formülü	Saflık Derecesi	Alınan Firma
Copper(II) Nitrate Hydrate	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	%99,999 metal bazında	Sigma-Aldrich
Indium(III) Nitrate Hydrate	$In(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	%99,999 metal bazında	Sigma-Aldrich
Gallium(III) Nitrate Hydrate	Ga(NO ₃) ₃ ·H ₂ O	Kristaller ve toprak, %99,999 metal bazında	Sigma-Aldrich
Selenium Powder	Se	toz –100 örgü, %99,99 metal bazında	Sigma-Aldrich
Alpha-Terpineol	$C_{10}H_{18}O$	90%, teknik sınıf	Sigma-Aldrich
Ethanol	C ₂ H ₅ OH	200 kanıtlanmış, susuz, ≥%99,5	Sigma-Aldrich
Selenyumdioksit	SeO2	≥% 99.9metal bazında	Sigma-Aldrich
Etil Selülöz		viskozite 4cP	Sigma-Aldrich
Hidro klorik asit	HCl	Reaktif sınıfı, %37	Sigma-Aldrich
Diethonalamin	HN(CH ₂ CH ₂ OH) ₂	Reaktif sınıfı, ≥%98,0	Sigma-Aldrich

Çizelge 4.1 : Deneysel çalışmalar sürecinde kullanılan malzemeler.

4.1.2 Yapısal karakterizasyon

Sol-jel daldırma tekniği kullanılarak büyütülen CIGS ince filmlerin yapısal özelliklerinin karakterizsayonu; X-ışını kırınımı (XRD), fourier dönüşüm kızılötesi spektroskopisi (FTIR), taramalı elektron mikroskopisi (SEM), atomsal kuvvet mikroskopisi (AFM), yöntemleri kullanılarak yapılmıştır.

Hazırlanan CIGS ince filmlerin kalınlık ölçümleri, Veeco Dektak 6M yüzey profilometresi kullanılarak belirlenmiştir. Soda kireç silikat camı üzerinde kaplanmış kısımı, bir dizi çizgi boyunca taranmış ve tarama işlemi, kaplanmamış kısımdan başlayarak kaplanmış kısıma doğru ilerleyerek devam etmiştir. KSV Dip Coater LMX2 marka kaplama cihazı kullanılarak bilgisayar kontrollü olarak kaplanan ince filmlerde kaplanan kısım belirgin bir şekilde kaplanmayan kısımdan ayrılabildiği için kaplanmamış ve kaplanmış kısımlar arasındaki yükseklik farkı, ortalama film kalınlığı olarak alınmıştır [69].

4.1.2.1 X-ışını kırınımı yöntemi (XRD) analizi

X-ışını kırınımı yöntemi (XRD) malzemelerin kristal yapısını ve dizilimini belirlemek için kullanılan çok önemli ölçüm tekniklerinden biridir. XRD yöntemi, elektromanyetik ışınla etkileşim yoluyla, her bir kristalin fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak, X-ışınlarını karakteristik bir düzen içerisinde kırmasını temel alarak çalışmaktadır. CIGS, CdS ve ZnO:Al ince filmlerin X-ışınları kırınım analizi Şekil 4.1'de gösterilen X'Pert PRO X-ışını difraktometresi ile yapılmıştır.



Şekil 4.1 : X-ışınları difraktometresi (XRD).

X-ışını kırınım cihazıyla kayaçların, kristalin malzemelerin, ince filmlerin ve polimerlerin kristal dizilimi, fazı ve örgü parametreleri gibi nitel ve nicel özellikleri ile ilgili incelemeler yapılabilmektedir. Numunelerin analizi, dalgaboyu λ =1,5418 Å olan CuK α X-ışını tübü kullanılarak, 2° min⁻¹ tarama hızı sabiti kullanılarak 2 θ =10°-90° aralığında taranması ile yapılmıştır. X-ışını kırınımı, maksimum 60 kV gerilim ve maksimum 55 mA değerleri kullanılarak çalıştırılmıştır.

X ışınları, bir metal hedefin yüksek voltajlı elektronlar ile bir vakum tüpü içerisinde bombardımanı edilmesi ile üretilir. Malzemeye gelen foton demetleri her bir örgü düzleminde n belli bir açı ile saçılır. XRD analizi ile belirlenen pik şiddetleri, verilen yansıma difraksiyon durumuna göre örgü düzlemleri sayısı ile doğru orantılıdır. Difraksiyon düzlemleri Miller indisleri (hkl) ile gösterilir, gelen ve kırınıma uğrayan foton demetleri arasındaki açı eşittir [167]. Kırınıma uğrayan x ışınları demetinin açıları, aralıkları ve şiddeti ölçülerek kristal yapısının özellikleri belirlenmektedir. Malzeminin kristal özelliği geliştikçe XRD pikleri daha fazla keskinleşip şiddeti artmaktadır.

Kristal düzlemler arasındaki uzaklık (d), XRD analizlerinin sonuçları kullanılarak Bragg Law formülü ile hesaplanabilir. Bragg Kuralı denklem 4.1'de verilmiştir [168].

$$n\lambda = 2d\sin\theta \tag{4.1}$$

Bu formülde, λ kristale düşen X-ışınlarının dalgaboyu, d kristaldeki düzlemler arası mesafe, n yansıma mertebesi, θ örgüye düşen X-ışınları ile örgünün yüzeyi arasındaki açıdır. Ayrıca XRD analizi ile kristallerin tane büyüklüğü Debye-Scherrer formülü kullanılarak hesaplanmıştır [168]. Denklem 4.2'de Debye Scherrer formülü gösterilmiştir.

$$D = \frac{0.94\lambda}{\beta\cos\theta_{\rm B}} \tag{4.2}$$

Burada D nanometre cinsinden kristal boyutunu, θ_B (theta) derece cinsinden bragg kırılma açısını λ kullanılan X-ışının dalga boyu ve β , 2 θ derecede yarı şiddet genişlikde FWHM (Full Width Half Maximum) değeridir [168]. Örgü gerinimi (ϵ), Williamson ve Hall metodu kullanılarak denklem 4.3'de gösterildiği gibi hesaplanmıştır [169].

$$\beta \cos\theta = \frac{\kappa\lambda}{D} + 2\varepsilon \sin\theta \tag{4.3}$$

Şekil 4.2'de yapı içerisindeki düzlemlerin kristal boyutunu hesaplayabilmek için gerekli olan parametreler XRD çizimi üzerinden gösterilmiştir [168, 170].



Şekil 4.2 : XRD pik değerinden kristal boyutunun ve örgü geriniminin hesaplanması.

Örgü gerilmesi, örgü yer değiştirmeleri gibi kristal kusurlarından kaynaklanan örgü sabitlerinin dağılımının bir ölçüsüdür. Diğer gerilme kaynakları arasında tane sınır üçlü birleşme yeri, temas veya sinter gerilmeleri, yığma hataları ve tutarlılık stresleri bulunmaktadır. Kristalit boyutu ve örgü gerinimi Bragg pikini, pik genişliğinin ve şiddetinin artışına bağlı olarak etkiler, bu durum 2θ'nın pik değerinin yerini değiştirmektedir [171]. Kristalit boyutu 1/cosθ, örgü gerinimi tanθ şeklinde, pik genişliğine bağlı olarak değişmektedir. Boyut ve gerinimin pik genişlemesindeki etkisi, 2θ pik değerindeki değişimden yola çıkarak belirlenmektedir [172].

Bu doktora tez çalışması kapsamında kristalit boyutları belirleyebilmek için, Fityk programı kullanılarak ince filmlerin XRD analiz sonucu için ayrı ayrı pikler yerleştirilmiştir. Pik yerleştirmede Voigt fonksiyonu kullanılmıştır. Fityk programı kullanılarak numunelerin FWHM (β) değerleri hesaplanmış ve Debye Scherrer formülünde yerine koyularak kristal boyut hesaplanmıştır [170].

Kristalit boyutu iki pikin ayrıştırılamadığı bölgede olduğunda, yapılan işlemler, detaylı olarak, Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'de 11 kat kaplanan CIGS ince filmini için Fityk isimli programın kullanılmasıyla çizilen 20–70 dereceler arası XRD analiz sonucu gösterilmiştir [173]. İki pik birbirine çok yakın olduğu için, kullanılan programa özgü
ayrıştırma işlemi yapılarak her pik için uygun Voight fonksiyonu uygulanarak FWHM (β) değerleri belirlenmiştir.



Şekil 4.3 : Örnek numunenin Fityk isimli programın kullanılmasıyla çizilen 20– 70 dereceler arası XRD analiz sonucu.



Şekil 4.4 : Örnek numunenin Fityk isimli programın kullanılmasıyla çizilen 20– 70 dereceler arası XRD analiz sonucu.

4.1.2.2 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile malzeme, yüzeyine yönlendirilen yüksek enerjili elektron demetleri ile taranır ve yüzey morfolojisi (topolojisi) hakkında detaylı bilgi sunan tahribatsız tekniklerden biridir. Sol-jel daldırma tekniği kullanılarak hazırlanan CIGS ince filmlerin yüzey morfolojileri Şekil 4.5'de gösterilen10 kV çalışma voltajına sahip FEI Quanta FEG 250 marka taramalı elektron mikroskopları kullanılarak belirlenmiştir [174]



Şekil 4.5 : Taramalı elektron mikroskobu (SEM) Quanta FEG 250.

4.1.2.3 X-Işını floresans (XRF) spektrometresi analizi

X-Işını floresans (XRF) spektrometresi, hızlı ve hassas bir şekilde malzemeye zarar vermeden, içerisindeki elemental ve kimyasal kompozisyonu belirlemede kullanılan önemli cihazlardan biridir [175]. XRF cihazı yüksek enerjili X-ışınları ile uyarılan atom yörüngesindeki elektronların daha yüksek enerji düzeyine çıkmasını sağlar.Uyarılan elektronlar ilk enerji düzeylerine döndüklerinde kazanmış oldukları fazla enerjiyi dalga boyu 0,1-50 Å olan X ışınları şeklinde geri verirler. Bu ikincil X ışınları yayımına floresans ışıma adı verilir. Elementlerin verdiği bu ışımaların dalga boyu her element için farklı ve ayırt edicidir. Başka bir deyişle bu ışımalar o elementin

parmak izi gibidir. Işımanın dalga boyunun saptanmasıyla elementin cinsi (nitel), saptanan bu ışının yoğunluğunun ölçülmesiyle element konsantrasyonu (nicel) belirlenmektedir.

Sol-jel daldırma tekniği kullanılarak hazırlanan CIGS ince filmlerin kimyasal konsantrasyonunu belirlemek için Şekil 4.6'da gösterilen Innovatif XRF Technologies Alpha Series 2003 marka XRF cihazı kullanılmıştır.



Şekil 4.6 : X-Işını floresans spektrometresi.

4.1.2.4 Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) analizi

Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) çok yüksek çözünürlüklü bir taramalı kuvvet mikroskobudur. Çözünürlük birkaç nanometre ölçeğinde olup optik tekniklerden en az 1000 kat fazladır. AFM sayesinde sağlanan kontrast doğrudan yapılan yükseklik ölçümlerinin sonucudur ve ölçümü alınacak numunelerde iletkenlik sağlamak için kaplanmak zorunda değildir ki bu iletken olmayan numunelerin yüzeylerinden de doğrudan gözlemlenmesine olanak sağlamaktadır.

AFM malzemelerin pürüzlülüğünü, tane boyutunu, tane sınırlarını ve spektrum yoğunluğunu detaylı bir şekilde analiz eder ve bize numunenin yüzey morfolojisi hakkında detaylı bilgi verir. Bizde bu bağlamda hazırlamış olduğumuz ince filmlerin yüzey morfolojilerini XE-Series Park Systems SPM Controller XE-70 Atomic Force Microscopy (AFM) kullanarak belirledik.

4.1.2.5 Fourier dönüşüm kızılötesi spektroskopisi (FTIR)

Elektromanyetik spektrumun kızıl ötesi bölgesinde soğurma ile moleküllerin titreşme, bükülme, eğilme ve dönme düzeyleri uyarılabilmektedir. Kızıl ötesi ışımanın enerjisi moleküller arasındaki bağları bozmaya ve elektronik uyarma yapmaya yetmez fakat moleküllerin geometrisine ve bağların gücüne bağlı olarak titreşme genliklerini artırmaktadır. Infrared (IR) spektroskopisi, moleküllerde bulunan bazı bağların frekanslarını ölçerek moleküldeki fonksiyonel gruplar hakkında fikir vermektedir. Titreşme hareketleri, gerilme ve eğilme olarak iki şekilde gerçekleşmektedir. Moleküllerin titreşim frekanslarına uyan orta kızılötesi fotonların dalga sayıları 400 cm⁻¹ ile 4000 cm⁻¹ arasındadır. Kızılötesi bölgesinin 400 cm⁻¹ ile 1500 cm⁻¹ aralığında gözlenen bantlar molekülün yapısından çok fazla etkilenmektedir. Bu bölgedeki bantların tümü incelenen moleküle özgüdür ve bu bölgeye IR bölgesinin parmak izi bölgesi denilmektedir. Bu bölge malzemelerin karakteristik gerilme titreşimlerini içermektedir. Fonksiyonlu grup bölgesi: 4000-1500 cm⁻¹, parmak izi bölgesi: 1500-400 cm⁻¹ aralıklarındadır [176, 177].

Fourier Dönüşüm Kızılötesi (FTIR) Spektroskopisi (FTIR) yöntemi ile moleküler bağ karakterizasyonu yapılarak; katı, sıvı, gaz veya çözelti halindeki organik bileşiklerin yapısındaki fonksiyonel gruplar, iki bileşiğin cinsi, yapıdaki bağların tayini, bağlanma yerleri ve yapının aromatik ya da alifatik olma durumu belirlenebilir. Bant yapısındaki kaymalar malzeme içerisindeki yapısal değişiklikler hakkında bilgi vermektedir [178]. Bunun yanısıra FTIR analizi, karbonhidrat, fosfolipit, aminoasit ve proteinler gibi biyokimyasal yapı analizlerinde de kullanılmaktadırlar. Zaman ölçeğinde elde edilen bilgiler absorpsiyon spektrumunun fourier dönüşümüdür ve bir Fourier transformasyonu (matematiksel metot) uygulanarak veriyi zaman alanından frekans alanına aktarmaktadır [179]. Verilerin, değişik frekanslarda oluşan absorbasyonları grafiğe dökülür. Molekülde fonksiyonel grupların belirlenmesi daha önceden bu gruplara ait infrared bantlarının hangi dalga boyu aralıklarında gözlenebileceği gösteren ve korelasyon tablosu adı verilen tablolar incelenerek tamamlanmalı ve şüphelenilen moleküllerin spektrumları için kataloglara başvurulmalıdır.

Yapmış olduğumuz bu tez çalışmasında farklı şartlarda hazırlanan CIGS ince filmlerin FTIR analizi Perkin Elmer Spectrum One FTIR cihazı ile 650-4000 cm⁻¹ aralığında yapılmış ve yapıdaki bağların tayini ve analizi için FTIR sonuçları kullanılmıştır.

4.1.3 Optik karakterizasyon

Malzemelerin kullanım alanlarını belirleyebilmek için, optik özelliklerinin belirlenmesi büyük önem taşır. Güneş pillerinde, optik sensörlerde ve optoelektronik uygulamalarda sıklıkla kullanılan ince filmlerin optik özellikleri optik geçirgenlik ve yansıtma ölçümleri alınarak, soğurma katsayıları ve enerji bant aralıkları hesaplanarak belirlenmiştir.

4.1.3.1 Ultraviyole görünür bölge spektroskopisi (UV/VIS)

Ultraviyole Görünür Bölge Spektroskopisi (UV/VIS), hem görünür bölge hem de yakın-ultraviyole bölgede çalıştığı için iki farklı ışık kaynağı kullanılarak, malzemenin optik soğurma ve optik yansıtma değerleri belirlenmektedir.

Sol-jel daldırma tekniği kullanılarak hazırlanan CIGS ince filmlerin optik özellikleri, 190-1100 nm dalgaboyu aralığında, optik geçirgenlik ve yansıtma ölçümleri Şekil 4.7'de gösterilen TETRA Model T80UV/VIS marka çift demetli spektrofotometere kullanılarak belirlenmiştir.

Ölçümlerde, 0.5 % T (0~100 %T) fotometrik hata payı ile ölçülmüş ve tüm ölçümler oda sıcaklığında (295 K) alınmıştır. Çift demetli spektroskopide ışıkdemetleri bir pirizmadan geçirilerek içerdiği dalga boylarına ayrılır. Her bir monokromatik (tek dalgaboyu) ışın bir ayna ile eşit iki parçaya ayrılır. Yapılan bu tez çalışmasında, demetlerden biri CIGS ince filmden geçerken diğeri referans olarak kullanmıştır [180].



Şekil 4.7 : UV görünür bölge spektroskopisi.

4.1.3.2 Fotolüminesans analizi

Lazer ışını numunenin yüzeyine çarptığında, malzeme içerisinde oluşan, elektron delik, kusurdan kusura veya valans bantından iletim bantına rekombinasyonlarına bağlı olarak numuneden geri yayılan fotonlar monokromatör tarafından dağıtılır ve dedektör tarafından algılanır. Numune ile lazer arasına yerleştirilen uyartım kaynağı olarak kullanılan kıyıcı, referans sinyali olarak kullanılır. Dedektör sinyal ile referansı karşılaştırarak, sinyali, kilitleme amplifikatörü sinyaline karşı besler. Son olarak, fotolüminesans (PL) sinyali değişik dalgaboylarında kaydedilir.

PL ölçümü esansında seçilecek uyarma kaynağı, yarıiletken malzemelerde yasak enerji bant aralığından daha büyük seçilmelidir. Örneğin CuInSe₂ (E_g =1,043 eV) için 514,5 nm (2,4 eV) dalgaboyunda Ar+ yeşil lazer veya 676,5 nm (1,83 eV) dalgaboyunda K+ lazer tercih edilmelidir [106].

Yapmış olduğumuz bu tez çalışmasında floresans spektroskopisi ölçümleri; Varian Cary Eclipse model spektrometre kullanılarak yapılmıştır. CIGS ince filmlerin floresans spektroskopisi ölçümleri esnasında 300 nm ilk uyarma sinyali olarak kullanılmıştır.

4.1.4 Elektriksel karakterizasyon

Malzemelerin elektriksel karakterizasyonunun belirlenmesi, onların kullanım alanlarını ve kalitesini belirleyebilmek için büyük önem taşımaktadır. Hazırlamış olduğumuz ince filmlerin elektriksel özellikleri, yüzey özdirençleri dört noktalı prop ile ve akım-gerilim karakteristikleri Kiethley 4200 I-V marka cihazı ile alınan veriler doğrultusunda belirlenmiştir. İnce filmlerin iletkenlikleri yüzey özdirençlerinden yola çıkarak hesaplanmıştır. Ayrıca oluşturulan CIGS ince filmi güneş pilinin verimliliği ve CIGS heteroekleminin idealite faktörü akım-gerilim karakteristikleri belirlenerek hesaplanmıştır.

4.1.4.1 Dörtlü (4'lü) prop sistemi

Sol-jel daldırma tekniği kullanılarak hazırlanan CIGS ince filmlerin ve diğer katmanlara ait ince filmlerin yüzey özdirenci Ω/\Box (ohm/kare) cinsinden SIGNATONE marka 4'lü prop sistemi ile ölçüldü. 4'lü prop ölçümü örnek yüzeyine dört elektriksel kontaklar yapılarak gerçekleştirilmiştir. Özdirenç ise, ölçülen malzemede gerilim, akım ve malzemenin şeklinden kaynaklanan geometrik yapı faktörünün (çarpan,

katsayı) bilinmesiyle bulunmuştur [181]. Dört nokta temaslı iletkenlik ölçüm sisteminin, mekanik yapısı hareketli, ayarlanabilir yapıda olmaktadır. Değişik kalınlıklardaki örnekleri ölçebilecek şekilde mesafe ayarı yapılabilmektedir. Şekil 4.8'de elektriksel ölçüm için kullanılan 4'lü prop sistemi gösterilmiştir.



Şekil 4.8 : Manuel dört nokta direnç problu ekipmanı.

Filmlerin yüzey özdirençleri 4 noktalı probun en dış iki probun üzerinden akım geçirip iç tarafta kalan problarada gerilim uygulama esasına dayanarak ölçülmüştür. Bu yönteme Van der Pauw metodu (4-nokta) denilmektedir [182].

4.1.4.2 Akım gerilim (I-V) ölçümleri

Molibden (Mo) kaplı soda kireç silikat cam altlık üzerine büyütülen CIGS/CdS/ZnO:Al heteroeklemlerin akım-gerilim karakteristikleri karanlıkta ve 100 mW/cm² ışık şiddetine sahip 50 Watt'lık tungsten lamba kullanılarak aydınlıkta belirlenmiştir. Şekil 4.9'da, akım ve gerilim ölçümleri için kullanılan Keithley 4200 ve aydınlık ve karanlık ölçümlerinin alınabilmesi için kurulan düzenek gösterilmiştir.



Şekil 4.9 : Akım gerilim ölçümleri için kurulan düzenek ve Keithley 4200.

4.2 Taşıyıcının Hazırlanması ve Temizlenmesi

CIGS ince film güneş pillerinde taban malzemesinin temizlenmesi, üzerinde hazırlanan ince filmlerin karakteristik özelliklerini oldukça etkilediği için çok önemlidir. Taban malzemesinin seçimi esnasında dikkat edilmesi gereken hususlar, vakuma dayanıklı olması, farklı kaplama süreçleri esnasında bozulmaması ve kimyasal olarak etkin olmaması gerekmektedir. Filmlerin karakteristik özelliklerini sağlıklı bir şekilde analiz edebilmek için taban malzemesi korozyona uğramaması ve kaplama sürecinde selenyum (Se) veya sülfür (S) ile reaksiyona girmemesi, kirlilikleri soğurucu tabakaya iletmemesi önem taşımaktadır. Ayrıca seçilen tabanlık ısıya dayanıklı olmalıdır çünkü, kaplama yöntemlerinin bir çoğunda yüksek sıcaklık (400-600° C) değerlerine çıkılmaktadır. Tabakalar arasında yapraklanma veya yapışma problemleri ile karşılaşmamak için uygun termal genleşme katsayısına sahip tabanlık seçilmelidir. Çizelge 4.2'de CIGS güneş pillerinde kullanılabilecek herbir tabakanın, tabanlıkların ve yalıtkan tabakaların termal genleşme katsayısı ve yoğunluk değerleri verilmiştir.

Malzeme	CTE (10 ⁻⁶ K ⁻¹)	Yoğunluk (g/cm ³)
Tabanlıklar		
Soda Kireç Cam (SLG)	9	2,5
Çelik	11-16	7,8
Titanyum (Ti)	8,6	4,5
Alüminyum (Al)	23,1	2,7
Poliimid	12-24	1,5
Yalıtkan Tabakalar		
SiOX	1-9	2,2-2,7
A12O3	6-8	3,9
Güneş Pili Tabakaları		
Мо	4,8	10,2
CIGS	8-11	5,9
CdS	4,5	4,8
ZnO	4,75/2,9	5,6

Çizelge 4.2 : Güneş pilleri malzemelerinin ve kullanılan altlıkların özellikleri. termal genişleme katsayısı (CTE) [183], yoğunluk [184].

Düşük termal genleşme katsayısı ile karşılaştırıldığında yüksek termal genleşme katsayısına sahip altlıkların kullanıldığı güneş pillerinin molibden (Mo) arka kontaklarında bazı çatlaklar görülebilmektedir. Bu tarz gerilmelerle ilgili problemlerin üstesinden gelebilmek için, uygun Mo kaplama süreci ve tampon tabaka uygulaması

yapılmalıdır. CIGS güneş pillerinde soda kireç silkat cam altlıkların yanısıra esnek altlıklar da rahatlıkla kullanılabilmektedir. Esnek altlıklar, polimer ve metal levha olmak üzere iki ayrı kategoride incelenmektedir. Altlık olarak kullanıcak olan polimer özel olarak ısıya dayanıklı olabilecek sekilde seçilmelidir. Polimer altlıklar en yüksek 450° C-500° C sıcaklık değerlerine kadar dayanabilmekte olup bu değer normal şartlarda sıklıkla kullanılan cam altlıklar üzerine kaplama yöneteminden ~100 K kadar düşüktür. Altlık olarak kullanılan metal levhalar herhangi bir bozulmaya uğramadan yüksek sıcaklıklara kadar dayanabilmektedir fakat bu tip altlıklarda güneş pilinin fotovoltaik özelliklerini negatif yönde etkileyen altlıktan soğurucu tabakaya kirliliklerin taşınması gibi problemler gözlemlenebilmektedir [185]. Bu problemler, altlık ile arka kontak arasında ek bir bariyer katman ile önlenebilmektedir fakat kullanılan bu ara bariyerin de yüksek sıcaklığa dayanıklı olmasına dikkat edilmelidir. Güneş pillerinde kullanılan tüm katmanların homojen ve pürüssüz olması gerekmektedir. Çok kristalli CIGS soğurucu tabaka içerisindeki çok az miktarda sodyum (Na), günes pili verimliliğini yükseltmektedir. Polimer ve metal levhalar içerisinde Na bulunmadığından, bu altlıklarda sodyum ihtiyacı farklı bariyer katmanlar eklenerek veya dışardan Na eklemesi yapılarak giderilebilmektedir. Fakat soda kireç silika (SLSG) cam altlıklarda Na doğal olarak bulunduğundan ek bir katmana veya sodyum eklemesine ihtiyaç duymadan, bu ihtiyaç giderilmiş ve yüksek verimlilikte CIGS güneş pilleri büyütülmüş olur. Yapılan bu tez çalışması kapsamında hem ekonomik olması hem de yüksek sıcaklık değerelerine dayanıklı ve güneş pillerinde gerekli olan Na ihtiyacını karşılayabiliyor olması nedeniyle taban malzemesi olarak soda kireç silikat cam altlıklar (SLSG) kullanılmıştır. SLSG altlıklar aşağıdaki işlemlerden geçirilmek suretiyle temizlenmiştir.

- Deiyonize su ve sıvı deterjan ile 5 dakika yıkanmıştır.
- Sodyum bikromat dehidrat ile 5 dakika yıkanmıştır.
- Deiyonize su ile 1 dakika durulanmıştır.
- Ultrosonic Cleaner'da asetonla 1 dakika banyo yapılmıştır.
- Ultrosonic Cleaner'da de-iyonize su ile 3 dakika durulanmıştır.
- Sıcaklığı 95°C ye ayarlanmış etüv de 30-35 dakika kurutulmuştur.

Cam altlıklar ve deney esnasında kullanılacak tüm araç ve gereçler yukarıdaki temizlik sürecinden geçirilerek deneysel çalışmaların yapılabilmesi için hazır hale getirilmiştir. Temizlik aşaması deneysel çalışmalarda, özellikle de sol-jel yöntemi kullanılarak hazırlanacak olan çalışmalarda büyük önem taşımaktadır. Oluşabilecek herhangi bir kirlilik güneş pilinin verimliliğini doğrudan etkileyebileceği için bu süreç büyük bir titizlikle tüm araç ve gereçlere uygulanmıştır.

4.3 CIGS İnce Filmlerin Hazırlanması ve Sol-Jel Daldırma Yöntemiyle Kaplanması

Bakır indiyum galyum diselenit (CIGS) çözeltisi hazırlanırken, başlangıç malzemesi olarak yüksek saflıkta 1 gr bakır nitrat hidrat (Cu(NO₃)₂·3H₂O; %99,999), 1,12 gr indiyum nitrat hidrat (In(NO₃)₂·3H₂O; %99,999) ve 0,41 gr galyum nitrat hidrat (Ga(NO₃)₃·H₂O; %99,9) elementleri 60 ml etanol içerisinde manyetik karıştırıcı üzerinde, yaklaşık olarak bir saat 40°C sıcaklıkta karıştırılarak homojen bir çözelti elde edilmiştir. Ayrı bir beherde 20 ml etanol içerisinde 14 gr terpinol ve 0,75 gr etil selüloz homojen ve viskoz bir çözelti oluşana kadar karıştırılmış ve sonrasında daha önceden hazırlanmış olan CIG çözeltisine eklenerek bir saat manyetik karıştırıcı üzerinde, homojen bir karışım elde edilecek şekilde karıştırmaya devam edilmiştir [22]. Hazırlanan bu çözeltinin asidik özellik gösterdiği ölçülen 0,5 pH değeri ile belirlenmiştir. Yapılan bu işlemlerden sonra hazırlanan vizkoz çözelti içerisine selenyum eklemesi yapılmıştır. Bu işlem farklı iki selenyum kaynağı ile denemiş ve farklı iki CIGS çözeltisi elde edilmiştir.

Yapılan çalışmaların çoğunda Se kaynağı olarak SeO₂'nin katkılandığı CIGS çözeltisi kullanılmıştır. Hazırlanan viskoz CIG çözeltisine molar birleşme oranı 1:0,7:0,3:2 (Cu:In:Ga:Se) olacak şekilde 1,179 g SeO₂ elementi eklenmiştir. SeO₂ eklenmesi ile bulanıklaşan CIGS çözeltisine pH dengeleyici olarak dietanolamin ve hidroklorikasit (HCI) eklenerek çözelti homojen bir görünüm kazanırken, ph 1,5 değerine yükselmiştir. Sonuç olarak, pH değeri 1,5 olan CIGS çözeltisi hazırlanmıştır.

Güneş pili çalışmalarında kullanılan CIGS çözeltisinde, Se kaynağı olarak toz selenyum (Se) elementi kullanılmıştır. Birleşme oranı 1:0,7:0,3:2 olacak şekilde, TOP çözücüsü içerisinde çözdürülmüş 0,841 g toz selenyum (Se) elementi, terpineol+etil selülöz+CIG karışımına eklenerek, manyetik döndürücünün sıcaklığı 60 dereceye

ayarlanarak bir saat karıştırılmıştır. Sonuç olarak, pH değeri 1,5 olan CIGS çözeltisi hazırlanmıştır.

Yapılan çalışmalar sonucunda CIGS çözeltisinin neme karşı duyarlı olduğu görülmüştür. Ortamdaki bağıl nemin %50'yi aşması durumunda, bir gün kadar kısa bir sürede dahi hazırlanmış çözeltinin çökelebildiği tespit edilmiştir. Ayrıca oda şartlarındaki sıcaklıklarda CIGS solüsyonun bozulabileceği düşünülerek buzdolabında ağzı kapalı bir şekilde muhafaza edilmiştir. Şekil 4.10'da farklı pH değerlerinde hazırlanmış CIGS çözeltileri gösterilmiştir.

CIGS ince filmler sol-jel daldırma tekniği kullanılarak SLSG altlıklar üzerine kaplanmıştır. Kaplama öncesinde, CIGS çözeltisi hazırlanmıştır. Sol-jel daldırarak kaplama tekniği, hazırlanan solüsyonun konsantrasyonunun atomik düzeyde kontrolünün sağlanması ile nanopartiküler yapının fiziksel özelliklerinin kontrolünü mümkün kılmaktadır. Ayrıca bu yöntem sayesinde nanokristalitlerin şekli istenildiği gibi kontrol edilebilmektedir. Bu özelliklerinden dolayı bu çalışmada sol-jel daldırma tekniği ile kaplama tercih edilmiştir.



Şekil 4.10 : Farklı pH değerlerinde hazırlanmış CIGS çözeltileri.

Sol-jel daldırma yöntemi, Şekil 4.11'de gösterilen KSV Dip Coater LMX2 marka kaplama cihazı kullanılarak uygulanmıştır. Kaplama işlemi sırasında, taşıyıcı üzerinde homojen kalınlıkta bir film elde edebilmek amacıyla, SLSG, 200 mm/dk. hızında çözeltiye daldırılmış, 20 saniye çözelti içerisinde bekletilerek yine aynı hızla çekilmiştir.



Şekil 4.11 : KSV dip coater daldırma işlemi cihazı.

Kaplama işlemi sırasında kaplama işlemi parametreleri bilgisayar kontrollü olarak hassas bir şekilde hesaplanıp belirlenmiştir. Böylece, daldırma hızı, solüsyon içerisindeki bekleme süresi ve taşıyıcıyı çekme hızı gibi kaplama işlem parametrelerine ilişkin verilen komutlar, Şekil 4.12'de gösterildiği gibi bilgisayar ortamında kontrol edilebilmiştir.

	Provide and the second s	arrestat			
.cie	Edit Sequence [Modified] [Modified]			X	-
	0 8 24 1				
e el	Sequence (source)		Sequence (compiled)		ed
	(1.25 200 20)	.01	[Line: 1] (1, -25, 200, 20) [Line: 2] (1, 10, 200, 20)	N.	
ince	(1 10 200 20)				
0.5					20
			Error messages		
					2
					2
				Close	1
Re					

Şekil 4.12 : KSV dip coater LMX2 cihazına verilen komut.

Gerçekleştirilen kaplama işleminin tamamlanıp tamamlanmadığının kontrolü ise Şekil 4.13'de arz edildiği gibi tespit edilebilmektedir. Böylece her defasında farklı numuneler için aynı verilerle kontrollü daldırma işlemi gerçekleştirebilmemiz mümkün olmuştur.



Şekil 4.13 : KSV dip coater LMX2 bilgisayar programı başlatma ve durdurma işlemi.

Filmin, SLSG yüzeyine iyi bir şekilde tutunarak adhezyon özelliğinin gelişmesi, üretilen filmlerin 100°C (SeO₂) ile 300°C (toz Se) aralığında değişen sıcaklıklarda hava ortamında 10 dk süre ön tavlamaya maruz bırakılması ile sağlanmıştır. Kaplama ve ön ısıtma işlemi herbir numune için her daldırma işlemi sonrasında tekrarlanmıştır. Daldırma işlemleri ve ön ısıtma işlemleri bittikten sonra CIGS ince filmleri 200°C (SeO₂) ile 500°C (toz Se) aralığında değişen sıcaklıklarda 1 saat tavlanmıştır. Yapılan tüm bu işlem basamakları sonrasında selenyum kaynağı olarak SeO₂ kullandığımız CIGS ince filmler şeffaf görünümde iken selenyum kaynağı olarak toz Se kullandığımız CIGS ince filmler homojen siyah pürüssüz bir görünümde elde edilmiştirler.Hazırlanan tüm ince filmlerin film kalınlığı yüzey profilometresi kullanılarak belirlenmiştir.

4.4 CIGS İnce Filmlerin Kütle Yoğunluklarının Piknometre Yöntemiyle Belirlenmesi

Aynı koşullarda farklı kat sayısında hazırlanan CIGS ince filmlerin kütle yoğunlukları piknometre yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. 50 ml'lik piknometre cam malzemenin, boş iken hassas terazide kütlesine bakılmış, sonra içi saf su ile tepeleme doldurulduktan sonra taşırmalı kapağı üzerine kapatılarak fazla hacim dışarıya atılmış sonra da üzeri kağıt havlu ile hiç ıslaklık kalmayacak şekilde kurulanmıştır ve brüt kütlesi hassas terazi ile tekrar ölçülmüştür [186]. Bu işlemleri takiben aynı koşullarda hazırlanmış olan filmler, öncelikle hassas terazi üzerine kapatılarak fazla hacim dışarıya atılarak, piknometreye atılarak taşırmalı kapağı üzerine kapatılarak fazla hacim dışarıya atılarak, piknometrenin etrafi kurulanarak tekrar hasas terazi üzerinde kütlesi

ölçülmüştür. Bu işlemler neticesinde piknometre içerisine atılan ince filmin hacmi ve kütlesi belirlenerek, yoğunluk: kütle /hacim'den ince filmerin yoğunluk değerleri hesaplanmıştır [187]. Piknometre ile yapılan ölçümlerde hatalar genellikle; tartım sırasında sıvı örnekte ortaya çıkan buharlaşmadan, piknometrenin boğazına tutunan nemden, sıcaklıkta ortaya çıkan değişimlerden kaynaklanmaktadır. Su banyosunun sıcaklığı oda sıcaklığına ayarlanmıştır ve ölçüm yapıldığı sürece aynı sıcaklığın değişimemesine dikkat edilmiştir. Şekil 4.14'de piknometre ile yapılan tartımların bir örneği gösterilmiştir.



Şekil 4.14 : Gerçek yoğunluk saptanmasında piknometre ile yapılan tartımların şematik görünümü.

4.5 CdS İnce Filmlerin Hazırlanması ve Kimyasal Banyo Yığma (CBD) Yöntemiyle Kaplanması

CIGS ince film güneş pillerinde bariyer katman olarak kullanılan n-tipi CdS ince filmler p-tipi CIGS ince filmler üzerine kimyasal banyo yığma tekniği kullanılarak kaplanmıştır. Yapılan ilk çalışmalarda, CdS ince filmler SLSG altlıklar üzerine Şekil 4.15'de gösterilen kimyasal banyo yığma tekniği ile kaplanmıştır.



Şekil 4.15 : Kimyasal banyo yığma tekniği şeması.

CdS ince film büyütmek için başlangıç malzemesi olarak CdCl₂ kullanılmıştır. 0,2 M ve 10 mL CdCl₂ (0,36 gr) çözeltisi deiyonize (DI) suda hazırlanmıştır. Bu çözelti bir manyetik karıştırıcının üzerinde oda sıcaklığında 2 saat süreyle karıştırılmıştır. Bu esnada, bir başka beher içerisine yine 0,2 M ve 10 mL hacminde tiyoüre (NH₂)2CS (0,15 gr) çözeltisi manyetik karıştırıcının üzerinde oda sıcaklığında 2 saat süreyle karıştırılarak hazırlanmıştır. 2 saatlik sürenin sonunda CdCl₂ çözeltisi 100 mL'lik bir behere alınarak çözelti içerisine pH metre (Ph 330i,WTW 82362 Weilheim) yerleştirilerek çözeltinin pH'ı düzenli olarak gözlemlenmiştir. Hazırlanan ilk çözeltinin başlangıçtaki pH'ı 5,3 olarak ölçülmüştür. Bu değer, çözeltiye damla damla %25 amonyak ilave edilerek pH 10 değerine yükseltilmiştir [188].

Çözeltinin pH'si 10'a ayarlandıktan sonra önceden temizlenmiş olan SLSG altlıklar CdCl₂ çözeltinin içerisine daldırılarak çözelti ısıtılmaya başlanmıştır. Çözeltinin sıcaklığı 60°C'ye ulaştığında tioüre çözeltisi CdCl₂ çözeltisine ilave edilmiştir. Karıştırılan çözeltiler kaynayıncaya kadar (~80°C) ısıtılmıştır. Kaynama başladıktan hemen sonra ısıtıcı kapatılarak CdCl₂+ tiyoüre çözeltisi oda sıcaklığına soğutulmuştur. Daha sonra SLSG altlıklar çıkartılarak DI su ile temizlenmişitir. Bu işlemler sonucunda SLSG altlıkların kimyasal banyo yığma tekniği kullanıarak turuncu renkte homojen bir film ile kaplanmış olduğu görülmüştür.

4.6 ZnO:Al İnce Filmlerin Hazırlanması ve Sol-Jel Daldırma Yöntemiyle Kaplanması

Daldırma yöntemiyle kaplama prosesinin ilk aşaması çözelti hazırlamak olmuştur. ZnO:Al çözeltisi hazırlamak için başlangıç malzemesi olarak Zn(CH₃COO)₂.2H₂O (çinko asetat di hidrat, %99,5 saflıkta) kullanılarak 50ml 0,5 M çözelti hazırlanmıştır. Çözücü olarak etanol, pH dengeleyici olarak dietanolamin, katkı maddesi olarak ekstra saflıkta Al(NO₃)₃.9H₂O (alüminyum nitrat nanohidrat) kullanılmıştır.ZnO:Al ince film büyütülmesindeki işlem basamakları şöyledir:

1) Etanol çözücü içerisinde 0,5 M ve 50 ml Zn(CH₃COO)₂.2H₂O (5,486 g/mol) çözeltisi hazırlanmıştır.

2) Hazırlanan bu çözeltiye Al katkı maddesi olarak at. %1,2 (atomik yüzde) konsantrasyonunda, Al(NO₃)₃.9H₂O eklenerek ZnO:Al çözeltisi hazırlanmıştır.

3) Oluşan beyaz renkli çözeltimize homojen, şeffaf görünüm kazanana kadar dietanolamin (DEA) eklenmiştir.

4) Saf görünümdeki çözelti Şekil 4.16(a)'daki manyetik karıştırıcı (Heidolph MR 3001K) kullanılarak 60°C sıcaklığında bir beher içinde 1 saat süreyle karıştırılmıştır.

5) Çözelti soğutulduktan sonra bir gün süreyle oda sıcaklığında bekletilerek yaşlandırılmıştır.

6) Kaplama işleminin yapıldığı süreç içerisinde hem çözeltinin hem de kaplamanın sağlıklı olabilmesi için ortam nemi %50 oranında tutulmaya çalışılmıştır.

7) Son olarak, önceden temizlenmiş olan SLSG altlıklar üzerine sol-jel daldırma tekniği kullanılarak ZnO:Al ince filmler kaplanmıştır. Her daldırma işleminin ardından filmler 400°C sıcaklıkta 10 dk ön ısıtmaya maruz tutulmuştur. Son daldırma işleminden sonsa ZnO:al ince filmler 500°C sıcaklıkta 1 saat tavlanmıştır.Şekil 4.16(b)'de sol-jel daldırma tekniği ile 3 kere daldırılarak kaplanan ve 500°C sıcaklıkta bir saat kadar tavlanan ZnO:Al ince filmine ait resim ve ZnO:Al çözeltisinin karışma esnasındaki görüntüsü gösterilmiştir.



Şekil 4.16 : (a) Heidolph MR 3001K magnetik karıştırıcı ve (b) kaplanmış ZnO:Al ince film.

4.7 Omik Kontakların Önemi ve Dc Koparma Yöntemi ile Molibden Büyütülmesi

Yarıiletken heteroeklem yapıların elektriksel özelliklerini analiz edebilmek için güneş pillerinde arka ve ön olmak üzere iki omik kontak oluşturulmaktadır. CIGS ince film güneş pillerinde kullanılacak olan omik kontakların direncinin akımdan bağımsız ve güneş pilinde kullanılan yarıiletkenlerin direncinden çok küçük olmasına dikkat

edilmiştir. Ayrıca seçilen omik kontakların diğer katmanlarla mekaniksel olarak uyum içinde olmasına ve gürültü kirliliği oluşturmamasına özen gösterilmişitir.

Omik kontaklar için seçilen metallerin bazı şartları gereçkeleştiriyor olması beklenmektedir. Örneğin kontak n-tipi bir yarıiletkende kullanılacaksa metalin çıkış işinin, yarıiletkenin termodinamik çıkış işinden daha küçük olması beklenmektedir. Eğer kontak p-tipi bir yarıiletkende kullanılacaksa, metalin çıkış işinin yarıiletkeninkinden daha büyük olmasına dikkat edilmektedir. Ayrıca, n-tipi yarıiletkende kullanılan metal kontağın donör özelliği göstermesi beklenirken p-tipi yarıiletkende kullanılacak olan metalin akseptör özelliği göstermesi beklenmektedir.

Omik kontağın direnci ohm yasası (Direnç=Gerilim/Akım) ile yani kontak üzerinde oluşan gerilimin kontaktan geçen akıma oranı ile belirlenmektedir. Güneş pillerinde kullanılan kontakların direnci ne kadar küçükse o kadar iyi omik kontak olduğu anlamına gelmektedir. Kontağın akım-gerilim karakteristiği değilse kontağın doğrultma derecesi akımın doğru ve ters yönlerde aldığı değerlerin orantısı ile belirlenmekte ve bu kontağın doğrultma katsayısı olarak bilinmektedir. İdeal omik kontağın doğrultma katsayısı birdir.

Yapılan bu tez çalışmasında, sol-jel daldırma tekniği kullanılarak hazırlanan CIGS ince film güneş pillerinde arka kontak olarak molibden metal, ön kontak olarak da alüminyum metali kullanılmıştır. Molibden metalinin soğurucu tabakaya difüze olmaması ve CIGS bileşiği ile reaksiyona girmemesi ve çok küçük özdirence sahip olması, bu metalin CIGS ince film güneş pillerinde arka kontak metali olarak kullanımını sağlamıştır.Geçmişte molibden metaline alternatif olarak bir çok kontak malzemesi çalışılmış fakat hiçbiri CIGS ile Mo kadar iyi uyum sağlayamamıştır. Fakat son zamanlarda Mo omik kontağın uygunluğu düşük yansıtıcılığından dolayı tekrardan sorgulanmaya başlanmıştır. Bu durum soğurucu tabaka kalınlığının azaltılması (<2 µm) ile gelen fotonların sadece bant aralığına eşit ve daha küçük olanların soğrulması ve büyük enerjiye sahip olanların soğrulamamasından dolayı sorun teşkil etmiştir. Tantal, Mo ile karşılaştırıldığında daha iyi bir yansıtıcılığa sahip olduğundan, güneş pillerinin performasını iyileştirmek adına iyi bir alternatif arka kontak malzemesi olarak görülmektedir.

Optik kayıpları azaltabilmek için, iletken şeffaf tabakanın kalınlığının azaltılması gerekmektedir. Başka bir deyişle akım kayıplarına karşı gösterilen dirençten kaçınarak

iyi bir iletkenlik elde edilmeye çalışılmalıdır. N-tipi şeffaf pencere tabaka üzerine Al metalinden ızgara şeklinde maskeleme yapılarak ön kontaklar alınmıştır.Bu çalışmada Mo arka kontak dc magnetron sputtering yöntemi kullanılarak soda kireç silikat cam altlıklar üzerine kaplanmıştır. Üst elektrot için ise 4N-5N alumiyum peletleri Ultra Yüksek Vakum (Ultra-High Vacuum) UHV sisteminde termal buharlaştırma ile oluşturulmuştur.

CIGS güneş hücrelerinde arka kontak olarak ağırlıklı olarak molibden kontak kullanılmaktadır. Molibden, CIGS yapısı ile reaksiyona girmemesi ve bu katmana difüzyon etmemesinin yanında büyütme süresinde bozunuma uğramaması ve düşük direnci nedeni ile tercih nedeni olmuştur. Mo sodakireç silikat camlarda Na geçişine izin vermesi nedeni ile de avantaj sağlamaktadır.

Mo arka kontak Ar ortamında de kopartma yöntemi ile 4"lik kaynak kullanılarak yapılmıştır. Yüksek vakum sisteminde, 10E-7 Torr mertebesinde, taban vakum seviyesinin akabinde gerçekleştirilen büyütme sürecinde (12—14mTorr); Molibdenin yüzeye yapışması için iki farklı güç uygulanmıştır. I. fazda 5sccm Ar akışında 20-30dk 175-200W uygulanarak ve II. fazda ise 5sccm Ar akışında 50-60 dk 300-350W güç uygulanmıştır. I. durumda vakum değeri 14-16 mTorr II. durumda ise vakum değeri 14-19mTorr civarındadır. Şekil 4.17'deki Mo'ya ait XRD analizinde II. aşamada daha fazla güç uygulandığında yoğunluk değişimi net olarak görülmektedir.



Şekil 4.17 : Molibden katmanına ait XRD grafiği.

Mo ince filmlerinde stres durumu büyültme koşullarına göre şekillenir. Mo atomlarının daha yüksek kinetik enerji ile alttabana geldiğinde yüzeydeki stes de gerilimden yığın stresine doğru durum değiştirir [189]. I. aşamada uygulanan düşük güçlerde daha gözenekli mikro yapı oluşur daha düşük stres ile kolay yapışma söz konusudur. II. aşamada daha yoğun mikro yapı ile daha düşük dirençli bir yapı elde edilir. SLSG/Mo/CIGS/CdS/ZnO:Al/Al Güneş Pilinin Oluşturulması

Akım gerilim karakteristiklerinin yapılabilmesi için, öncelikle Mo arka kontak dc kopartma yöntemi kullanılarak SLSG altlıklar üzerine bölüm 4.6'da anlatıldığı şekilde kaplanmıştır. P-tipi soğurucu tabaka CIGS ince filmler, SLSG/Mo altlıklar üzerine soljel daldırma tekniği kullanılarak Şekil 4.18'de gösterilen şekilde bölüm 4.3'de anlatıldığı gibi ~200°C (SeO₂) sıcaklıkta tavlanarak cam altlık üzerine ~300 nm kalınlığında ve 500°C (toz Se) sıcaklıkta tavlanarak Mo kaplı cam altlık üzerine ~1µm kalınlığında kaplanarak farklı iki şekilde hazırlanmıştır.





CdS bariyer tabaka, hazırlanan SLSG/Mo/CIGS yapılar üzerine kimyasal banyo yığma tekniği kullanılarak 50 nm kalınlığında bölüm 4.4'de anlatıldığı şekilde, Şekil 4.19'da gösterildiği gibi 300°C sıcaklakta tavlanarak kaplanmıştır.



Şekil 4.19 : CBD yöntemi kullanılarak CdS ince filmlerin kaplanması.

Ön pencere olarak n-tipi şeffaf görünümlü ZnO:Al katman tekrar sol-jel daldırma yöntemi kullanılarak ~600 nm kalınlığında Şekil 4.20'de gösterildiği gibi bölüm 4.5'de anlatıldığı şekilde 600°C sıcaklıkta hava ortamında ~1 saat tavlanarak kaplanmıştır.



Şekil 4.20 : ZnO:Al pencere tabakanın sol-jel daldırma tekniği ile kaplanması.

SLSG/Mo/CIGS/CdS/ZnO:Al heteroeklemi oluşturulduktan sonra elektriksel analizlerin yapılabilmesi için ZnO:Al pencere katmanının üzerine üst elektrot olarak ise 4N-5N alumiyum peletleri UHV sisteminde termal buharlaştırma ile oluşturulmuştur.

Yapılan tüm bu çalışmalar sonucunda SLSG/Mo/CIGS/CdS/ZnO:Al/Al konfigürasyonunda CIGS ince film güneş pili oluşturulmuş gerekli elektriksel ölçümlerin yapılabilmesi için hazır hale getirilmiştir. Şekil 4.21 ve Şekil 4.22'de CIGS ince film güneş pilinin oluşumu için takip edilecek işlem süreci ve hazırlanan filmlere ait resimler gösterilmiştir.



Şekil 4.21 : CIGS ince film güneş piline ait konfigürasyon ve hazırlanan filmler.



Şekil 4.22 : CIGS ince film güneş pilinin hazırlanması süreci.

4.8 CIGS İnce Filmlerin Co-60 Radyoizotopuna Maruz Bırakılması

Soğrulan doz, iyonlaştırıcı radyasyon ile materyal üzerine aktarılan enerjinin miktarını göstermektedir. Soğrulana doz, emilen doz seviyesi ve ışığın geçirgenliği olarak da tanımlanabilmektedir. Farklı özelliklerde hazırlanan CIGS ince filmler, gama soğurma tekniğinden faydalanılarak farklı üç soğurma değerinde, radyasyona maruz bırakma çalışmalarında endüstriyel uygulamalarda sıklıkla kullanılan Co-60 radyoizotopu kullanılmıştır. Co-60 radyoizotopu, 5,23 yıl yarı ömürlü bir kaynak olup, 1,17 ve 1,33

MeV enerjilerinde iki ana pik değerine sahiptir. Bu iki enerji değerinin ortalama enerji piki 1,25 MeV olarak kabul edilmektedir [190]. Deneysel çalışmalarda kullandığımız Co-60 radyoizotop kaynağına ait bilgiler ve bozunum şeması Çizelge 4.3'de ve Şekil 4.23'de verilmiştir.

Kadyolzotop	Yarı Omrü (t _{1/2})	Enerjisi (MeV)	Çalışılan Aktivite (A)
Co-60	5,23 yıl	1,17 1,33	7,24 μCi

Çizelge 4.3 : Deneylerde kullanılan Co-60 radyoizotopunun özellikleri.



Şekil 4.23 : Co-60'ın bozunum şeması.

Gama radyasyonuna maruz bırakılacak CIGS ince film örnekler, Şekil 4.24'de gösterildiği gibi gama kaynağı etrafında, kaynağa eşit uzaklıkta olacak şekilde yerleştirilmiştir. Co-60 radyoizotopu ve numuneler, radyasyon ile çalışma ve nükleer güvenlik şartlarına uygun olacak şekilde, laboratuvar ortamında, kurşun tuğlalar kullanılarak radyasyon zırhlaması yapılmış ve çalışma alanı çevrelenmiştir. Kullanılan bu kurşun tuğlalar birbirine geçmeli olacak şekilde özel olarak üretilmiş tuğlalardır.



Şekil 4.24 : Co-60 radyoizotopu etrafında örneklerin yerleşim düzeni ve kurşun tuğlalar ile örülmüş hücre.

Soğrulan doz, iyonlaştırıcı radyasyon ile materyal üzerine aktarılan enerjinin miktarını göstermektedir. Soğrulana doz, emilen doz seviyesi ve ışığın geçirgenliği olarak da tanımlanabilmektedir.

Bu doktora tez çalışmasında hazırlanan CIGS ince filmler gama kaynağı olarak Co-60 radyoizotopuna maruz bırakılmıştır. Co-60 gama kaynağının ~1.25 MeV'lik monokromatik kabul edilebilecek yüksek enerjili gama fotonlarısı sahip olması, gama ışınlarının, ince filmlerin birim uzunluğunda Fotoelektrik soğurum (τ), Compton saçılması (σ) ve çift oluşum (κ) olasılıklarının, üçünü de içermesi olasılıklarının görülme ihtimali düşünülerek, tercih edilmiştir. Cs-137 radyoizotopunun enerjisi (0,662 MeV), Co-60 (1,25 MeV) radyoizotopuna göre daha düşük gama fotonları yayınladığından, ince film örnekleri gama ışınlarına yönelik çalışmalarda Cs-137 radyoizotopu kullanılmıştır.

Co-60 radyoizotop kaynağına maruz bırakılan CIGS ince filmlerin yapısal, optik ve elektriksel özelliklerindeki değişimi inceleyebilmek için 0,02, 0,03 ve 0,05 Gray (Gy) olmak üzere üç farklı doz miktarında çalışılmıştır. Bu doz seviyeleri uzay araçlarında kullanılacak CIGS ince filmlerin uçuş süreçleri boyunca radyasyon karşısındaki davranışlarını ve dayanımlarını belirleyebilmek adına tercih edilmiştir. Işınlama esnasında kullanılan Co-60 radyoizotopunun aktivitesi (A), denklem 4.4 ve denklem 4.5 kullanılarak, 7,24 mikroküri (μ Ci) olarak hesaplanmıştır.

$$A = A_0 \times e^{-\lambda t} \tag{4.4}$$

$$\lambda = \operatorname{Ln}(2)/t_{1/2} \tag{4.5}$$

Burada, A₀ kaynağın başlangıçtaki aktivitesini, $t_{1/2}$ kaynağın yarılanma ömrünü, λ kaynağın hız sabitini ve t, malzemenin radyasyon kaynağına maruz kaldığı süreyi ifade etmektedir. Yarılanma süresi maddenin miktarından bağımsız olup yalnızca hız sabitine (λ) bağımlıdır.

CIGS ince filmler aynı şartlarda ve oda sıcaklığında ~1,25 MeV'lik gama fotonuna maruz bırakılmışlardır. Soğrulan doz miktarı denklem 4.6

$$D = K\gamma \times \frac{A}{r^2}$$
(4.6)

ile gösterilmiştir. Burda (r) numunenin nokta kaynağa uzaklığı, (A) kaynağın aktivitesi ve Kγ spesifik gama ışını sabitini belirtmektedir. Belli bir t sürede Co-60 radyasyonuna maruz bırakılan numunede soğrulan toplam doz miktar denklem 4.7

$$\mathbf{D} = \dot{\mathbf{D}} \times \mathbf{t} \tag{4.7}$$

ile hesaplanmıştır.

4.9 Gama Transmisyon Tekniği Düzeneğinin Tanıtımı ve Yapılan Deney Çalışmaları

Gama transmisyon tekniği, sisteme zarar vermeden, kalınlık, yoğunluk ve seviye belirlemede, kullanılan hassas bir metotdur. Radyasyon ile ölçme tekniklerinde biri olan gama transmisvon tekniği, gama ısınlarının maddeve nüfuz edebilme ve malzemeyi kat edebilme özelliğine dayanmaktadır. Bu teknik, kaynaktan çıkan radyasyonun malzemeyi kat ederek miktarının ölçülmesi geçen ile gerçekleştirilmektedir [191]. Gama transmisyon tekniği ile sağlıklı ölçümler alabilmek için deney düzeneğinin geometresinin çok dikkatli hazırlanması gerekmektedir. Ölçümü alınacak filmler dedektör ve radyoizotopun ortasına aynı eksende olacak şekilde yerleştirilmiştir. Dedektör sayesinde radyasyon kaynağından yayınlanan ve malzemeyi kat ederek geçen radyasyon şiddeti ölçülebilmektedir. Yapılan bu ölçümlerden sağlıklı sonuçlar elde edebilmek için dedektör ve kullanılan kaynağın çok

iyi bir şekilde kolime edilmesi ve zırhlanması gerekmektedir. Böylece saçılan radyasyon miktarının azalmasına bağlı olarak hata payı da azaltılabilmektedir. Alınan ölçümler esnasında film varken ve film yokken dedektörden alınan sayımlar karşılaştırılarak, amaca yönelik yorumlanarak istenilen parametre hesaplanabilmektedir [192]. Bu doktora tez çalışmasında kullanılan gama transmisyon tekniğine ait deney düzeneği Şekil 4.25'de gösterilmiştir.



Şekil 4.25 : Gama transmisyon tekniğinin genel şeması ve düzeneği [148].

Bu çalışmada uygulanan gama transmisyon tekniğinde, lineer zayıflatma katsayılarını (μ) hesaplayabilmek için çok kanallı analizöre (MCA) bağlı Canberra Bicron Model: 802-2X2 Mark marka dedektör kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan Ortec Maestro Multi Channel Analyser (MCA) çok kanallı analizörü ile uyumlu çalışabilen bilgisayar kullanılmıştır. Gama ışınımı için doğrusal zayıflatma katsayısı, 0,662 MeV (Cs-137 radyoizotopundan yayınlanan) ve ~1,25 MeV (Co-60 radyoizotoplarından yayınlanan) olmak üzere iki farklı gama foton enerjisinde değerlendirilmiştir [38]. Co-60 ve Cs-137 radyoizotop kaynakları için aynı şartlarda ölçümler alınmıştır. Çizelge 4.4'de gama transmisyon tekniği kullanılarak yapılan ölçümler ve hesaplamalarda kullanılacak verilerle ilgili bilgiler gösterilmiştir.

Radyoizotop	Yarı Ömrü	Enerjisi (MeV)	Çalışılan Aktivite
Cs-137	30,1 yıl	0,662	8,06 µCi
Co-60	5,23 yıl	1,17 1,33	7,24 µCi

Çizelge 4.4 : Deneylerde kullanılan Cs-137 ve Co-60 radyoizotop kaynaklarının özellikleri.

Denklem 4.8 kullanılarak CIGS ince filmlerin Co-60 ve Cs-137 radyoizotopları karşısındaki lineer zayıflatma katsayıları hesaplanmış ve farklı iki foton enerjisindeki gama ışınlarının lineer zayıflatma katsayıları karşılaştırılmıştır [148].

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\mu x} \tag{4.8}$$

Burada I dedektör zayıflamasında kaydedilen sayımları, I_0 zayıflama öncesi dedektörde kaydedilen sayımların sayısını, μ lineer zayıflatma katsayısını ve x ince filmlerin kalınlığını ifade etmektedir.

Gama ışınlarının, materyalin birim uzunluğunda fotoelektrik soğurum (τ), Compton saçılması (σ) ve çift oluşum (κ) yapma olasılıklarının tesir kesitlerinin toplamı denklem 4.9'de gösterilen lineer zayıflama katsayısını vermektedir.

$$\mu(m^{-1}) = \tau + \sigma + \kappa \tag{4.9}$$

CIGS ince filmlerin kütle zayıflatma katsayıları XCOM bilgisayar programı kullanılarak teorik olarak hesaplanmış ve piknometre yöntemi kullanılarak farklı kat sayısında hazırlanan CIGS ince filmlerin yoğunlukları belirlenmiştir. Gama zayıflatma katsayılarında istatistiksel sınırlar içinde farklılıklar tespit edilmiştir.

4.10 CIGS İnce Filmlerin Reaktör Nötronlarına Maruz Bırakılması

İTÜ TRIGA Mark-II Eğitim ve Araştırma Reaktörü; hafif su soğutuculu, grafit yansıtıcılı ve zenginleştirilmiş uranyum yakıtın zirkonyum-hidrit yavaşlatıcı ile homojen bir şekilde karıştırılmasıyla meydana gelen katı yakıt elemanları ile çalışan açık tank tipi bir reaktördür. Reaktör, sürekli (steady-state) ve darbeli (pulsing) modda çalıştırılabilir. Sürekli çalışmada 250 kW ve darbeli çalışmada ise çok kısa bir zaman aralığında 1200 MW güç seviyelerine çıkmaktadır [193].

Yapılan bu çalışmada sol-jel daldırma tekniği kullanılarak, farklı atomik yüzde (at.%) SeO₂ konsantrasyonlarında hazırlanan CIGS ince filmler ve farklı tavlama sürelerinde tavlanan CIGS ince filmler İTÜ TRIGA Mark-II Eğitim ve Araştırma Reaktöründe teğetsel ışınlama tüpüne Sekil 4.26'da gösterildiği gibi verleştirilerek termal ve epitermal nötronlara maruz bırakılarak yapısal, optik ve elektriksel özellikleri analiz edilmiştir. Numuneler, nötron akışının etkin kullanımı için kolimatörün girişine yerleştirilmiştir. Teğetsel ışınlama tüpünde yer alan gama filtreleri sayesinde (Şekil 4.26'da belirtilen) gama oranının düşürülmesi sağlanmıştır. Kolimatör çıkışında hesaplanan n/ γ oranı 1,44x10⁴ n.cm⁻².s⁻¹.mR⁻¹ olarak belirlenmiştir. Kolimatörün giriş çapı (D), 17 mm ve kolimatör deliğinin uzunluğu (L) 2407 mm değerinde ölçülmüştür [194]. Termal nötron akısı tüpün girişinde ϕ_1 , 4.3x10⁴ (n.cm⁻².s⁻¹) olarak belirlenmiştir [195]. Uygun L/D oranı, yüksek termal nötron/gama oranı belirlenerek CIGS ince filmlere büyük miktarlarda termal nötronların ulaşması sağlanmıştır. CIGS ince filmlerin at.% SeO₂ konsantrasyonu ve tavlama süresi artırılarak, numuneler 66 dakika 250 kW gücünde çalıştırılan, termal nötronların yoğun olarak bulunduğu teğetsel ışınlama tüpündeki reaktör nötronlarına maruz bırakılmıştır.



Şekil 4.26 : İTÜ TRIGA Mark-II Eğitim ve Araştırma Reaktörü'ndeki, Teğetsel Işınlama Tüpüne örneklerin yerleşimi.

Farklı dozlarda Co-60 radyoizotopuna maruz bırakıldıktan sonra, CIGS ince filmlerin soğurduğu gama dozundaki artışa bağlı olarak, optik soğurmadaki artış Şekil 4.27'de belirtilmiştir. Teğetsel ışınlama tüpündeki reaktör nötronlarına maruz bırakılan CIGS ince filmlerin soğurduğu eşdeğer gama dozu, Şekil 4.27'deki kalibrasyon eğrisi kullanılarak, ~0,024 Gy olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.27 : Nötrona maruz bırakma işleminde, CIGS ince filmlerin soğurduğu gama eşdeğer doz miktarı.

5. BULGULAR

5.1 Farklı Tavlama Sürelerinde Tavlanan CIGS İnce Filmler

Sol-jel daldırma tekniği kullanılarak hazırlanan CIGS ince filmler ~200°C sıcaklıkta hava ortamlı fırında farklı sürelerde tavlanmıştır. CIGS ince filmler 15, 30, 45 ve 60 dk olmak üzere dört farklı tavlama süresinde tavlanarak yapısal ve optik özellikleri incelenmiştir.

5.1.1 Farklı tavlama sürelerinde tavlanan CIGS ince filmlerin yapısal özellikleri

Sol-jel daldırarak kaplama tekniği kullanılarak, 60 mm/dk hızla daldırılarak çözelti içerisinde beş saniye beklettikten sonra aynı hızla geri çekilerek, 5 kat kaplanan CIGS ince filmler, 15, 30, 45 ve 60 dakika (dk) olmak üzere dört farklı tavlama süresinde \sim 200°C sıcaklıkta hava ortamlı etüvde tavlanmıştır. Farklı tavlama sürelerinde tavlanan CIGS ince filmlerin yapısal özellikleri, Fityk programı kullanılarak numunelerin FWHM (β) değerleri belirlenmiş ve Debye Scherrer formülünde yerine koyularak kristal boyut hesaplanmıştır [170]. Kristalit boyutu iki pikin ayrıştırılamadığı bölgede olduğunda yapılan işlemlerin detayları Bölüm 4.2.1.1'de anlatılmıştır.

Şekil 5.1'de 15 dk tavlanan CIGS ince filmlerin, XRD analiz sonucu gösterilmiştir [173]. X-ışınları kırınım desenlerinde, Ga₂Se₃ (004) ve CuGaSe₂ (200) düzlemlerinde belirgin bir şekilde yönelme olduğu görülmüştür ve bu pik değerlerinde (004) düzlemine ait kristal boyutu, Debye-Scherrer formülü kullanılarak, D=80,58 nm, Williamson ve Hall metodu kullanılarak örgü gerinimi (ϵ), 0,0033 olarak hesaplanmıştır [196].



Şekil 5.1 : 15 dk tavlanan CIGS ince filmin X-ışınları kırınım desenleri.

Şekil 5.2'de ~200°C'de 30 dk tavlanan CIGS ince filmlerin X-ışınları kırınım desenleri verilmiştir ve bu grafiğe göre (004; 200) düzlemlerindeki yönelmenin şiddetinin arttığı belirlenmiştir. Bu düzlemlerde oluşan pik şiddetindeki artışla beraber (004) düzlemine ait kristal boyutu D=107,45 nm değerine yükselmiş, örgü gerinimi 0,0024 değerine düşmüştür [196].





Şekil 5.3'de ~200°C'de 45 dk tavlanan CIGS ince filmlerin X-ışınları kırınım desenleri verilmiştir ve bu grafiğe göre (004; 200) düzlemlerindeki pik şiddetinin 15 dk ve 30 dk tavlama süreleri ile karşılaştırıldığında, yükseldiği belirlenmiş ve bu düzlemde (004) düzlemine ait kristal boyutu D=108,85 nm, örgü gerinimi 0,0024 olarak hesaplanmıştır [196].



Şekil 5.3 : 45 dk tavlanan CIGS ince filmin X-ışınları kırınım desenleri.

Şekil 5.4'de ~200°C'de 60 dk tavlanan CIGS ince filmlerin X-ışınları kırınım desenleri verilmiştir. 60 dk tavlanan CIGS ince filmlerin X-ışınları kırınım desenlerinin oluştuğu (004;200) düzlemlerindeki yönelmenin 15, 30 ve 45 dk ile karşılaştırıldığında en yüksek pik şiddetine ulaştığı belirlenmiştir. Ayrıca (004) düzlemine ait kristal boyutu D=111,75 nm değerine yükselirken örgü gerinimi 0,0024 değerinde sabit kalmıştır [196].



Şekil 5.4 : 60 dk tavlanan CIGS ince filmin X-ışınları kırınım desenleri.

Dört farklı tavlama süresinde, ~200°C'de tavlanan tüm CIGS ince filmlerde Ga₂Se₃ (004), CuGaSe₂ (200), düzlemlerinde yönelmeler olduğu görülmüştür. Hazırlanan CIGS ince filmlerin, X-ışınları kırınım desenleri incelendiğinde, tavlama süresi, 15

dk'dan 60 dk'ya yükseltildiğinde, tavlama süresindeki artışa bağlı olarak pik şiddetinin arttığı ve Debye Sherer formülü kullanarak hesaplanan kristal boyutlarında bir miktar büyüme olduğu belirlenmiştir. Yapılan XRD analizi sonuçları, tavlama süresinin artışının, üçlü (CuGaSe₂), ikili (Ga₂Se₃) ve kalkoprit CIGS bileşiklerinin yapısal oluşumunda bir miktar büyüme ve iyileşme olduğunu göstermiştir [28].

5.1.2 Farklı tavlama sürelerinde tavlanan CIGS ince filmlerin optik özellikleri

Dört farklı tavlama süresinde ~200°C sıcaklıkta tavlanan CIGS ince filmlerin optik özellikleri Şekil 5.5'de gösterilen 190-1100 nm aralığında optik geçirgenlik ve soğurma değerleri analiz edilerek belirlenmiştir. Sol-jel daldırma tekniği ile hazırlanan CIGS ince filmlerde, ~200°C sıcaklıkta, tavlama süresinin artışına bağlı olarak optik soğurma artmakta ve optik geçirgenlik azalmaktadır [28].



Şekil 5.5 : Farklı tavlama sürelerinde tavlanan CIGS ince filmlerin optik soğurma ve geçirgenlik spektrumu.

Soğurma sürecinde, gelen fotonun enerjisi bir elektronu düşük enerjiden, yüksek enerji durumuna uyarmaktadır. Soğurma katsayının dalga boyuna bağlı grafiği kullanılarak yasak enerji bant aralığı (Eg) Mott ve Davis'in bulmuş olduğu, doğrudan geçişler için kullanılan denklem [78] referans alınarak hesaplanmıştır. Eg'nin belirlenebilmesi için, Şekil 5.6'da gösterilen, $(\alpha hv)^2 \sim hv$ değisim grafiği çizilmiş ve grafiğin lineer kısmının doğrultusunun, hv eksenini $(\alpha hv)^2=0$ 'da kestiği noktanın, farklı sürelerde tavlanan CIGS ince filmlere ait yasak enerji bant aralık değerlerini verdiği belirlenmiştir. Soğurma katsayısındaki artışa bağlı olarak, tavlama süresindeki artışla beraber yasak enerji bant aralığının küçüldüğü ($E_{g30dk}=2,16 \text{ eV}$; $E_{g45dk}=2,10 \text{ eV}$; $E_{g60dk}=2 \text{ eV}$) ve literatürde verilen yasak enerji bant, aralığında ki (1,4 eV-2,7 eV) değerlere ulaştığı belirlenmiştir. Yapılan bu çalışma sonucunda, tavlama süresinin CIGS ince filmlerin hem yapısal hem de optik özelliklerinde iyileşmeler sağladığı ve tavlama süresine bağlı olarak yapının kristalit özelliğinin az da olsa geliştiği belirlenmiştir.



Şekil 5.6 : Farklı tavlama sürelerinde tavlanan CIGS ince filmlerin yasak enerji bant aralıkları.

5.2 Farklı Konsantrasyonlarda Selenyum Katkılandırılarak Sentezlenen CIGS İnce Filmler

Doktora tez çalışmamızın bu kısmında, CIGS çözeltisinde, Cu(NO₃)₂·3H₂O; 99,999 %), indiyum nitrat hidrat (In(NO₃)₂·3H₂O; 99,999) ve galyum nitrat hidrat (Ga(NO₃)₃·H₂O; 99,9 %) elementleri başlangıç malzemesi olarak kullanılmıştır. Başlangıç malzemeleri 60 ml etanol içerisinde manyetik karıştırıcı üzerinde bir saat kadar homojen bir çözelti oluşana kadar karıştırılmıştır. Hazırlanan bu çözeltiye, 20 ml etanol içerisinde çözünmüş olan 14 gr terpinol ve 0,75 gr etil selülozun eklenmesi ile çözeltinin viskozitesi dengelenmiştir. Sonuç olarak oluşan çözelti, CIG bileşiği içermekte olup, pH değeri 0,5 olarak ölçülmüştür. Oluşturulan CIG çözeltisine, farklı konsantrasyonlarda, SeO₂ elementi katkılandırılmıştır. Çözeltiye SeO₂ elementi eklendiğinde çözeltinin homojenitesi ve pH değeri değiştiğinden bu çözeltiyi daha şeffaf hale getirebilmek için çözeltiye, çözeltinin pH değeri 9 olana kadar dietanolamin eklenmiş, sonrasında da hidroklorik (HCI) asit eklenerek çözeltinin pH değeri 1,5 olacak şekilde ayarlanmıştır [106].

Önceden itinayla temizlenmiş soda kireç silikat cam altlıklar üzerine sol-jel daldırarak kaplama tekniği kullanılarak 60 mm/dk daldırma hızı ile 9 kere daldırılarak dört farklı selenyum konsantrasyonunda (at.%20,22, at.%29,75, at.%43,25 ve at.%50) SeO₂ katkılandırılarak ~200°C sıcaklıkta 60 dk süre ile tavlanarak, CIGS ince filmler büyütülmüştür. Hazırlanan CIGS ince filmlerin yapısal, optik ve elektriksel özellikleri at.%SeO₂ konsantrasyonundaki değişime bağlı olarak incelenmiştir.

5.2.1 Farklı at.%SeO₂ konsantrasyonlarında sentezlenen CIGS ince filmlerin yapısal özellikleri

Sol-jel daldırma tekniği kullanılarak hazırlanan farklı at.%SeO₂ konsantrasyonlarında hazırlanan CIGS ince filmlerin yapısal özellikleri X-ışınları kırınım yöntemi kullanılarak incelenmiştir. CIGS ince filmler farklı at.%SeO₂ konsantrasyonlarında ard arda 9 kere daldırma işlemi uygulanarak, ~250 nm kalınlığında ve her daldırmanın ardından 100°C sıcaklıkta ara tavlamaya maruz bırakılarak ve son tavlama işlemi ~200°C sıcaklıkta yapılarak büyütülmüştür. Şekil 5.7, Şekil 5.8, Şekil 5.9 ve Şekil 5.10'da farklı at.%SeO₂ konsantrasyonlarında büyütülen CIGS ince filmlerin X-ışınları kırınım desenleri gösterilmektedir.

Şekil 5.7'de, at.% 20,22 SeO₂ konsantrasyonunda hazırlanan, CIGS solusyonundan elde edilen CIGS ince filmine ait X-ışınları difraksiyon desenleri görülmektedir. At.% 20,22 SeO₂ konsantrasyonunda hazırlanan CIGS ince filmlerin Ga₂Se₃ (004), CuGaSe₂ (200) ve Cu₂Se (101) düzlemlerinde yönelme gösterdiği belirlenmiştir [106].

Şekil 5.8'de, at.% 29,75 SeO₂ konsantrasyonunda sentezlenen CIGS solüsyonundan elde edilen CIGS ince filmlerin XRD desenleri gösterilmektedir. at.% 29,75 SeO₂ konsantrasyonunun artışı ile beraber (004; 200) ve (101) düzlemindeki pik şiddetinde azalma olduğu görülmüştür.



Şekil 5.7 : Sol-jel daldırma tekniği ile at.% 20,22 SeO₂ eklenerek elde edilen CIGS ince filmin X-ışınları kırınım desenleri.



Şekil 5.8 : Sol-jel daldırma tekniği ile at.% 29,75 SeO₂ eklenerek elde edilen CIGS ince filmin X-ışınları kırınım desenleri.

Şekil 5.9'da, at.% 43,25 SeO₂ konsantrasyonunda hazırlanan CIGS solüsyonundan elde edilen CIGS ince filmlerin XRD desenleri gösterilmektedir. at.% 43,25 SeO₂

konsantrasyonunun artışı ile beraber (004; 200) düzlemindeki pik şiddetinde azalmanın bu değer içinde devam ettiği görülmüş, fakat CuInSe₂ (112) düzleminde küçük de olsa bir pik görülmeye başlanmıştır..



Şekil 5.9 : Sol-jel daldırma tekniği ile at.% 43,25 SeO₂ eklenerek elde edilen CIGS ince filmin X-ışınları kırınım desenleri.

Şekil 5.10'da, at.%50 SeO₂ konsantrasyonunda hazırlanan CIGS solüsyonundan elde edilen CIGS ince filmlerin XRD desenleri gösterilmektedir.



Şekil 5.10 : Sol-jel daldırma tekniği ile at.% 50 SeO₂ eklenerek elde edilen CIGS ince filmin X-ışınları kırınım desenleri.
at.%50 SeO₂ konsantrasyonunun artışı ile beraber (004; 200) düzlemindeki pik şiddetinde azalmanın bu değer içinde devam ettiği görülmüş, fakat at.%50 SeO₂ konsantrasyonunda diğerlerinden farklı olarak (103) ve (112) düzlemlerinde yönelme belirgin bir şekilde görülürken [106], (004; 200) düzlemindeki yönelme minimum değerine inmiştir.

XRD analizleri sonucunda, X-ışınları kırınım desenlerindeki (004; 200) düzlemlerine ait pik şiddetlerinde, çözelti içerisinde artan SeO₂ konsantrasyonuna bağlı olarak, azalma olduğu belirlenmiştir. Ayrıca hazırlanan tüm konsantrasyonlarda filmlerin kalkoprit yapıda CIGS ince film özelliği gösterdiği tespit edilmiştir.

Farklı Se konsantrasyonlarında hazırlanan CIGS ince filmlerin yapısında bulunan elementlerin oranlarını belirleyebilmek adına XRF ölçümleri alınmıştır. Bu ölçümler Çizelge 5.1'de gösterilmiştir. XRF ölçümleri sonucunda, CIGS ince filmlerin yapısında Se ve Cu miktarları çok net bir şekilde belirlenebilirken, In ve Ga elementlerinin çözelti içerisinde eser miktarda bulunması ve kullanıllan XRF ölçüm aletinin, ölçüm sınırların aralığında olmaması nedeniyle bu elementler yapı içerisinde mevcut olmasına rağmen ölçülememiştirler.

SeO ₂ konsantrasyonu	Elementler (ppm)		
(at. %)	Cu	Se	
20,22	129 ± 12	255 ± 8	
29,75	97 ± 11	279 ± 9	
43,25	71 ± 11	340 ± 7	
50,00	53 ± 13	450±10	

Çizelge 5.1 : Farklı at.%SeO₂ konsantrasyonlarında hazırlanan CIGS ince filmlerin XRF ölçümleri.

XRD ve XRF analizleri sonucunda, farklı konsantrasyonlarda SeO₂ eklenerek hazırlanan CIGS ince filmlerde bakır (Cu) açısından zengin olanların (at.%20,22, at.%29,75 SeO₂ konsantrasyonu) yüksek emisyona neden olan bir Cu₂Se (101) fazına sahip olduğu, ve buna bağlı olarak film veya altlık sıcaklığının düştüğü, buna karşılık CuSe₂ fazının, düşük Cu bileşiminde bulunmadığı (at.%43,25 ve at.%50 Se konsantrasyonunda), dolayısıyla filmin sabit sıcaklık değerlerinde emisyon göstermediği sonucuna varılmıştır [106]. Bu durumda Cu₂Se fazına sahip bakırca zengin CIGS ince filmlerin yarı metalik özellikte yüksek taşıyıcı konsantrasyonuna sahip (10^{19} – 10^{20} cm⁻³) oldukları sonucuna varılabilmektedir [197].

5.2.2 Farklı at.%SeO₂ konsantrasyonlarında sentezlenen CIGS ince filmlerin optik özellikleri

Önceden itinayla temizlenmiş soda kireç silikat cam altlıklar üzerine sol-jel daldırma tekniği kullanılarak farklı selenyum konsantrasyonlarında (at.%20,22, at.%29,75, at.%43,25 ve at.%50) SeO₂ katkılandırılarak büyütülen CIGS ince filmlerin optik geçirgenlik ve optik soğurma spektrumları Şekil 5.11'de gösterildiği gibi λ =300-1100 nm aralığında ölçülmüştür. Bu spektrumlar yardımıyla filmlerin absorbsiyon katsayıları dalgaboyuna bağlı olarak hesaplanmış ve optik absorbsiyon spektrumları çizilmiştir. Şekil 5.11 incelendiğinde farklı konsantrasyonlarda selenyum katkılanması ile oluşturulan CIGS ince filmlerin birbirinden farklı optik özellikler gösterdiği belirlenmiştir. Bu grafiğe göre selenyum oranı arttıkça optik geçirgenlik artış gösterirken bakır konsantrasyonundaki azalmaya bağlı olarak optik soğurma azalmıştır.



Şekil 5.11 : Sol-jel daldırma tekniği ile cam altlık üzerinde farklı at.%SeO₂ oranlarında büyütülen CIGS ince filmlerin optik geçirgenlik ve optik soğurma spektrumu.

Şekil 5.12'de optik geçirgenlik ve yansıma ölçümlerinden yola çıkarak optik soğurma katsayıları hesaplanmış ve her bir CIGS ince filmin $(\alpha h\nu)^2$ 'ye karşılık hv grafiğinin ekstrapolasyonu alınarak yasak enerji bant aralıkları hesaplanmıştır. Optik absorbsiyon spektrumları kullanılarak, farklı at.%SeO₂ konsantrasyonlarında

hazırlanan CIGS ince filmlerin hesaplanan yasak enerji bant aralıklaraı (Eg) Çizelge 5.2'de verilmiştir.

at.%SeO2 konsantrasyonu	Yasak enerji bant aralığı (Eg)(eV)
20,22	1,64
29,75	1.68
43,25	1,70
50,00	1,74

Çizelge 5.2 : Farklı at.%SeO₂ konsantrasyonlarında hazırlanan CIGS ince filmlerin yasak enerji bant aralıkları.

Çizelge 5.1'de de görüldüğü üzere farklı at.%SeO₂ konsantrasyonlarında hazırlanan CIGS ince filmlerde çözelti içerisinde at.%SeO₂ miktarı arttıkça at.%Cu miktarı azalmıştır ve buna bağlı olarak filmlerin yasak enerji bant aralığı 1,74 eV değerlerine doğru kaymıştır. CIGS çözeltisi içerisindeki at.%Se konsantrasyonu arttıkça, at.%Cu konsantrasyonu azalırken at.%Ga konsantrasyonunda ve at.%In kontrasyonlarında da azalma olduğu hesaplanmıştır. Fakat at.%Ga oranında ki azalma at.%In oranındaki azalmaya göre daha az olduğundan at.%SeO₂ oranı arttıkça, CIGS ince filmlerin yasak enerji bant aralığında artış olduğu görülmüştür [106].





5.2.3 Farklı at.%SeO₂ konsantrasyonlarında sentezlenen CIGS ince filmlerin elektriksel özellikleri

Sol-jel daldırma tekniği kullanılarak farklı at.%SeO₂ konsantrasyonlarında büyütülen CIGS ince filmlerin elektriksel özellikleri elektriksel özdirenç ve iletkenlik değerleri denklem 2.5 ve denklem 2.6 kullanılarak hesaplanmıştır. Çizelge 5.4'de farklı at.%SeO₂ konsantrasyonlarında büyütülen CIGS ince filmlerin elektriksel özdirenç ve elektriksel iletkenlik değerleri verilmiştir.

Çizelge 5.3'e göre film içerisindeki at.%SeO₂ oranı arttıkça, CIGS ince filmlerin direncinin büyümesine bağlı olarak iletkenlik değeri düşmüştür. En yüksek iletkenlik, bakırca zengin (yarı metalik) at.%20,22 SeO₂ konsantrasyonundaki CIGS ince filmlerde, 78,2 ohm.cm⁻¹ değerinde hesaplanmıştır. Farklı SeO₂ konsantrasyonlarında hazırlanan CIGS ince filmlerin yapısal, optik ve elektriksel özelliklerinin birbirleriyle uyumlu oldukları belirlenmiştir.

	ozunenç ve netkennk degenen.					
-	SeO ₂ konsantrasyonu (at. %)	Özdirenç(ohm.cm)	İletkenlik(ohm.cm) ⁻¹			
_	20,22	12,78×10 ⁻³	78,2			
	29,75	18,79×10 ⁻³	53,2			
	43,25	20,74×10 ⁻³	48,0			
	50,00	33,36×10 ⁻³	29,0			

Çizelge 5.3 : Farklı at.%SeO₂ konsantrasyonlarında hazırlanan CIGS ince filmlerin özdirenç ve iletkenlik değerleri.

5.3 Sol-Jel Daldırma Yöntemiyle Farklı Kalınlıklarda CIGS İnce Filmlerin Büyütülmesi

Sol-jel daldırma tekniği kullanılarak hazırlanan, farklı kalınlıklardaki CIGS ince filmler, soda kireç silikat cam altlıklar üzerine, at.%50 SeO₂ konsantrasyonunda sentezlenen CIGS çözeltisine, farklı daldırma sayısında, ard arda daldırılmak süretiyle oluşturulmuşlardır. Soda kireç silikat cam altlık üzerinde büyütülen CIGS ince filmler her daldırma işleminden sonra 100°C sıcaklıkta ara tavlama işlemine tabi tutulmuştur. Aynı koşullar altında at.%50 SeO₂ konsantrasyonunda, 60 mm/dk hızı ile daldırılmış, ~200°C sıcaklıkta 60 dk süre ile tavalanmış, 5 kat, 7 kat, 9 kat ve 11 kat olmak üzere 4 farklı kat değerinde CIGS ince filmler büyütülmüştür. Çizelge 5.4'te farklı kat sayılarında hazırlanan CIGS ince filmlerin Veeco Dektak marka, 6M model profilometre kullanılarak ölçülen kalınlık değerleri verilmiştir. Kalınlık ölçümünde kullanılan, Veeco Dektak marka, 6M model profilometre cihazının kullanım klavuzunda, cihazın rezolusyonu 5 nm olarak belirtilmiştir [198].

Çizelge 5.4 : At.%50 SeO₂ konsantrasyonunda ~200°C sıcaklıkta 60 dk süre ile tavalanmış, farklı kat değerelerinde hazırlanan CIGS ince filmlerin kalınlığı.

Film Tabaka Sayısı (kat)	Kalınlık (±5nm)
5	151
7	198
9	252
11	301

5.3.1 Farklı kat sayısında büyütülen CIGS ince filmlerin yapısal özellikleri

Soda kireç silikat cam altlık üzerinde sol-jel daldırma yöntemi kullanılarak farklı kalınlıklarda, at.%25 Cu, at.%17,5 In, at.%7,5 Ga ve at.%50 SeO₂ konsantrasyonunda (1:0,7:0,3:2 birleşme oranında) büyütülen CIGS ince filmlerin (tavlama sıcaklığı (T)=200°C, tavlama süresi=60 dakika, daldırma hızı=60mm/dk) X-ışınları kırınım desenleri Şekil 5.13 (5 kat), Şekil 5.14 (9 kat) ve Şekil 5.15'de (11 kat) verilmiştir. Tetragonal yapıda büyütülen CIGS ince filmlerin, belirgin bir şekilde, Ga₂Se₃ (004), CuGaSe₂ (200), GaSe (008) ve CuInSe₂ (400) X-ışını difraksiyon paternlerine sahip olduğu belirlenmiştir [199]. CIGS bileşikleri ile Cu_xSe bileşiklerinin benzer yapısal özellikler gösterdiği belirlenmiştir [200].

Farklı kat sayısında sol-jel daldırma tekniği kullanılarak kaplanan CIGS ince filmlerin yapısal özellikleri, Fityk programından faydalanılarak numunelerin FWHM (β) değerleri, her pik için Voight fonksiyonu kullanılarak belirlenmiş ve Debye Scherrer formülünde yerine koyularak kristal boyut hesaplanmıştır [170]. Kristalit boyutu iki pikin ayrıştırılamadığı bölgede olduğunda yapılan işlemlerin detayları Bölüm 4.2.1.1'de anlatılmıştır.

Şekil 5.13'de 5 kat (~150 nm) kaplanan CIGS ince filmin XRD grafiği incelendiğinde (004; 200) düzleminde belirgin bir yönelme olduğu görülmüştür.



Şekil 5.13 : 5 kat kaplanan CIGS ince filmlerin XRD özellikleri.

Şekil 5.14'de 9 kat (~250 nm) kaplanan CIGS ince filmlerin, XRD grafiği incelendiğinde, (004; 200) düzlemlerindeki yönelmenin 5 kat kaplanan ince filmlere göre daha belirgin hale geldiği ve pik şiddetinde artış olduğu belirlenmiştir. Ayrıca (008; 400) düzlemlerinde kısmen bir yönelme olduğu görülmüştür.



Şekil 5.14 : 9 kat kaplanan CIGS ince filmlerin XRD özellikleri.

Şekil 5.15'de 11 kat (~300 nm) kaplanan CIGS ince filmin XRD grafiği incelendiğinde (004; 200) ve (008; 400) düzlemlerinin yanısıra şiddetleri az da olsa (112) ve (220) düzemlerinde de yönelimler olduğu ve pik şiddetinin 5 kat ve 9 kat ile karşılaştırıldığında belirgin bir şekilde artış gösterdiği belirlenmiştir.



Şekil 5.15 : 11 kat kaplanan CIGS ince filmlerin XRD özellikleri.

Farklı kat sayısında kaplanan CIGS ince filmlerin GaSe (004) düzlemindeki düzlemler arası mesafe Bragg Kuralı kullanılarak d=0,2760 nm olarak belirlenmiştir. XRD analizlerinde, Fityk programı kullanılarak farklı kat sayısında büyütülen CIGS ince filmlerin, (004) düzlemi için, FWHM (β) değerleri belirlenmiş, Debye Scherrer formülünde yerine koyularak kristal boyutları hesaplanmış ve örgü gerinimleri Williamson Hall metodu kullanılarak belirlenmiş, Çizelge 5.5'de verilmiştir [170, 173, 196].

Çizelge 5.5 : Farklı kat sayılarında hazırlanan CIGS ince filmlerin (004) düzlemine ait kristal boyutları.

Film Tabaka Sayısı (kat)	Ortalama kristal büyüklüğü	Örgü Gerinimi	
5	93,749	0,0029	
9	101,476	0,0027	
11	126.668	0.0021	

CIGS ince filmlerin, kristalin özelliğinin, kaplanan kat sayısındaki artışa bağlı olarak kısmen geliştiği ve kristalit boyutunun bir miktar artış gösterdiği, farklı düzlemlerde yeni piklerin görülmeye başlandığı, XRD difraksiyonundaki pik şiddetlerinin belirgin şekilde arttığı belirlenmiştir.

5.3.2 Farklı kat sayısında büyütülen CIGS ince filmlerin optik özellikleri

Farklı kalınlıklarda ki CIGS ince filmlerin optik özellikleri, optik geçirgenlik ve optik yansıma ölçümleri λ =190-1100 nm aralığında UV-VIS spektroskopisi kullanılarak yapılmıştır. Yapılan geçirgenlik ve yansıma ölçümlerinden (A=100-(T+R)) faydalanılarak optik soğurma değerleri hesaplanmıştır. Şekil 5.16'da dört farklı daldırma sayısında kaplanan CIGS ince filmlerin optik geçirgenlik ve soğurma grafikleri gösterilmiştir.





Şekil 5.16'ya göre, kalınlık arttıkça optik geçirgenliğin azaldığı fakat optik soğurmanın artış gösterdiği belirlenmiştir. Farklı kalınlıklarda büyütülen CIGS ince filmlerin absorbsiyon katsayıları Manifacier modeli, esas alınarak hesaplanmıştır. Şekil 5.17'de gösterilen $(\alpha hv)^2$ ~hv grafiğinde $(\alpha hv)^2$ 'nin hv eksenini $(\alpha hv)^2$ =0'da kestiği noktalar belirlenerek farklı kalınlıklarda hazırlanan CIGS ince filmlerin yasak enerji bant aralıkları hesaplanmıştır. Şekil 5.17'de çizilen absorbsiyon spektrumları kullanılarak farklı kalınlıklarda büyütülen CIGS ince filmlerin yasak enerji bant aralığı (Eg), 5 Kat için 1,86 eV, 7 Kat için 1,78 eV, 9 kat için 1,74 eV ve 11 kat için 1,70 eV

olarak hesaplanmıştır. Farklı kalınlıklarda büyütülen CIGS ince filmlerde kat sayısı 5'den 11'e doğru artarken, hazırlanan CIGS ince filmlerde parçacık boyutundaki artışla beraber absorpsiyon bant kenarı uzun dalga boyuna doğru kayma göstermiş, yasak enerji bant aralığı(E_g) küçülmüş ve absorbsiyon bant kenarı bir miktar kırmızıya kaymıştır.



Şekil 5.17 : Farklı kalınlıklarda büyütülen CIGS ince filmlerin absorpsiyon spektrumu.

Fotolüminesans (PL), materyallerin optoelektronik kalite, bant aralığı, kusurlar, mekansal tek düzelik ve potansiyel dalgalanmalar da dahil olmak üzere pek çok özelliklerini incelemek için kullanılan çok yönlü bir tekniktir. CIGS ince filmlerin farklı kat sayılarındaki emisyon spektrumu, Varian Cary Eclipse model spektrometre kullanılarak belirlenmistir. Şekil 5.18'de CIGS ince filmlerin bantlar arası geçiş emisyonunun kalinliga gore değişimi incelenmiştir. Bu calışmada uyarma dalga boyu 300 nm olarak belirlenmis 300 nm ile 750 nm araliginda fotolüminesans etki incelenmiştir. Ayrıca fotolüminesans ölçümlerinde, farklı kalınlıklarda hazırlanan CIGS ince filmlerde, ~710 nm'de bant kenarı emisyonu, 825 nm'de film yüzeyinde oksijen adsorpsiyonundan kaynaklı oluşan kusur emisyonu görülmektedir. Farklı kalınlıklarda büyütülen CIGS ince filmlerde kalınlık değeri arttıkça, film

absorpsiyonundaki artışa bağlı olarak, fotolüminesans şiddetinde azalma olduğu belirlenmiştir. Filmdeki fotolüminesans şiddetindeki azalmanın, film kalınlığındaki artışa bağlı olarak, yapıda oluşan selfabsorbiyon etkisinden kaynaklandığı düşünülmüştür. En yüksek fotolüminesans pik siddeti 5 kat kaplanan CIGS ince filmlerde, en düşük fotolüminesans pik siddet ise 11 kat kaplanan CIGS ince filmlerde görülmüştür. Farklı kalınlıklarda büyütülen CIGS ince filmlerde film kalınlığındaki artışla beraber, kısmen gelişen kristalin özelliğe bağlı olarak kusurların azaldığı, filmlerin fotolüminesans özellikleriyle de desteklenmiştir.



Şekil 5.18 : Farklı kalınlıklarda büyütülen CIGS ince filmlerin fotolüminesans değerleri.

5.3.3 Farklı kat sayısında büyütülen CIGS ince filmlerin elektriksel özellikleri

Sol-jel daldırma yöntemi ile elde edilen CIGS ince filmler, kullanılan kaynak malzemesine bağlı olarak p-tipi ve n-tipi olarak elde edilebilirler. Bu calışma baglamında olusturulan CIGS ince filmler at.%50 SeO₂ konsantrasyonunda, at.% Cu konsantrasyonu fakir at.% Se konsantrasyonu zengin p-tipi CIGS ince filmler olarak büyütülmüştür. Soda kireç silikat cam altlıklar üzerine büyütülen CIGS ince filmlerin elektriksel özdirenç ve iletkenlik değerleri, denklem 2.5 ve denklem 2.6 kullanılarak hesaplanmıştır.

Çizelge 5.6'da farklı kalınlıklardaki dört numune için hesaplanan elektriksel özdirenç ve iletkenlik değerleri verilmiştir. Çizelge 5.6'ya göre CIGS ince filmlerin kalınlığı arttıkça, optik özelliklerindeki iyileşmeye bağlı olarak, soğurma katsayısının da artışı

ile elektriksel özelliklerinde de gelişme olduğu belirlenmiştir. Literatürde elektriksel iletkenlikteki artışın tavlama etkisi ile de gelişebileceği belirtilmiş olup, bu tez çalışması kapsamında farklı tabakalarda hazırlanan CIGS ince filmlerde bu tabakaların farklı tavlama sürelerine (her bir tabakaya 10 dakikalık tavlama işlemi uygulandığından) maruz kalmaları nedeniyle, tavlama süresinin artışı, ince filmlerin kristalit yapısının gelişimine katkıda bulunarak elektriksel özelliklerinin gelişimini desteklemiştir [201].

-	Kat Sayısı	Film Kalınlığı (cm)	Özdirenç (ohm.cm)	İletkenlik (ohm.cm) ⁻¹
	5	0,000015	0,135×10 ⁻¹	74,07
	7	0,000020	0,120×10 ⁻¹	83,33
	9	0,000025	0,102×10 ⁻¹	98,03
	11	0,000030	0,090×10 ⁻¹	111,11

Çizelge 5.6 : Farklı kalınlıklarda büyütülen CIGS ince filmlerin özdirenç ve elektriksel iletkenlik değerleri.

5.4 Farklı Daldırma Hızlarında Büyütülen CIGS İnce Filmler

Sol-jel daldırarak kaplama yöntemi, temizlenmiş altlığın, hazırlanan çözelti içerisine belirli bir hızla daldırma ve aynı hızla geri çekme esasına dayanır. Schroder, yapmış olduğu çalışmalar sonucunda altlık üzerinde oluşan optik film kalınlığının altlığın çözeltiye daldırılma açısına ve solüsyonun konsantrasyonuna bağlı olarak değiştiğini analiz etmiştir [202]. Bu çalışmamızda sol-jel daldırma yöntemi, KSV Dip Coater LMX2 marka kaplama cihazı kullanılarak uygulanmıştır.

5.4.1 Farklı daldırma hızlarında büyütülen CIGS ince filmlerin optik özellikleri

Bu çalışmamızda sol-jel daldırma yöntemi, KSV Dip Coater LMX2 marka kaplama cihazı kullanılarak uygulanmıştır. Kaplama işlemi sırasında, taşıyıcı üzerinde homojen kalınlıkta bir film elde edebilmek amacıyla, soda-kireç silikat taşıyıcı, dört farklı hızda (60, 120, 200 ve 300 mm/dk.) çözeltiye daldırılmış, 20 saniye çözelti içerisinde bekletilerek yine aynı hızla çekilmiştir.

Şekil 5.19'da farklı çekme hızlarında daldırılan numunelerin optik özellikleri incelenmiştir. Dört farklı hızda daldırılarak 11 kat büyütülen ve 60 dk ~200°C sıcaklıkta tavlanarak at.%50 SeO₂ konsantrasyonunda hazırlanan CIGS ince filmlerde

en iyi optik soğurma 200 mm/dk hızında daldırılarak kaplanan örneklerde elde edilmiştir. Şekil 5.20'de yasak enerji bant aralığı, hv olarak gelen fotonun enerjisinin fonksiyonu olan $(\alpha hv)^2$ şeklinde, grafik üzerinde soğurma kenarının doğrusal artış gösteren ucunun, enerji ekseninde kesiştiği nokta, ekstrapolasyon yapılarak bulunmuştur.



Şekil 5.19 : Farklı daldırma hızlarında büyütülen CIGS ince filmlerin optik geçirgenlik ve soğurma özellikleri.



Şekil 5.20 : Farklı çekme hızlarında büyütülen CIGS ince filmlerin yasak enerji bant aralıkları.

5.4.2 Farklı daldırma hızlarında büyütülen CIGS ince filmlerin yapısal özellikleri

Şekil 5.21'de sol-jel daldırma tekniği kullanılarak farklı daldırma hızlarında kaplanan CIGS ince filmlerin yapısal özellikleri incelenmiştir. Bu çalışmada optik özelliklerden yola çıkarak en iyi optik özellikleri gösteren 200 mm/dk hızında daldırılan ve en düşük optik özellikleri gösteren 60 mm/dk. hızında daldırılan CIGS ince filmlerin X-ışını kırınım desenleri incelenmiştir. Her iki hızda da daldırılan filmlerde, (004;200) düzlemlerinde yönelme olduğu belirlenmiş fakat 200 mm/dk hızında daldırılan CIGS ince filmlerin X-ışını durumda 200 mm/dk hızında daldırılan CIGS ince filmlerine bu yönelimin şiddetinin daha belirgin şekilde olduğu görülmüştür. Bu durumda 200 mm/dk hızında daldırılan CIGS ince filmlerin kristalleşme özelliğinin 60 mm/dk hızında daldırılan filmlere göre daha iyi olduğu belirlenmiştir. Sol-jel daldırma tekniği kullanılarak büyütülen ince filmlerde daldırma hızı hem yapının altlık üzerine homejen bir şekilde dağılması hem de uygun kalınlığının belirlenebilmesi adına büyük önem taşımaktadır. Yapılan bu çalışma sonucunda, 200 mm/dk. daldırma hızı, CIGS ince filmlerin kaplanabilmesi için uygun daldırma hızı olarak seçilmiştir.



Şekil 5.21 : 60 mm/dk. ve 200 mm/dk. daldırma hızlarında kaplanan CIGS ince filmlerin X-ışını kırınım desenleri.

Şekil 5.22'de 60 mm/dk. hızında ve 200 mm/dk. hızında daldırarak hazırlanan CIGS ince filmlerin FTIR analizi gösterilmiştir. Şekil 6.23 (a)'da 60 mm/dk. hızlarında daldırılarak büyütülen CIGS ince filmlerin FTIR spektrumları gösterilmiştir. 60 mm/dk hızında daldırılarak hazırlanan CIGS ince filmlerde 758,44 cm⁻¹, 903,26 cm⁻¹, 1643,23 cm⁻¹, 1991,16 cm⁻¹, 2112,09 cm⁻¹, 2327,91 cm⁻¹, 3364,64 cm⁻¹ ve 3788, 12 cm⁻¹ piklerinde sırasıyla =C-H, =C-H, C=C, -C≡C-, C≡N, N-H ve O-H

bağlarının oluştuğu görülmüştür [203, 204]. Şekil 6.23 (b)'de 200 mm/dk hızlarında daldırılarak büyütülen CIGS ince filmlerin FTIR spektrumları gösterilmiştir. 200 mm/dk hızında daldırılarak hazırlanan CIGS ince filmlerde görülen 872,32 cm⁻¹, 1059,19 cm⁻¹, 1443,59 cm⁻¹, 1642,71 cm⁻¹, 2110,85 cm⁻¹, 2351,76 cm⁻¹, 3347,98 cm⁻¹ ve 3788, 12 cm⁻¹ piklerinde sırasıyla =C-H, C-N, -C-H, , C=C, -C=C-, C=N, N-H ve O-H bağlarının oluştuğu görülmüştür [203, 204].



Şekil 5.22 : (a)60 mm/dk. daldırma hızında ve (b)200 mm/dk. daldırma hızında kaplanan CIGS ince filmlerin FTIR analizi.

Saptanan piklerin, CIGS nanoparçacıklarının yüzeyinde oluşan etanol adsorpsiyonunu ve yıkama işlemi sırasında yeterince uzaklaştırılamamış, çözücünün organik kalıntıları ve saf olmayan maddelerinden türemiş kirliliklere ait olduğu literatürde arz edilmektedir. Daldırma hızındaki artışa bağlı olarak, film taşıyıcısının yüzeyindeki, olası etanol adsorpsiyonunu ve yıkama işlemi sırasında yeterince uzaklaştırılamamış organik çözücü kalıntıların bir miktar daha giderilerek, =C-H, C=C, -C=C-, C=N, ve O-H bağlarını temsil eden bu pik şiddetlerinin bir miktar azaldığı görülmüştür [205].

6. CIGS İNCE FİLMLERİN RADYASYON İŞLEMLERİ SONUÇLARI

6.1 Farklı at.% SeO₂ Konsantrasyonlarında Sentezlenen CIGS İnce Filmlerin Reaktör Nötronlarına Maruz Bırakılması

Sol-jel daldırma tekniği kullanılarak farklı Se konsantrasyonlarında hazırlanan CIGS ince filmler, İTÜ TRIGA Mark-II Eğitim ve Araştırma Reaktörü'nün Teğetsel Işınlama Tüpü kullanılarak nötronlara maruz bırakılmıştır. Nötronlara maruz bırakma işlemi öncesinde ve sonrasında, CIGS ince filmlerin yapısal, optik ve elektriksel özelliklerindeki değişim incelenmiştir.

6.1.1 Nötronlara maruz bırakılan farklı at.%SeO2 konsantrasyonlarında büyütülmüş CIGS ince filmlerin yapısal karakterizasyonu

Sol-jel daldırma tekniği kullanılarak farklı at.%SeO₂ konsantrasyonlarında hazırlanan ve daha sonra reaktör nötronlarına maruz bırakılan CIGS ince fimlerin yapısal özellikleri, XRD ölçümleri alınarak analiz edilmiştir. Şekil 6.1'de, at.%20.22 SeO₂ katkılı, CIGS ince filmlerin nötronlara maruz bırakılması işlemi sonrasındaki, Xışınları kırınım desenleri gösterilmiştir. CIGS ince filmlerin (at.%20.22 SeO₂ konsantrasyonunda hazırlanan) nötronlara maruz bırakılması işlemi öncesine göre pik şiddetinde belirgin bir artış olduğu görülmüştür.

Şekil 6.2'de at.%50 SeO₂ konsantrasyonunda sentezlenen CIGS ince filmlerin nötronlara maruz bırakılması işlemi sonrasındaki X-ışınları kırınım desenleri gösterilmiştir at.%50 SeO₂ konsantrasyonunda hazırlanan CIGS ince filmlerin, nötronlara maruz bırakılma işleminden sonra yapısal özelliklerinin bir miktar geliştiği pik şiddetindeki artışa ve küçük de olsa farklı açılarda görülen pik değerlerine bağlı olarak belirlenmiştir.



Şekil 6.1 : Nötronlara maruz bırakılan at.%20.22 SeO₂ konsantrasyonunda sentezlenen CIGS ince filmin X-ışınları kırınım desenleri.



Şekil 6.2 : Nötronlara maruz bırakılan at.%50 SeO₂ konsantrasyonunda sentezlenen CIGS ince filmin X-ışınları kırınım desenleri.

At.%50 SeO₂ konsantrasyonunda sentezlenen CIGS ince filmlerin, nötronlara maruz bırakılması işlemi öncesindeki XRD analizleri ile nötronlara maruz bırakılması işlemi sonrasındaki XRD analizleri karşılaştırıldığında, (004; 200) düzlemlerindeki yönelmenin nötronlara maruz bırakma işlemi sonrasında arttığı ve kristalin özelliğinin geliştiği görülmüştür. Ayrıca nötronlara maruz bırakılan at.%50 SeO₂ konsantrasyonundaki CIGS ince filmlerde, öncesinde olmayan (101) düzleminde, küçük de olsa bir yönelme olduğu belirlenmiştir.

Sol-jel daldırma tekniği kullanılarak, at.%20.22 SeO₂ konsantrasyonunda ve at.%50 SeO₂ konsantrasyonunda hazırlanan CIGS ince filmler nötronlara maruz bırakılma işleminden sonra yapısal olarak karşılaştırıldığında, at.%50 SeO₂ konsantrasyonunda hazırlanan CIGS ince filmlerin yapısal olarak, at.%20.22 SeO₂ konsantrasyonunda hazırlanan CIGS ince filmlere oranla kısmen daha iyi kristalin özellik gösterdiği belirlenmiştir. CIGS ince filmler nötronlara maruz bırakılmadan önce, en iyi yapısal optik ve elektriksel sonuçlar at.%20.22 SeO₂ konsantrasyonunda hazırlanan CIGS ince filmler nötronlara maruz bırakılmadan önce, en iyi yapısal optik ve elektriksel sonuçlar at.%20.22 SeO₂ konsantrasyonunda hazırlanan CIGS ince filmlere nötronlara maruz bırakıldıktan sonra, at.%50 SeO₂ konsantrasyonunda hazırlanan CIGS ince filmlerde en iyi yapısal, optik ve elektriksel sonuçlar elde edilmiştir (Şekil 6.6 ve Çizelge 6.1).

Şekil 6.3'de sol-jel daldırma tekniği kullanılarak at.%50 SeO₂ konsantrasyonunda hazırlanan CIGS ince filmlerin nötronlara maruz bırakılma işlemi öncesinde ve sonrasındaki SEM görüntüleri gösterilmiştir.



Şekil 6.3 : at.%50 SeO₂ konsantrasyonunda sentezlenen CIGS ince filmlerin nötronlara maruz bırakılması işlemi (a) öncesinde ve (b) sonrasında SEM görüntüleri.

at.%50 SeO₂ konsantrasyonunda hazırlanan ve nötronlara maruz bırakılan CIGS ince filmlerin yüzey pürüzlülüğünde bir miktar artış olduğu belirlenmiştir.

Sol-jel daldırma tekniği kullanılarak farklı at.%SeO₂ konsantrasyonlarda hazırlanan CIGS ince filmlerin FTIR özellikleri Şekil 6.4 ve 6.5'de gösterilmiştir. Şekil 6.4'de at.%20.22 SeO₂ konsantrasynlarında hazırlanan CIGS ince filmlerin nötronlara maruz bırakılması işlemi öncesinde ve sonrasındaki FTIR spektrumları gösterilmiştir. at.%20.22 SeO₂ konsantrasyonunda hazırlanan CIGS ince filmlerde ışınlama öncesinde 754,95 cm⁻¹, 898,99 cm⁻¹, 1066,02 cm⁻¹, 1448,12 cm⁻¹, 1635,61 cm⁻¹, 1990,93 cm⁻¹, 2114,75 cm⁻¹, 2351,67 cm⁻¹, 2973,12 cm⁻¹, 3362,29 cm⁻¹ ve 3788, 12 cm⁻¹ piklerinde sırasıyla, =C-H, =C-H, C-N, -C-H, C=C, -C=C-, C=N, =C-H, N-H ve O-H bağlarının oluştuğu görülmüştür [203, 204]. Nötronlara maruz bırakılması işlemi sonrasında, at.%20.22 SeO₂ konsantrasyonunda hazırlanan CIGS ince filmlerde çözücünün organik kalıntıları ve saf olmayan maddelerinden türeyebilecek kirliliklerin azalmasına bağlı olarak bazı bağların kaybolduğu görülmüştür.



Şekil 6.4 : At.%20.22 SeO₂ konsantrasyonunda hazırlanan CIGS ince filmlerin nötronlara maruz bırakılması işlemi (a) öncesi ve (b) sonrası FTIR özellikleri.

Şekil 6.5'de at.%50 SeO₂ konsantrasyonlarında hazırlanan CIGS ince filmlerin nötronlara maruz bırakılması işlemi öncesinde ve sonrasındaki FTIR özellikleri gösterilmiştir. at.%50 SeO₂ konsantrasyonunda hazırlanan CIGS ince filmlerde nötronlara maruz bırakılması işlemi öncesinde almış olduğu pik değerleri sırasıyla, 755,33 cm⁻¹, 896,02 cm⁻¹, 1058,78 cm⁻¹, 1452,19 cm⁻¹, 1643,10 cm⁻¹, 1991,10 cm⁻¹,

2112,25 cm⁻¹, 2328,06 cm⁻¹, 3346,54 cm⁻¹ ve 3788,88 cm⁻¹ değerlerinde =C-H, =C-H, C-N, -C-H, C=C, -C=C-, C=N, N-H ve O-H bağlarının oluştuğu görülmüştür [203]. Bu pik değerlerinin CIGS ince filmlerin yüzeyindeki çözücü olarak kullanılan etanol bağlarının adsorpsiyonunundan kaynaklanabileceği düşünülmektedir. at.%50 SeO₂ konsantrasyonunda hazırlanan CIGS ince filmlerde ışınlama sonrasında 766,47 cm⁻¹, 906,68 cm⁻¹, 1645,73 cm⁻¹, 1997,71 cm⁻¹, 2116,41 cm⁻¹, 2327,98 cm⁻¹, 3335,86 cm⁻¹ ve 3788,88 cm⁻¹ piklerinde sırasıyla =C-H, =C-H, C=C, -C=C-, C=N, N-H ve O-H bağlarının oluştuğu görülmüştür [203, 204].



Şekil 6.5 : At.%50 SeO₂ konsantrasyonunda hazırlanan CIGS ince filmlerin nötronlara maruz bırakılması işlemi (a) öncesi ve (b) sonrası FTIR özellikleri.

Yapılan FTIR analizi sonucunda at.%50 SeO₂ konsantrasyonunda hazırlanan CIGS ince filmlerin nötronlara maruz bırakılması işlemi sonrasında oluşan bağların pik şiddetlerinin azaldığı ve bazı bağların yok olduğu görülmüştür. Ayrıca CIGS ince filmlerin nötronlara maruz bırakılması işlemi sonrasında, FTIR analizlerinde azalan pik şiddetleri, çözücünün organik kalıntıları ve saf olmayan maddelerinden türeyebilecek kirliliklerinde azalma olduğuna işaret etmektedir. Şekil 6.4 ve 6.5

incelendiğinde, CIGS ince filmler nötronlara maruz bırakıldıktan sonra, C-N (gerilme titreşimi yapan), -C-H (eğilme titreşimi yapan), C=C (gerilme titreşimi yapan) ve N-H (gerilme titreşimi yapan) bağlarının kaydadeğer bir şekilde şiddetinin azaldığı ve yok olduğu belirlenmiştir. Daha önce literatürde yapılan çalışmalarda, elektrokimyasal kaplama tekniğinde kaplama sıcaklığı 25°C'den 40°C'ye yükseltildiğinde, kalkoprit yapıda değerlik bantının genişleyerek elektronların iletim bandına geçiş hızının arttığı arz edilmektedir. Bu üretilen kalkoprit yapıya ait FTIR analizlerinde, 2300 civarında görülen pikin bir miktar artışı ve 3300 civarında görülen pikin bir miktar azalması kalkoprit yapıdaki iletkenliği artırdığı belirtilmektedir [205]. Benzer şekilde bu tez çalışması kapsamında sol-jel kaplama yöntemi ile üretilen ve daha sonra nötronlara maruz kalan kalkoprit yapıda, değerlik bandının genişleyerek elektronların genişleyerek elektronların iletim bandına küçülmeye, elektriksel iletkenlikte de artışa neden olmuştur.

At.%20,22 ve %50 SeO₂ konsantrasyonlarında hazırlanan CIGS ince filmlerin FTIR analizleri incelendiğinde at.%50 SeO₂ konsantrasyonunda hazırlanan CIGS ince filmlerde oluşan pik şiddetlerinin ışınlama sonrasında at.%20,22 SeO₂ konsantrasyonundaki CIGS filmlere göre daha çok azaldığı görülmüş ve bu durum ışınlamanın at.%50 SeO₂ konsantrasyonunda hazırlanan CIGS ince filmlerde yapısal olarak kısmen gelişim sağlandığını desteklemiştir.

6.1.2 Nötronlara maruz bırakılan farklı at.%SeO₂ konsantrasyonlarında büyütülen CIGS ince filmlerin optik özellikleri

Sol-jel daldırma tekniği kullanılarak farklı at.%SeO₂ konsantrasyonlarında hazırlanan CIGS ince filmler, İTÜ TRİGA Mark-II Eğitim ve Araştırma Reaktörü kullanılarak, nötronlara maruz bırakıldıktan sonra optik özelliklerinin belirlenebilmesi için UV-VIS spektrometre kullanılarak optik geçirgenlik ve yansıma ölçümleri alınarak, optik soğurma verileri hesaplanmıştır. Şekil 6.6'da farklı at.%SeO₂ konsantrasyonlarında hazırlanan CIGS ince filmlerin optik geçirgenlik ve soğurma grafiği verilmiştir.



Şekil 6.6 : Farklı at.%SeO₂ konsantrasyonlarda hazırlanan CIGS ince filmlerin nötronlara maruz bırakılması işlemi sonrası optik özellikleri.

Şekil 6.6'ya göre at.%50 SeO₂ konsantrasyonunda hazırlanan CIGS ince filmlerin ışınlama sonrasında optik geçirgenlik değerinin belirgin olarak düştüğü ve buna bağlı olarak optik soğurma değerinin çok fazla yükseldiği belirlenmiştir. Alınan optik ölçümler sonucunda hesaplanan soğurma katsayıları kullanılarak, $(\alpha hv)^2 \sim hv$ grafiği çizilerek bulunan yasak enerji bant aralıkları Şekil 6.7'de verilmiştir.

Şekil 6.8'de en yüksek (at.%50) ve en düşük (at.%20,22) SeO₂ konsantrasyonunda hazırlanan CIGS ince filmlerin yasak enerji bant aralığı değerlerinin, nötronlara maruz bırakılmadan önce ve sonraki değişimi gösterilmektedir. At.%50 SeO₂ konsantrasyonunda oluşturulan CIGS ince filmlerde, yasak enerji bant aralığı, ışınlama öncesinde 1,74 eV iken ışınlama sonrasında 1,55 eV değerine düşmüş, at.%20.22 SeO₂ konsantrasyonunda hazırlanan CIGS ince filmlerde yasak enerji bant aralığı ışınlama öncesinde 1,64 eV iken ışınlama sonrasında bu değer 1,62 eV değerine ulaşmıştır.







Şekil 6.8 : At.%20,22 ve at.%50 SeO₂ konsantrasyonunda hazırlanan CIGS ince filmlerin nötronlara maruz bırakılmadan önce ve sonra değişen yasak enerji bant aralık değerleri.

6.1.3 Farklı at.%SeO₂ konsantrasyonunda sentezlenen CIGS ince filmlerin nötronlara maruz bırakılma işlemi öncesinde ve sonrasında elektriksel özelliklerinde oluşan değişimler

Sol-jel daldırma tekniği kullanılarak farklı at.% SeO2 konsantrasyonlarında hazırlanan CIGS ince filmlerin ışınlama öncesinde ve sonrasında ölçülen direnç değerlerinde büyük farklılıklar olduğu ve hesaplanan özdirenç ve iletkenlik değerlerinin ışınlama sonrasında gelişme gösterdiği belirlenmiştir. Işınlamanın farklı Se konsantrasyonunda hazırlanan tüm CIGS ince filmlerin elektriksel özelliklerinde gelişme sağladığı görülmüştür. Farklı at.%SeO₂ konsantrasyonlarında hazırlanan CIGS ince filmlerin ışınlama sonrasında, yapısal ve optik özelliklerinde belirlenen gelişmeler, elektriksel özelliklerindeki ivivlesmevi desteklemistir. 6.1'de farklı Cizelge Se konsantrasyonlarında sentezlenen CIGS ince filmlerin elektriksel özdirenç ve iletkenlik değerleri verilmiştir. Farklı at.%SeO2 konsantrasyonlarında sentezlenen CIGS ince filmlerden, at.%20,22 SeO₂ konsantrasyonunda hazırlanan ve daha sonra nötronlara maruz bırakılan CIGS ince filmlerin, elektriksel iletkenlikleri, ısınlama öncesinde, 78,2 (ohm.cm)⁻¹ iken ışınlama sonrasında bu değer, 99,5 (ohm.cm)⁻¹ değerine yükselmiştir. At.%50 SeO₂ konsantrasyonunda hazırlanan CIGS ince filmlerde hesaplanan elektriksel iletkenlik, ışınlama öncesinde 29,0 (ohm.cm)⁻¹ iken ışınlama sonrasında, 158,7 (ohm.cm)⁻¹ değerine yükselmiştir.

SeO_2	Özdirenç (ohm.cm)		İletkenlik (ohm.cm) ⁻¹	
konsantrasyonu	Nötronlara	Nötronlara	Nötronlara	Nötronlara
(at. %)	maruz	maruz kalan	maruz	maruz kalan
	kalmamış		kalmamış	
20.22	12,78×10 ⁻³	100,50×10 ⁻⁴	78,2	99,5
29,75	18,79×10 ⁻³	93,00×10 ⁻⁴	53,2	107,5
43,25	20,74×10 ⁻³	82,50×10 ⁻⁴	48,0	121,2
50,00	33,36×10 ⁻³	63,00×10 ⁻⁴	29,0	158,7

Çizelge 6.1 : Farklı at.%SeO₂ konsantrasyonlarında CIGS ince filmlerin nötron işlemleri öncesinde ve sonrasında hesaplanan özdirenç ve iletkenlik değerleri.

6.2 Farklı Sürelerde Tavlanan CIGS İnce Filmlerin Nötronlar Karşısında Davranışı

Sol-jel daldırma tekniği kullanılarak hazırlanan CIGS ince filmler her daldırma işleminden sonra 100°C sıcaklıkta ara tavlamaya maruz bırakılmıştır. Yapılan en son daldırmadan sonra tüm CIGS ince filmler ~200°C sıcaklıkta tavlanmıştır. Bu çalışmamızda aynı sıcaklıkta farklı tavlama sürelerinde tavlanan CIGS ince filmlerin nötronlara maruz bırakıldıktan sonra yapısal ve optik özelliklerindeki değişmeler incelenmiştir.

6.2.1 Farklı sürelerde tavlanan CIGS ince filmlerin nötronlar karşısındaki optik ve yapısal özellikleri

CIGS ince filmler sol-jel daldırma tekniği kullanılarak, 60 mm/dk. daldırma hızında 5 kat, %50 SeO₂ konsantrasyonunda, ~200°C sıcaklıkta farklı tavlama sürelerinde tavlanarak hazırlanmışlardır. CIGS ince filmler 15, 30, 45 ve 60 dk olmak üzere dört farklı tavlama süresinde büyütülmüş ve optik özellikleri bölüm 5.1.2'de incelenmiştir. Bu çalışmada, bu filmlerin nötronlara karşısındaki optik özelliklerindeki değişim incelenmiştir. Şekil 6.9'de farklı tavalama sürelerinde büyütülen ve nötronlara maruz bırakılan CIGS ince filmlerin optik geçirgenlik ve soğurma spektroskopisi gösterilmiştir. Nötronlara maruz bırakılan CIGS ince filmlerde tavalama süresinin optik geçirgenlik ve soğurma açısından önemli olduğu belirlenmiştir. Tavalama süresi arttıkça optik geçirgenlik azalmakta ve optik soğurma artış göstermektedir. Şekil 6.10'da 45 dk ve 60 dk sürelerle tavalanan ve nötronlara maruz bırakılan CIGS ince filmlerin ışınlama öncesinde ve sonrasındaki optik geçirgenlik ve optik soğurma özellikleri belirlenmiştir. CIGS ince filmlerin ışınlama sonrasında optik geçirgenlik değerinin düştüğü, optik soğurma değerinin arttığı görülmüştür. Yapılan optik analizler sonucunda 60 dk süre ile ~200°C sıcaklıta tavlanan CIGS ince filmlerin ışınlama sonrasında ve öncesinde en iyi optik özellikleri gösterdiği belirlenmiştir. 66 dk süre ile reaktör nötronlarına maruz bırakılan CIGS ince filmlerde optik özellikler açısından kısmen bir gelişme olduğu belirlenmiştir.



Şekil 6.9 : Farklı tavlama sürelerinde tavlanan ve nötrona maruz bırakılan CIGS ince filmlerin optik soğurma ve geçirgenlik spektrumu.



Şekil 6.10 : 45 dk ve 60 dk sürelerle tavalanan CIGS ince filmlerin nötronlara maruz bırakılması işlemi öncesi ve sonrasındaki optik geçirgenlik ve optik soğurma değerleri.

Şekil 6.11'de en iyi optik ve yapısal gelişmeyi gösteren 60 dk tavalanan CIGS ince filmlerin, nötronlara maruz bırakılma işlemi öncesinde ve sonrasındaki XRD grafiği gösterilmiştir. Bu grafiğe göre her iki film de (004; 200) düzlemlerinde yönelme göstermiş fakat nötronlara maruz bırakılma işlemi sonrasında bu yönelme daha yüksek pik şiddetlerine ulaşmış ve daha fazla belirginleşmiştir.



Şekil 6.11 : 60 dk süre ile tavlanan CIGS ince filmlerin nötronlara maruz bırakılması işlemi öncesi ve sonrasındaki XRD desenleri.

6.2.2 Co-60 Radyoizotopu ile Işınlanan Farklı Kalınlıklarda Büyütülen CIGS İnce Filmler

Literatürdeki çeşitli kaynaklarda, miligray mertebelerinde gama doz değerlerine maruz bırakılan ince filmlerde ve diğer yarıiletkenlerde oluşan değişimler sonucu, yapısal karakteristik özelliklerin (örneğin; optik ve elektrik özellikler) farklılaştığı görülmektedir.

Örneğin; 200 nm kalınlığındaki Bi4Ge3O12 (BGO) ince filmlerde, düşük doz değerlerinde (1,5 mGy ve 2.44 mGy) elektriksel ve optik özelliklerinde gelişmeler olduğu belirtilmektedir. Literatürdeki çalışma neticesinde, bu düşük doz etkisi altındaki ince filmlerde radyasyon kusurlarının oluşumu söz konusudur [206].

Alternatif CIGS p-tipi yarıiletken tabakalar gibi, P tipi Si yarıiletkenlere uygulanan gama radyasyon dozlarının miligray düzeylerinde olması sayesinde yapıda oluşan değişimlerin uzay uygulamalarında mikrodozimetrik amaçlı kullanıldığı görülmektedir [207].

Çeşitli yarıiletken katkılı malzemeler, miligray düzeylerindeki dozlara hassasiyet göstermektedir. Böyle düşük düzeylerdeki dozlarda kullanılmak üzere çeşitli yarıiletken özellikler taşıyan mikrodozimetrik ölçümlere uygun malzemeler geliştirilmiştir [208].

Miligray düzeylerindeki düşük dozlara cevap veren yarıiletkenler malzemeler literatürde mevcuttur. Böylece miligray düzeylerindeki düşük dozlarda ölçümler yapabilen dozimetreler geliştirilmiş olup, farklı amaçlarla kullanılabilmektedir [209].

Ayrıca yapılan literatür taramaları sonucunda miligray mertebelerinde daha yüksek doz değerlerinde radyasyona maruz bırakılan malzemelerde oluşan kusurlar sonucunda yapısal karakteristik özelliklerin (örneğin; optik ve elektrik özellikler) farklılaştığı görülmüştür.

5x10⁸ rad(Si) yüksek doza maruz bırakılan CuInGaSe₂/CdS/ZnO ince thin-film güneş pillerinin performansında, yerdeğiştirme hasarlarına bağlı olarak çok az bir bozulma olduğu belirlenmiştir. Ayrıca yapılan bu çalışmada bozulmaların 2x10⁸ rad doz değerinden sonra başladığı belirtilmiştir. Yapılan bu çalışma, iyonizan radyasyona maruz bırakılan CIGS ince film güneş pillerinin bu radyasyon dozundan çok az miktarda etkilendiğini göstermiş olup fotovoltaik parametrelerinde çok az miktarda düşüş olduğunu belirtmişlerdir [34, 210].

Yapılan başka bir çalışmada farklı firmaların üretmiş olduğu güneş pilleri 24 Gy doz değerinde gama radyasyonuna maruz bırakılarak, ışınlama öncesinde ve sonrasında fotovoltaik parametreleri incelenmiş ve bu doz değerlerinde, güneş pillerinin verimliliklerinde farklı oranlarda düşüş olduğu belirlenmiştir [211].

Literatürde, termal buharlaştırma yöntemi kullanılarak 200 nm kalınlığında kaplanan Cd₅Se_{95-x}Zn_x ince filmler 25-100 kGy doz aralığında gama ışınlarına maruz bırakılarak yapısal ve optik özellikleri incelenmiştir. Yapılan bu çalışma neticesinde, 75 kGy doz ve aşağısına kadar maruz bırakılan filmlerde, optik özelliklerde artışlar ve yapısal gelişmeler olduğu belirlenmiştir [212].

Metal-yalıtkan-yarıiletken(MIS) yapılar 0-5 kGy aralığında gama dozuna maruz bırakılmıştır. Yapıdaki seri direncin değeri doz arttıkça azalmış, idealite faktörü yükselmiştir. Bu durumun ışınlama altında, serbest yüklerin yetersizliğinden kaynaklı olabileceğini düşündürmüş ve sonuç olarak bu çalışma gama ışınlamasının MIS yapılarının elektriksel karakteristikleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu doğrulamıştır [213].

Gama ışınımı materyalle etkileşime girdiğinde, iki süreç aynı anda, yani kusur yaratma ve kusur yok etme meydana gelir. Böylece materyalin özelliklerinde meydana gelen değişiklikler bu iki işleme bağlıdır veya öte yandan gama radyasyon ışınlama dozuna bağlı olduğu söylenebilir. Bunun nedeni, daha yüksek gamma radyasyon dozlarında yaratılan kusurların sayısı, yok edilen kusurların sayısından daha fazla olur; bu durmun tersi de, daha düşük dozlarda gama radyasyonunda geçerlidir. Böylece, materyallerin gama ışınlaması materyalin doğasına ve gama radyasyonunun ışınlama dozuna bağlı olarak yeniden kristalizasyona veya amorflaşmaya neden olabilir. Yukarıdaki tartışmadan anlaşılacağı gibi, yeniden kristalleştirme olasılığı, daha düşük gama radyasyonunda, daha fazla olmaktadır. Ancak, 75 kGy'den daha yüksek dozdaki gama radyasyonunda, yapıda amorfizasyon meydana gelmektedir [212].

Yüksek irtifa uçaklarının 1 saatlik uçuş görev süresi boyunca maruz kaldığı radyasyon dozu 5,5 µGy olarak bildirilmiştir [214]. Bu çalışma kapsamında hesaplanan, bu tip uçaklar için toplam doz 594 µGy (5,5 µGy / saat×108 saat) olarak belirlenmiştir. Yüksek rakımlı bir uçağın bir sorti yapması için gerekli olan süre ~ 36 saattir [215]. Bu değerin (36 saat) 3 katı kullanılarak kabul edilen uçuş süresi güvenlik katsayısı 108 saat (36×3 saat) olup, bu güvenlik katsayısı esas alınarak uçağın yüzeyinde soğrulan doz değerleri belirlenmiştir. Bu doktora tez çalışması kapsamında, uçuş süresince muhtemel kümülatif doz etkisi göz önünde bulundurularak, soğrulan üç doz değeri seçilmiştir. Sol-jel daldırma tekniği kullanılarak farklı daldırma sayılarında kaplanan farklı kalınlıklardaki CIGS ince filmler Co-60 radyoizopu kullanılarak farklı doz değerlerinde iyonizan radyasyona maruz bırakılmışlardır. CIGS ince filmler, 0,02, 0,03 ve 0,05 Gy olmak üzere üç farklı radyasyon dozlarında, Co-60 radyoizotopu kullanılarak, gama ışınlarına maruz bırakılmışlardır. Soğrulan gama doz değerleri denklem 4.5 ve denklem 4.6 kullanılarak hesaplanmıştır. Bir yıllık bir hizmet periyodu için 0,02 Gy (~ 34 sorti esnasında), 0,03 Gy (~ 50 sorti esnasında) ve 0,05 Gy (~ 84 sorti esnasında) olmak üzere üç farklı kümülatif doz seviyesine maruz kalan CIGS ince filmlerin yapısal, optik ve elektriksel özelliklerinde ki değişimler incelenmiştir. Ayrıca, 0,05 Gy doz soğrulan farklı kalınlıklarda büyütülen CIGS ince filmlerinin gama zayıflama katsayıları, Cs-137 ve Co-60 radyoizotopları kullanılarak farklı iki gama fotonu enerjisi (0,662 ve ~1,25 MeV) değerinde hesaplanmıştır.

6.2.3 Co-60 radyoizotopu ile ışınlanan farklı kalınlıklardaki CIGS ince filmlerin optik özellikleri

Co 60 kaynağı ile ışınlanan, sol-jel daldırma tekniği kullanılarak hazırlanan farklı kalınlıklardaki CIGS ince filmlerin farklı dozlardaki optik özellikleri 190 nm–1100 nm dalgaboylarındaki elektromanyetik dalgalar ile etkileşimlerine bağlı olarak 0,02, 0,03 ve 0,05 Gy olmak üzere üç farklı dozda değerlendirilmiştir.

Şekil 6.12'de 0,02 Gy doza maruz bırakılan farklı kalınlıklardaki CIGS ince filmlerin optik soğurma ve optik geçirgenlik özellikleri gösterilmiştir. 0,02 Gy doza maruz bırakılan filmlerde, en yüksek soğurma 11 kat kaplanan CIGS ince filmlerde görülürken en düşük soğurma 3 kat kaplanan CIGS ince filmlerde görülmüştür. Buna bağlı olarak en yüksek optik geçirgenlik 3 kat kaplanan filmlerde, en düşük optik geçirgenlik 11 kat kaplanan filmlerde görülmüştür.



Şekil 6.12 : 0,02 Gy doz ışınlanan, farklı kat sayısındaki CIGS ince filmlerin optik geçirgenlik ve optik soğurma değişimi.

Sekil 6.13'de Co 60 kaynağı ile 0,03 Gy doz değerinde ışınlanan farklı kalınlıklardaki CIGS ince filmlerin optik geçirgenlik ve soğurma özellikleri görülmektedir. 0,03 Gy doz değerinde optik soğurma en yüksek değerden en düşük değere doğru, 11 kat, 9 kat,

7 kat, 5 kat ve 3 kat olmak üzere sıralanmaktadır. 0,03 Gy doz değerinde de, 0,02 Gy doz değerinde olduğu gibi kalınlık arttıkça optik geçirgenlik değeri azalırken optik soğurma değeri yükselmeketedir.



Şekil 6.13 : 0,03 Gy doz ışınlanan, farklı kat sayısındaki CIGS ince filmlerin optik geçirgenlik ve optik soğurma degişimi.

Sekil 6.14'de Co 60 kaynağı ile 0,05 Gy doz ışınlanan farklı kalınlıklardaki CIGS ince filmlerin optik geçirgenlik ve soğurma özellikleri görülmektedir. 0,05 Gy doz değerinde optik soğurma en yüksek değerden en düşük değere doğru 11 kat, 9 kat, 7 kat, 5 kat ve 3 kat kaplanan CIGS ince filmler olmak üzere sıralanmaktadır. 0,05 Gy doz değerine maruz bırakılan 11 kat CIGS ince filmlerde en yüksek soğurma, en düşük optik geçirgenlik görülmektedir.

Şekil 6.15'de tüm doz değerelerinde en düşük optik geçirgenlik ve en yüksek optik soğurma değerlerini veren 11 kat kaplanarak hazırlanan CIGS ince filmlerin artan doz değerine bağlı optik geçirgenlik ve optik soğurma grafiği verilmiştir. Artan doz değerine bağlı olarak 11 kat kaplanan CIGS ince filmlerde ve tüm diğer kalınlıklardaki filmlerde Co-60 radyoizotopu ile ışınlamanın, filmlerin optik özelliklerini kısmen de olsa geliştirdiğini, artan optik soğurma ve azalan optik geçirgenlik değerleri baz alınarak belirlemek mümkün olmuştur.



Şekil 6.14 : 0,05 Gy doz ışınlanan, farklı kat sayısındaki CIGS ince filmlerin optik geçirgenlik ve optik soğurma değişimi.



Şekil 6.15 : Farklı doz değerlerinde Co-60 radyoizotopu ile ışınlanan 11 kat kaplanan CIGS ince filmlerin optik geçirgenlik ve optik soğurma değişimi.

11 kat kaplanan CIGS ince filmlerin ışınlama öncesinde ve sonrasında, dalga boyuna bağlı absorbsiyon katsayıları hesaplanmıştır. Çizilen absorbsiyon spektrumları kullanılarak, 11 kat kaplanan CIGS ince filmlerin yasak enerji bant aralığı (Eg), 11 kat (ışınlanmamış) 1,70 eV, 11 kat (0,03 Gy) icin 1,56 eV ve 11 kat (0,05 Gy) icin 1,42 eV olarak hesaplanmıştır. 11 kat kaplanan CIGS ince filmlerin ışınlama oncesindeki ve sonrasındaki absorbsiyon spektrumları Şekil 6.16'da verilmiştir.



Şekil 6.16 : 11 kat kaplanan CIGS ince filmlerin ışınlama öncesinde ve sonrasındaki absorbsiyon spektrumları.

Şekil 6.17'de 0,05 Gy Co-60 radyoizotopuna maruz bırakılmış 11 kat kaplanmış CIGS ince filmine ait ışınlama öncesinde ve sonrasındaki fotolümünesan grafiği verilmiştir. Şekil 6.18'de gösterilen PL emisyon spektrumu, 600 nm ile 850 nm arasında değişen geniş bir bantı kapsamakta ve ışınlanmamış ve ışınlanmış numuneler için ~ 700 nm'de keskin pikler görülmektedir. Fakat 700 nm dalgaboyunda ve 825 nm dalga boyunda görülen pik şiddetlerinin Co-60 radyoizotopu ile 0,05 Gy doza maruz bırakılması sonucunda artış gösterdiği belirlenmiştir. CIGS ince filmlere uygulanan radyasyon dozu sonrasında PL şiddetindeki değişim sonucu, yapı içerisindeki Cu iyonlarının elektronik konfigürasyonlarındaki değişikliğe bağlı olarak yayınlanan fotonların artışı ile açıklanabilmektedir. Işınlamadan sonra, 700 nm dalgaboyunda elde edilen belirgin

pik değerlerinde 1.76 eV'den (703 nm) 1.78 eV'a (692 nm) doğru eser miktarda maviye doğru kayma olduğu net bir şekilde görülmüştür. CIGS ince filmlerin yasak enerji bant aralığı soğurma spektrumlarından hesaplanabildiği gibi PL spektrumlarından da hesaplanabilmektedir. Ancak PL spektrumlarından hesaplanan Eg'nin değeri, CIGS'de gözlenen Stokes kayması nedeniyle absorpsiyon spektrumundan biraz farklı olabilmektedir [106]. Bu çalışmada 11 kat kaplanan CIGS ince filmlerin soğurma spektrumları esas alınarak hesaplanan yasak enerji bant değerelerinden farklı olarak ışınlanmayan numune (1,7 eV) için 0,06 eV, ışınlanan numune için (1,42 eV) 0,34 eV fark belirlenmiş bu durum CIGS ince filmlerde görülen Stokes kayması ile açıklanmıştır [216].



Şekil 6.17 : 11 kat kaplananCIGS ince filmlerin Co-60 radyoizotopu ile ışınlanma öncesi ve sonrası fotolüminesans özelliklerindeki değişim.

6.2.4 Co-60 radyoizopu ile ışınlanan 11 kat kaplanan CIGS ince filmlerin yapısal özellikleri

Farklı kalınlıklarda kaplanan CIGS ince filmlerin yapısal, optik ve elektriksel özellikleri ışınlama öncesinde ve sonrasında incelendiğinde, 11 kat kaplanan CIGS ince filmlerin en iyi gelişmeyi gösterdiği belirlenmiştir. Şekil 6.18'de 11 kat kaplanan CIGS ince filmlerin 0,05 Gy'lik doza maruz bırakılmadan önceki ve sonraki X-ışınları kırınım desenleri gösterilmiştir.

Dalga boyu 1.543 A^o olan X-ısını difraktometresi kullanılarak 11 kat olacak şekilde (~300 nm) CIGS çözeltisiyle kaplanan filmlerin ışınlama öncesi ve ışınlama sonrası, yapısal özellikleri incelenmistir. CIGS'e ait karakteristik pikler JCPDS 23-209 kartından yararlanılarak bulunmustur. Filmlerin X-ısını kırınım desenleri Şekil 6.18'de görüldüğü gibi ışınlanan ve ışınlanmayan 11 katlı CIGS ince filmlerin her ikisi de (004), (200), (008), ve (400) düzlemlerinde pikler vermiştir. Bu değerler kalkoprit yapıya sahip CIGS'nin karakteristik piklerini göstermektedir [106]. 11 katlı CIGS ince filmler ışınlama sonrasında kristalitenin artmasına bağlı olarak daha şiddetli pik değerelerine ulaşmıştır.



Şekil 6.18 : 11 kat kaplanan CIGS ince filmlerin ışınlama öncesinde ve sonrasındaki XRD özellikleri.

CIGS ince filmlerin ışınlama sonrasında yapısal özelliklerindeki gelişme, SEM görüntüleriyle de desteklenmektedir [38]. Şekil 6.19, 11 katlı ışınlanmamış CIGS ince

filmin, Şekil 6.20 11 katlı ışınlanmış (0,05 Gy) CIGS ince filmin SEM görüntüsünü vermektedir.



Şekil 6.19 : 11 katlı CIGS ince filmlerin ışınlama öncesi SEM görüntüsü.



Şekil 6.20 : 11 katlı CIGS ince filmlerin ışınlama sonrası SEM görüntüsü.

Bu çalışmada hem elektriksel hem de optik özellikleri açısından en iyi sonuçları elde ettiğimiz 11 katlı CIGS ince filmlerin SEM görüntüleri incelenmiştir. 11 katlı CIGS ince filmlerde ışınlama sonrasında yüzeyde çekirdeklenmenin homojen bir dağılım gösterdiği ve tanecik sayısının arttığı belirlenmiştir. Işınlama sonucunda bakır (Cu) ve indium (In) atomlarının iyonizasyonunda gelişme olması ile birlikte yapı içerisinde çekirdeklenme de artış belirlenmiş ve bu durum Çizelge 6.2'deki EDS verileri ile desteklenmiştir.

Element ler	Işınlanmamış (W%)	Işınlanmış (W%)	Bileşikler	Işınlanmamış (W%)	Işınlanmış (W%)
Cu	3.31	6.80	Cu ₂ O	4.00	7.66
In	3.90	9.58	In ₂ O ₃	4.39	11.59

Çizelge 6.2 : CIGS ince filmlerin EDS analizi.

Filmlerin X-ışını kırınım desenlerinde (004; 200) ve (008; 400) düzlemlerinin ışınlama sonrasında yüksek pik değerlerine ulaştığı görülmüştür. Bu pik değerlerinin Cu ve In alt örgü elementlerini içerdiği ve ışınlama sonrasında yapıdaki kristalleşmenin, Cu ve In elementlerindeki iyonizasyonu sonucunda arttığı belirlenmiştir [23].

Şekil 6.21'de 11 kat kaplanarak hazırlanan CIGS ince filmlerin Co-60 radyoizotopu ile ışınlanması (0,05 Gy) öncesindeki (Şekil 6.21 (a)) ve sonrasındaki (Şekil 6.21 (b))) FTIR özellikleri gösterilmiştir. 11 kat kaplanarak hazırlanan CIGS ince filmlerde ışınlama öncesinde 758,55 cm⁻¹, 900,21 cm⁻¹, 1448,04 cm⁻¹, 1643,36 cm⁻¹, 1998,08 cm⁻¹, 2114,51 cm⁻¹, 2328,02 cm⁻¹ ve 3372,08 cm⁻¹ piklerinde sırasıyla =C-H, =C-H, - C-H, C=C, -C=C- C=N ve N-H bağlarının oluştuğu görülmüştür [203].


Şekil 6.21 : 11 kat kaplanan CIGS ince filmlerin Co-60 radyoizotopuna maruz bırakılma işlemi (a) önce ve (b) sonra FTIR özellikleri.

Bu pik değerlerinin 11 kat kaplanan CIGS ince filmlerin yüzeyinden, çözücü olarak kullanılan etanol bağlarının adsorpsiyonunundan kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Co-60 radyoizotopuna maruz bırakılan (0,05 Gy) 11 kat kaplanarak hazırlanan CIGS ince filmlerde ışınlama sonrasında 1645,93 cm⁻¹, 1990,901 cm⁻¹, 2114,56 cm⁻¹, 2328,41 cm⁻¹ ve 2663,18 cm⁻¹ piklerinde sırasıyla C=C, -C=C-, -C=C-, C=N ve C-H bağlarının oluştuğu görülmüştür [203, 204]. Bu pik değerlerinde oluşan bağların ethanol adsorpsiyonuna ve yapı içerisindeki kirlenmeleri işaret ettiği belirlenmiştir. Işınlama sonrasında bu kirliliklerin giderilmesi, FTIR şiddetlerindeki azalma ve bazı pik değerlerinin yok olması ile açıklanabilmektedir. Şekil 6.21 incelendiğinde, Co-60 radyoizotopuna maruz bırakılan (0,05 Gy) 11 kat kaplanarak hazırlanan CIGS ince filmlerde, =C-H (eğilme titresimi yapan), -C-H (eğilme titresimi yapan), ve N-H (gerilme titreşimi yapan) bağlarının kaydadeğer bir şekilde şiddetinin azaldığı ve yok olduğu belirlenmiştir. Söz konusu bu durum enerji bant aralığında küçülmeye, elektriksel iletkenlikte de artışa neden olmuştur [205].

6.2.5 Co-60 radyoizotopu ile ışınlanan 11 kat kaplanan CIGS ince filmlerin elektriksel özellikleri

Sol-jel daldırma tekniği ile büyütülen 11 katlı CIGS ince filmlerin ışınlama sonrasında yapısal ve optik özelliklerindeki iyileşmeler Çizelge 6.3'de verildiği gibi elektriksel özelliklerinde de gelişme sağlamıştır.

Küçük kristalli yapılar çok fazla tanecik sınırı içerdiğinden yapı içerisinde çok fazla kusurla ve bariyerle karşılaşılır ve bu durumda elektronların bir yerden başka bir yere transferi büyük kristalli yapılara göre daha zor olduğu belirlenmiştir. Elektron hareketinin bu şekilde sınırlanması malzemenin kristal tanecik boyutu ile direncinin ters orantılı olduğunu göstermekte ve elektriksel iletkenliğini azaltmaktadır [217].

Kaplama Sayısı	Film	Özdirenç (ohm.cm)	İletkenlik(ohm.cm) ⁻¹		
	Kalınlığı (cm)	Işınlanmamış	Işınlanmış	Işınlanmamış	Işınlanmış	
5	0,000015	0,135×10 ⁻¹	0,117×10-1	74,07	85,47	
7	0,000020	0,120×10 ⁻¹	0,098×10 ⁻¹	83,33	102,04	
11	0,000030	0,090×10 ⁻¹	0,060×10 ⁻¹	111,11	166,66	

Çizelge 6.3 : Gama ışınlarına maruz kalan farklı kalınlıklardaki ince filmlerin elektriksel özellikleri.

CIGS ince filmlerin tanecik yapısındaki gelişme, malzemenin optik yansıtıcılığını azaltmaktadır. CIGS ince filmlerin optik geçirgenliği ve yansıtıcılığı, ışınlama ile beraber yüzey pürüzlülüğünün artışına bağlı olarak azalmaktadır ve bu durum ince filmlerin elektriksel özelliklerini belirgin bir şekilde etkilemektedir (Şekil 6.22). Farklı tabakalarda hazırlanan CIGS ince filmlerin farklı tavlama sürelerine maruz kalmaları ve ışınlama ile bir miktar gelişen optik ve yapısal özellikleri ve radyasyon kaynaklı oluşan ısının da etkisiyle bu filmlerin elektriksel özelliklerini bir miktar geliştirmiştir.



Şekil 6.22 : CIGS ince filmlerin ışınlama öncesinde ve sonrasında kalınlığa bağlı özdirençleri.

6.2.6 Co-60 radyoizotopu ile ışınlanan farklı kalınlıklarda kaplanan CIGS ince filmlerin deneysel olarak hesaplanan lineer zayıflatma katsayılarının tayini ve karşılaştırılması

Farklı tabaka sayılarında kaplanan CIGS ince filmlerin, Co-60 ve Cs-137 gama radyoizotopları karşısındaki, gama ışını zayıflatma davranışları incelenmiştir. CIGS ince filmlerin, 0,05 Gy'lik dozdaki gama ışınlarına maruz bırakılmadan önce ve sonraki, kalınlığa bağlı, bağıl sayım değerlerindeki değişimler, gama transmisyon tekniği kullanılarak elde edilmiştir.

Piknometre yöntemi kullanılarak hesaplanan farklı kat sayısında hazırlanan ışınlanmamış ve ışınlanmış CIGS ince filmlerin yoğunluk değerleri Çizelge 6.4'de ve Çizelge 6.5'de verilmiştir. Ayrıca gama ışınlamasına maruz bırakılan ince filmlerin hesaplanan yoğunluk değerlerinde bir miktar artış olduğu tespit edilmiştir. Radyasyona maruz kalan çeşitli ince filmler incelendiğinde, ışınlama ile film yoğunluğunun bir miktar artığı tespit edilmiştir [218, 219]. Bu tez çalışmasında, yapısal özelliklerdeki gelişimde, tavlama süresinin etkisi belirgin bir şekilde görülmüştür. Tavlama süresinin artışı, film yoğunluğunun bir miktar artışını sağlamış ve kristalit yapının gelişimine katkıda bulunmuştur [220, 221]. Tavlama işleminin

etkisi ile oluşan söz konusu bu yapısal değişim, gama sayım sonuçlarını da bir miktar etkilemektedir.

Bu doktora tezinde, deneysel olarak gama radyasyonu karşısındaki davranışları incelenen, sol-jel daldırma tekniği kullanılarak farklı kat sayısında hazırlanan CIGS ince filmler için, alınan bağıl sayımlarda teorik olarak inceleme yapılması yoluna gidilmiştir. Malzemelerin değişik fazlarındaki yoğunluk değerlerinin farklı olması lineer zayıflatma katsayısının (μ), malzeme için ayırt edici bir özellik olmasını engellemektedir. Denklem 6.1'de de gösterildiği üzere, lineer zayıflatma katsayısının, malzeme yoğunluğuna (ρ) oranından hesaplanan kütle zayıflatma katsayısı(μ m) numunelerin birbiriyle karşılaştırılabilmesine olanak sağlamaktadır.

$$\mu_{\rm m} = \frac{\mu}{\rho} \tag{6.1}$$

Bu bağlamda, çalışılan malzemelerin Cs-137 ve Co-60 gama radyasyonuna ilişkin teorik kütle zayıflatma katsayısının hesaplanmasında uluslararası literatürde güvenilirliği kabul edilen XCOM bilgisayar programından faydalanılmış ve deneysel olarak hesaplanan bağıl sayım değerleri ile teorik olarak hesaplanan bağıl sayım değerleri ile teorik olarak hesaplanan bağıl sayım değerleri karşılaştırılmış ve bağıl yüzde hata hesabı denklem 6.2 kullanılarak yapılmıştır.

Bağıl %Hata =
$$\frac{|X_{\rm T} - X_{\rm D}|}{X_{\rm D}} \times 100$$
 (6.2)

Burada teorik veriyi X_T , deneysel veriyi X_D ifade etmektedir. Teorik bağıl sayım değerleri denklem 6.3 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$e^{-(\mu_T \times X)} = I/I_0 \tag{6.3}$$

Burada (μ_T) teorik lineer zayıflatma katsayısını, X numunenin deneysel olarak belirlenen kalınlığını ifade etmektedir. Farklı kalınlıklarda hazırlanan CIGS ince filmlerin Co-60 ve Cs-137 gama radyoizotopları karşısındaki,teorik kütle zayıflatma katsayıları (μ_m), XCOM bilgisayar programı kullanılarak belirlenmiş, Çizelge 6.4 ve Çizelge 6.5'de gösterilmiştir [222].

Co-60 ve Cs-137 radyoizotoplarına maruz bırakılan, ışınlanmamış ve ışınlanmış (0,05 Gy) farklı kat sayısında hazırlanan CIGS ince filmlerin deneysel olarak belirlenen sayım sayıları ve deneysel bağıl sayım değerleri ((I/I₀)_D) ile XCOM programından faydalanılarak elde edilen kütle zayıflatma katsayısından (μ _m) yola çıkarak hesaplanan teorik bağıl sayım sayıları ((I/I₀)_T) arasındaki % bağıl hata analizi Çizelge 6.4 ve

Çizelge 6.5'de verilmektedir [38]. Yapılan bu çalışma neticesinde, Co-60 ve Cs-137 radyoizotopları kullanılarak ulaşılan, deneysel olarak hesaplanan bağıl sayım değerleri ile teorik olarak hesaplanan bağıl sayım değerleri, ince filmlerdeki yoğunluk farkı göz önünde bulundurularak kısmen farklılık göstererek %1 ile %5 değerleri arasında % bağıl hata hesaplanmıştır.



	Co-60 Radyoizotopu (~1,25 MeV)											
							Işınlama	Öncesinde				
Kalınlık							Ortalama	Ortalama			%bağıl hata	
(cm)	ρ	1.sayım 11752	2.sayım 11494	3.sayım 11673	4.sayım 12020	5.sayım 11258	Sayım	Standart Sapma	(I/I ₀)d	(I / I ₀) _T	(I / I ₀)	μա
0,1	2,5797	(±634) 11752	(±635) 11495	(±635) 11672	(±630) 10876	(±639) 10013	11639,4	634,6	0,976246792	0,98518724	0,915797959	0,05785
0,100015	4,0492	(±635) 10539	(±642) 11200	(±638) 10652	(±651) 11717	(±667) 11540	11161,4	646,6	0,936154866	0,976986055	4,361584951	0,0575
0,10002	4,174	(±665) 11146	(±637) 11010	(±637) 11003	(±645) 11150	(±658) 10955	11129,6	648,4	0,933487662	0,976280535	4,584192701	0,0575
0,10003	4,7238	(±650)	(±639)	(±640)	(±630)	(±666)	11052	645	0,926979015	0,973195786	4,9857408	0,0575
							Işınlama	Sonrasında				
Kalınlık							Ortalama	Ortalama			%bağıl hata	
(cm)	ρ	1.sayım 11258	2.sayım 12264	3.sayım 11159	4.sayım 11415	5.sayım 11556	Sayım	Standart Sapma	(I/I ₀)d	(I / I ₀) _T	(I/I ₀) _T	μm
0,1	2,6581	(±610) 11180	(±606) 10980	(±592) 11321	(±595) 11330	(±599) 10990	11530,4	600,4	0,967136938	0,984740516	1,820174275	0,05785
0,100015	4,4876	(±640) 10548	(±647) 11190	(±648) 11496	(±650) 11160	(±645) 10996	11159,6	646	0,936035295	0,974522598	4,111736288	0,05750
0,10002	4,5152	(±647) 10409(±6	(±644) 11095	(±637) 10653	(±636) 11598	(±638) 11083	11077,6	640,4	0,92915737	0,973246564	4,745072855	0,05750
0,10003	4,9187	54)	(±638)	(±646)	(±625)	(±638)	10967	640,2	0,919880559	0,972105433	5,67735387	0,05750

Çizelge 6.4 : Farklı kalınlıklarda büyütülen ışınlanmamış ve ışınlanmış CIGS ince filmlerin Co-60 radyoizotopu karşısındaki kalınlık-bağıl sayımlarının deneysel ve teorik sonuçları.

	Cs-137 Radyoizotopu (~0,662 MeV)											
						Işı	nlama Öncesir	nde				
Kalınlık (cm)	ρ	1.sayım	2.sayım	3.sayım	4.sayım	5.sayım	Ortalama Sayım	Ortalama Standart Sapma	(I/I ₀) _D	(I / I ₀) _T	%bağıl hata (I/I ₀)	μ _m
0,1	2,5797	3462(±95)	3483(±93)	3534(±94)	3459(±91)	3524(±94)	3492,2	93,4	0,964110209	0,979455136	1,591615388	0,08047
0,100015	4,0492	3417(±97)	3290(±96)	3435(±88)	3280(±89)	3463(±90)	3377,2	92	0,932361548	0,967983534	3,820619343	0,08035
0,10002	4,174	3368(±95)	3349(±92)	3370(±96)	3371(±96)	3352(±92)	3362,2	94,2	0,928220419	0,96701159	4,179090563	0,08035
0,10003	4,7238	3335(±90)	3323(±91)	3332(±92)	3362(±88)	3295(±96)	3329,6	91,4	0,919220363	0,962744596	4,734907331	0,08035
						Işır	ılama Sonrası	nda				
Kalınlık (cm)	ρ	1.sayım	2.sayım	3.sayım	4.sayım	5.sayım	Ortalama Sayım	Ortalama Standart Sapma	(I/I ₀) _D	(I/I 0)T	%bağıl hata (I/I₀)	μա
0,1	2,6581	3461(±91)	3495(±93)	3425(±87)	3490(±88)	3530(±91)	3480,2	90	0,960797306	0,978837407	1,877617852	0,08047
0,100015	4,4876	3284(±95)	3406(±93)	3333(±94)	3445(±93)	3234(±96)	3340,2	94,2	0,922146762	0,964579258	4,601490591	0,08035
0,10002	4,5152	3278(±94)	3372(±96)	3350(±95)	3376(±99)	3287(±93)	3332,6	95,4	0,920048589	0,962814792	4,648254839	0,08035
0,10003	4,9187	3375(±93)	3270(±94)	3300(±89)	3318(±88)	3312(±87)	3314,8	90,2	0,915134449	0,961237645	5,037860464	0,08035

Çizelge 6.5 : Farklı kalınlıklarda büyütülen ışınlanmamış ve ışınlanmış CIGS ince filmlerin Cs-137 radyoizotopu karşısındaki kalınlık-bağıl sayımlarının deneysel ve teorik sonuçları.

CIGS ince filmlerin gama zayıflatma katsayısı tayinini yapabilmek için gama transmisyon tekniği kullanılmıştır. Altlık olarak kullanılan soda kireç silikat cam malzemenin kalınlığı (0,1 cm) da hesaba katılarak lineer zayıflatma katsayısı (μ), hesabı yapılmıştır. Bu çalışmada, lineer zayıflatma katsayısındaki değişim filmlerin kalınlığı değiştirilerek ışınlama öncesi ve sonrası olacak şekilde analiz edilmiştir. Işınlanan ve ışınlanmayan CIGS ince filmlerin gama transmisyon özellikleri Çizelge 6.4 ve 6.5'de Co-60 ve Cs-137 gama radyoizotop kaynakları kullanılarak belirlenmiştir. Çizelge 6.4 ve 6.5'deki gama transmisyon tekniği sonucunda elde edilen deneysel veriler kullanılarak, farklı kalınlıklarda büyütülen CIGS ince filmlerin, ışınlamadan önce ve sonraki bağıl şiddet değişim grafiği Şekil 6.23'de gösterilmiştir.



Şekil 6.23 : Farklı kalınlıklarda büyütülen ışınlanan ve ışınlanmayan CIGS ince filmlerin Co-60 ve Cs-137 radyoizotopları karşısındaki bağıl şiddet değişimleri.

CIGS ince filmlerin Co-60 ve Cs-137 radyoizotopları karşısındaki lineer zayıflatma katsayıları (μ), denklem 4.6 kullanılarak hesaplanmıştır. Yapılan hesaplamalar doğrultusunda CIGS ince filmlerin ışınlama öncesi ve sonrasındaki μ değerleri Çizelge 6.6 ve Şekil 6.24'de verilmiştir.

Kat Savia	$V_{alumlul} (+ 5 \times 10^{-7})$ am	Co-60 (~1.25 MeV) için µ (cm ⁻¹)		Cs-137 (0.662 MeV) için	μ (cm ⁻¹)
Kat Sayisi	Kalinlik $(\pm 5 \times 10^{-7})$ cm	Işınlanmamış	Işınlanmış	Işınlanmamış	Işınlanmış
5	0,100015	0,6597	0,6609	0,7002	0,8103
7	0,100020	0,6881	0,7346	0,7446	0,8332
11	0,100030	0,7580	0,8349	0,8422	0,8863

Çizelge 6.6 : Co-60 radyoizotopu ile ışınlanma işlemi öncesi ve sonrasında Co-60 ve Cs-137 radyoizotopları karşısında, farklı kalınlıklardaki CIGS ince filmlerin lineer zayıflatma katsayıları.



Şekil 6.24 : Farklı kalınlıklardaki ışınlanmış ve ışınlanmamış CIGS ince filmlerin Co-60 ve Cs-137 radyoizotopları karşısındaki lineer zayıflatma katsayıları.

CIGS ince filmlerin kalınlıkla değişen bağıl şiddet grafiği incelendiğinde, kullanılan farklı gama kaynaklarından yayınlanan foton enerjisindeki artışın, CIGS ince filmlerin lineer zayıflama katsayısının belirlenmesinde önem taşıdığı tespit edilmiştir. Farklı kalınlıklarda büyütülen ışınlanmamış ve ışınlanmış CIGS ince filmlerin, μ değerleri, Co-60 (~ 1,25 MeV) ve Cs-137 (0,662 MeV) radyoizotopları kullanılarak belirlenmiştir. Çizelge 6.6 ve Şekil 6.25'de görüldüğü üzere μ değeri radyoizotopun enerjisi yükseldikçe azalmaktadır. Işınlanan ve ışınlanmayan numunelerde en yüksek μ değeri, kristalit özellikleri daha fazla gelişmiş 11 kat kaplı CIGS ince filmleride belirlenirken en düşük μ değeri de 5 kat kaplanan CIGS ince filmler için hesaplanmıştır [38]. Farklı kat sayısında hazırlanan CIGS ince filmlerin, tavlama sürelerindeki artıştan kaynaklanan, kristalit özelliklerdeki değişim ve film yoğunluğunda bir miktar artış nedeniyle, μ değeri de bir miktar değişmiştir.

Yapılan bu çalışmada farklı katlarda oluşturulan CIGS ince filmlerin, farklı tavlama sürelerine maruz bırakılması neticesinde, lineer zayıflatma katsayılarında da farklılıklar görülmüştür. Bu nedenle, tabaka (layer) sayısındaki artışa bağlı, kalınlık değerlerindeki değişim, bu konudaki ilgili tablolarda yanyana birlikte belirtilmiştir. Tavlama süresinin, yapının kristalit ve optik özelliklerinde değişime neden olduğu, bulgular kısmında bölüm 5.1'de detaylı olarak gösterilmiş, ayrıca, farklı katlarda(layer) hazırlanan CIGS ince filmlerin değerlendirilmesinden elde edilen optik ve yapısal gelişmeler de bulgular kısmında bölüm 5.3 de detaylı olarak belirtilmiştir.

Nanoparçacıklar içeren yapıların fiziksel açıdan farklı üstün özellikler göstermesi, onların boyutlarının ve içyapılarının farklılık göstermesi sonucu ortaya çıkmaktadır [223]. Bilim insanları yapısal, biyokimyasal, fiziksel ve davranışsal farklı özellikler sergileyen nanomalzemelerin ortaya koyduğu etkileri halen tam olarak tespit edebilmiş değildir [224]. Malzemelerin sahip olduğu pek çok özellik nano ölçek mertebesinde değişmektedir. Bunun nedeni, nanometre mertebesinde yapının özelliklerinin kuantum mekaniği ile kontrol edilmesi olarak açıklanabilmektedir [225]. Maddenin boyutu nanometre mertebesine kadar küçüldükçe bunların mekanik, elektrik, ısıl, optik ve kimyasal özellikleri büyük hacimli aynı maddeye göre farklı özellik ve davranışlar gösterebilmektedir. Büyük boyuttaki maddeden, çok daha üstün niteliğe sahip olmaları, nanoyapıların özgün ve daha gelişmiş bir şekilde oluşumuna imkan verebilmektedir [226]. Bu tez çalışması kapsamında, nanometre mertebelerindeki kalınlıklarda çalışıldığı ve bu tabakaların farklı tavlama sürelerine (her bir tabakaya 10

dakikalık tavlama işlemi uygulandığından) maruz kalmaları nedeniyle, yapıda oluşan farklılıklar, farklı zayıflatma katsayılarının elde edilmesine neden olabilmektedir. Dolayısıyla, nanometre mertebesinde kalınlıklardaki CIGS ince filmlerin, teorik hesaplanan zayıflatma katsayısı ile deneysel hesaplanan zayıflatma katsayısı arasında bir miktar farklılık oluşması söz konusudur. Bu nedenle, bu tez çalışması kapsamında, değerlendirmelerin Şekil 6.24'de belirtilen, deneysel lineer zayıflatma katsayıları üzerinden yapılmasının daha uygun olduğu düşünülmüştür.





7. CIGS İNCE FİLM GÜNEŞ PİLİNİN OLUŞTURULMASI

7.1 Farklı Selenyum Kaynakları Kullanılarak Sol-Jel Daldırma Yöntemi ile Hazırlanan CIGS İnce Filmlerin Karakteristik Özellikleri

Sol-jel daldırma tekniği kullanılarak hazırlanan CIGS ince filmler CIGS güneş pilinde p-tipi soğurucu tabaka olarak kullanılmaktadır. CIGS güneş pili oluşturulurken, soğurucu tabaka olarak oluşturulan CIGS ince filmlerdeki optik soğurma etkisini artırmak amacıyla, CIGS çözeltisini oluştururken, yapılan ön çalışmalarda, selenyum kaynağı olarak SeO₂ kullanılarak CIGS ince filmlerin başlıca üretim parametreleri belirlenmiştir. SeO₂ kullanılarak hazırlanan CIGS ince filmler, hafif, optik açıdan yarıgeçirgen güneş pillerinin gelişimine imkan verebilecek niteliktedir. Ancak ilerleyen çalışmalarda, CIGS ince filmler, selenyum kaynağı olarak SeO₂ yerine, toz selenium (Se) elementi, TOP çözücüsü içerisinde çözdürülerek, CIG çözeltisine at.%50 Se oranında eklenerek hazırlanmıştır. Hazırlanan bu CIGS çözeltisinden elde edilen CIGS ince filmlerin kalınlığının 3 kat kaplama için ~1000 nm (~1µm) değerine yakın olduğu belirlenmiştir. Farklı Se kaynakları (SeO₂ ve toz Se) kullanılarak hazırlanan CIGS ince filmlerin optik özellikleri Şekil 7.1, Şekil 7.2 ve Şekil 7.3'de verilmiştir.



Şekil 7.1 : SeO₂ kullanılarak hazırlanan CIGS ince filmlerin optik geçirgenliği.



Şekil 7.2 : Toz Se kullanılarak ve 1 kat kaplanarak büyütülen CIGS ince filmlerin geçirgenlik özellikleri.



Şekil 7.3 : Toz Se kullanılarak ve 3 kat kaplanarak büyütülen CIGS ince filmlerin geçirgenlik özellikleri.

Yapılan çalışmalar sonucunda CIGS çözeltisi hazırlanırken selenyum kaynağı olarak SeO₂ yerine toz Se kullanımının optik geçirgenliği azalttığı ve buna bağlı olarak da optik soğurmanın maksimum seviyeye yükseldiği belirlenmiştir. Fakat CIGS çözeltisi hazırlanırken toz Se kullanımı, hazırlanan CIGS ince filmlerinin kalınlığını artırmakta ve istenilen ultra ince şeffaf CIGS ince filmlerin oluşumunu zorlaştırmaktadır. Tez çalışmamızın, bu kısmında güneş pillerinde ticari anlamda iyi bir verim elde etmek amacı ile SeO₂ yerine toz Se kullanılması tercih edilmiştir. Şekil 7.4'de toz Se kullanılarak hazırlanan CIGS ince filmine ait, soğurma spektroskopisinden faydalanılarak hesaplanan yasak enerji bant aralığı verilmiştir. 3 kat CIGS çözeltisi ile kaplanan CIGS ince filmine ait yasak enerji bant aralığı 1,5 eV olarak hesaplanmıştır. Bu değer tüm görünür bölgenin soğrulabildiği dalgaboyu aralığına karşılık gelmektedir.



Şekil 7.4 : Toz Se kullanılarak hazırlanan CIGS ince filmine ait yasak enerji bant aralığı.

Şekil 7.5'de toz Se kullanılarak hazırlanan CIGS ince filmlerin AFM görüntüsü verilmiştir.



Şekil 7.5 : Toz Se kullanılarak hazırlanan CIGS ince filmine ait AFM görüntüsü.

AFM görüntülerinin analizi sonucunda, toz Se kullanılarak hazarlanan CIGS ince filmlerin, altlık üzerine homojen bir şekilde dağıldığı ve iyi bir şekilde tutunduğu ayrıca yapı içerisinde boşlukların az olduğu belirlenmiştir.

7.2 Kimyasal Banyo Yığma Yöntemiyle Büyütülen CdS İnce Filmlerin Karakteristik Özellikleri

N-tipi hekzagonal CdS ince filmleri, ince film güneş pillerinde birçok p-tipli soğurucu tabaka üzerine (Cu₂S, CdTe, InP ve CuInGaSe₂ gibi) tampon katmanı olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. CIGS ince film güneş pillerinde, kimyasal banyo yığma yöntemiyle hazırlanan CdS ince filmler ile çok yüksek verimlilikte ince film güneş pilleri rapor edilmiştir (% 20,3 and %15,8) [227].

Kimyasal banyo yığma yöntemi ile hazırlanan CdS ince filmlerin XRD desenleri Şekil 7.6'da gösterilmiştir. Kimyasal püskürtme ile büyütülen hekzagonal CdS filmlerin birden çok düzlemde yönelme gösterdiği fakat en şiddetli yönelmeyi (100) ve (002) düzlemlerinde gösterdiği [228] ve (100) düzlemler arası mesafenin d=4,925 Å, (002) düzlemler arası mesafenin d=3,300 Å olduğu bulunmuştur.



Şekil 7.6 : CBD yöntemi ile hazırlanmış CdS ince filmlerin XRD desenleri.

Debye Sherer formülü kullanılarak, (100) düzlemi için kristal boyutu D=9,363 nm ve Williamson ve Hall metodu kullanılarak örgü gerinimi 0,0506, (002) düzlemi için D=2,93 nm, örgü gerinimi ε = 0,1080 olarak hesaplanmıştır.

Temiz cam üzerinde büyütülen CdS filmlerin optik geçirgenlik spektrumları λ =300-1100 nm aralığında ölçülmüştür (Şekil 7.7). Şekil 7.8'de de hesaplanan yasak enerji bant aralığı gösterilmiştir.



Şekil 7.7 : Kimyasal banyo yığma yöntemi ile elde edilen CdS filmlerin optik geçirgenlik spektrumu.



Şekil 7.8 : Kimyasal banyo yığma yöntemi ile elde edilen CdS filmin absorpsiyon spektrumu.

300°C sıcaklıkta yaklaşık olarak bir saat tavlanan CdS ince filmine ait yasak enerji bant aralığı optik soğurma spektrumundan faydalanılarak Eg=2,3 eV olarak hesaplanmıştır (Şekil 7.8).

Kimyasal banyo yığma yöntemi kullanılarak hazırlanan CdS ince filmlerin AFM görüntüleri Şekil 7.9'da gösterilmiştir. CBD yöntemi ile hazırlanan bu filmlerin cam altlık üzerinde pürüzsüz ve homojen bir şekilde büyüdüğü AFM görüntüleri incelenerek belirlenmiş ayrıca tane boyutlarının da çok küçük olduğu görülmüştür.



Şekil 7.9 : CBD yöntemi ile hazırlanan CdS ince filmlerin AFM görüntüleri.

7.3 Sol-Jel Daldırma Yöntemiyle Büyütülen ZnO:Al İnce Filmlerin Karakteristik Özellikleri

Önceden hazırlanmış olan ZnO:Al çözeltisi, temizlenmiş olan cam taşıyıcılar üzerine sol-jel daldırarak kaplama tekniği kullanılarak kaplanmıştır. Bu işlem sırasında KSV Dip Coater LMX2 marka kaplama cihazı kullanılmıştır. Kaplama işlemi sırasında, taşıyıcı üzerinde homojen kalınlıkta bir film elde edebilmek amacıyla, soda-kireç silika taşıyıcı, 200 mm/dk. hızında çözeltiye daldırılmış, 20 saniye çözelti içerisinde bekletilerek yine aynı hızla çekilmiştir. Şekil 7.10'da sol-jel daldırma yöntemi ile hazırlanan ZnO:Al ince filmlerin XRD desenleri gösterilmiştir. 600°C sıcaklıkta tavlanan ZnO:Al ince filmlerin (100), (002), (101), (110) ve (103) düzlemlerinde en yüksek pik şiddetine sahip olduğu belirlenmiştir [69].



Şekil 7.10 : ZnO:Al ince film güneş piline ait XRD desenleri.

Temiz cam üzerinde büyütülen ZnO:Al filmlerin optik geçirgenlik spektrumları λ =300-1100 nm aralığında ölçülmüştür (Şekil 7.11). Bu spektrumlar yardımıyla filmlerin absorbsiyon katsayıları dalgaboyuna bağlı olarak hesaplanmış ve optik absorbsiyon spektrumları çizilmiştir. Optik absorbsiyon spektrumları kullanılarak hesaplanan yasak enerji bant aralıkları sol-jel daldıram yöntemi ile elde edilen ZnO:Al filmler için E_g=3,2 eV olarak hesaplanmıştır (Şekil 7.12).



Şekil 7.11 : Sol-jel daldırma yöntemi ile elde edilen ZnO:Al filmine ait optik geçirgenlik spektrumu.



Şekil 7.12 : Sol-jel daldırma yöntemi ile elde edilen ZnO:Al filmine ait absorpsiyon spektrumu.

7.4 Sol-Jel Daldırma Yöntemiyle Büyütülen CIGS İnce Film Güneş Pilleri

Bu çalışmada CIGS ince film güneş pilleri sol-jel daldırma tekniği kullanılarak hazırlanmıştır. Öncelikle, önceden itina ile temizlenmiş olan soda kireç cam altlıklar üzerine, Mo arka kontak Ar ortamında dc kopartma yöntemi ile 4'lik kaynak kullanılarak yapılmıştır. Mo kaplı cam altlıklar, önceden hazırlanmış CIGS çözeltisine daldırılarak p-tipi soğurucu tabaka sol-jel daldırma yöntemi kullanılarak oluşturulmuştur. P-tipi tabaka üzerine n-tipi tampon tabaka olarak, kimyasal banyo kullanılarak CdS film yığma yöntemi ince tabaka büyütülmüştür (~50 nm). Şeffaf renkli, n-tipi ZnO:Al tabaka, CdS tabaka üzerine, geçirgen tabaka olarak sol-jel daldırma tekniği kullanılarak kaplanmıştır. Sonuç olarak elektriksel ölçümlerin alınabilmesi için üst elektrot olarak, 4N-5N (Model Sayısı) alumiyum peletleri UHV sisteminde termal buharlaştırma ile oluşturulmuştur.

7.4.1 CIGS ince film güneş pillerinin yapısal ve optik özellikleri

Şekil 7.13'de soda kireç cam altlıklar üzerine Mo kaplanmadan ve selenyum kaynağı olarak SeO₂ kullanarak hazırlanan CIGS çözeltisinden hazırlanan CIGS ince film güneş piline ait XRD desenleri gösterilmiştir. Hazırlanan CIGS ince film güneş pilinde en şiddetli yönelmeyi, (204), (112), (211), (004; 200) ve (111) düzlemlerinde gösterdiği belirlenmiştir.



Şekil 7.13 : Soda kireç cam altlık üzerine SeO₂ kullanılarak hazırlanan CIGS ince film güneş pilinin XRD desenleri.

Çizelge 7.1'de, Şekil 7.13'de gösterilen CIGS ince film güneş pillerine ait pik difraksiyonları kullanılarak Debye Sherer Formülü ile hesaplanan kristal boyutu değerleri verilmiştir.

Çizelge 7.1 : SeO₂ kullanılarak hazırlanan CIGS ince film güneş piline ait XRD difraksiyonlarının kristal boyutları.

Pik Difraksiyonları	2θ (derece)	Kristal Boyutu(nm)	Örgü gerinimi
(204)	24,71°	14,29	0,0247
(112)	27,42°	15,84	0,0192
(211)	29,07°	14,432	0,0203
(004)/(200)	31,51°	15.287	0,0177
(111)	36,00°	15,552	0,0155

Şekil 7.14'de Mo kaplı soda kireç cam altlıklar üzerinde büyütülen CIGS ince film güneş piline ait XRD desenleri gösterilmiştir. Bu çalışmada CIGS çözeltisi hazırlanırken selenyum kaynağı olarak TOP çözücüsünde çözdürülmüş toz Se elementi kullanılmıştır.



Şekil 7.14 : Toz Se kullanılarak hazırlanan CIGS ince film güneş piline ait XRD desenleri.

Sol-jel daldırma tekniği kullanılarak hazırlanan CIGS ince film güneş pillerinde en şiddetli pik değerleri (204), (112), (211), (004;200), (111), (220;204) ve Mo düzlemlerinde görülmüştür. Çizelge 7.2'de Şekil 7.14'deki X-ışını kırınım desenleri kullanılarak Debye Sherer formülü ile hesaplanan kristal boyutları ve örgü gerilimleri ile ilgili bilgiler verilmiştir.

	-	-	
Pik	2θ (derece)	Kristal Boyutu	Örgü gerinimi
Difraksiyonları		(nm)	
 (204)	24,45°	17,161	0,0200
(112)	27,75°	16,188	0,0189
(211)	29,20°	28,872	0,01010
(004; 200)	31,64°	16,335	0,0166
(111)	36,20°	22,045	0.0099

Çizelge 7.2 : Toz Se kullanılarak hazırlanan CIGS ince film güneş piline ait XRD difraksiyonlarının kristal boyutları.

Şekil 7.13 ve Şekil 7.14 karşılaştırıldığında CIGS çözeltisinde selenyum kaynağı olarak toz Se elementi kullanarak CIGS ince film güneş pilinin kristalin özelliği

kısmen geliştirilmiştir. Optik ve yapısal özelliklerin iyileşmesi güneş pilinin fotovoltaik parametrelerini de olumlu yönde etkilemiştir.

Yapılan çalışmalarda, ultra ince film güneş pili oluştururken, selenyum kaynağı olarak, SeO₂ kullanımının uygun olacağı, fakat ticari anlamda yapılan klasik uygulamalarda, selenyum kaynağı olarak, toz Se elementinin kullanımının uygun olduğu belirlenmiştir.

Şekil 7.15'de cam atlık üzerine farklı daldırma sayılarında kaplanan ve Mo kaplı cam üzerinde oluşturulan, selenyum kaynağı olarak toz Se elementi kullanılarak hazırlanan CIGS ince filmlerine ve CIGS ince film güneş piline ait PL ölçümleri verilmiştir. Yapılan bu çalışma ile CIGS ince filmlerin kalınlığı arttıkça fotolüminesans özelliklerindeki azalmaya bağlı olarak yansıtıcılık özelliğinin de azaldığı belirlenmiştir. 3 kat kaplanan CIGS ince filminin 11 kat kapalanan CIGS ince filmine göre daha yüksek pik şiddetine sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca yapılan bu çalışma ile Mo kaplı cam altlık üzerine büyütülen CIGS ince film güneş pilinin en şiddetli fotolüminesans pik değerini gösterdiği belirlenmiştir.



Şekil 7.15 : CIGS ince filmine ve CIGS ince film güneş piline ait fotolüminesans özellikler.

Şekil 7.16'da CIGS ince filmine, ZnO:Al ince filmine ve CdS ince filmine ait fotolüminesans özellikleri gösterilmiştir. En yüksek fotolüminesans şiddetine CdS ince filminin sahip olduğu belirlenmiştir. Böylece, CIGS ince film güneş pillerinde kullanılan tampon tabaka CdS ve pencere tabaka ZnO:Al ince filmlerine ait PL özelliklerinin CIGS ince film güneş pilinin PL özelliklerini de geliştirdiği belirlenmiştir.





7.4.2 CIGS ince film güneş pillerinin akım-gerilim (I-V) özellikleri

Sol-jel daldırma tekniği ile selenyum kaynağı olarak toz Se kullanılarak hazırlanan CIGS ince film güneş pillerinin fotovoltaik özellikleri akım gerilim ölçümleri karanlıkta ve aydınlıkta alınarak belirlenmiştir. CIGS ince film güneş pillerinin akımgerilim karakteristiklerinden yararlanılarak güneş pili verimliliği ve idealite faktörleri de hesaplanmıştır. Şekil 7.17'de CIGS ince film güneş pilinin karanlıkta alınan akımgerilim (I-V) ölçümleri verilmiştir. CIGS ince film güneş paneli üzerinden hem ileri yön hem de ters yön gerilimlerinde akım geçtiği görülmüş ve CIGS ince film güneş pilinin karanlıkta diyot özelliği gösterdiği belirlenmiştir.



Şekil 7.18'de, Şekil 7.17'deki grafiğin ileri yön akım kısmı logaritmik skalada çizilerek gösterilmiştir. İdealite faktörü boyutsuz bir parametre olup bir diyotun ideal davranıştan ne kadar saptığını belirlemeye yarayan bir terim olduğundan, bu çalışmada üretilen CIGS ince film güneş pilinin idealite faktörü belirlenmiştir. İdealite faktörü doğru besleme altındaki Log(akım)-gerilim karakteristiği kullanılarak, n_{karanlık}= 33,78 olarak hesaplanmıştır [40].



Şekil 7.18 : İleri yön geriliminin karanlıkta Log(I)-V karakteristiği.

SLSG/Mo/CIGS/CdS/ZnO:Al/Al şeklinde üst üste kaplanarak oluşturulan CIGS ince film güneş pilleri UV (100 mW/cm²) ışığı ile aydınlatılarak akım gerilim ölçümleri tekrar alınmıştır. Şekil 7.19'da, Şekil 7.20'deki grafiğin ileri yön akım kısmı logaritmik skalada çizilerek gösterilmiştir.



Şekil 7.19 : İleri yön geriliminin aydınlıkta Log(I)-V karakteristiği.

Şekil 7.20'de CIGS ince film güneş pilinin aydınlıkta, ileri yön akımının logaritmik skalada gerilime karşı grafiğini göstermektedir. Log(I)-V grafiğinden yola çıkarak denklem 2.36 kullanarak CIGS ince film güneş pilinin aydınlıtaki idealite faktörü $n_{aydınlık}=1,5$ olarak hesaplanmıştır.

Sol-jel daldırma tekniği kullanılarak hazırlanan CIGS ince film güneş piline ait fotovoltaik terimler, Şekil 7.20'deki I-V bilgileri doğrultusunda, denklem 2.37 ve denklem 2.38 kullanılarak hesaplanmış ve Çizelge 7.3'de verilmiştir. Bu bilgiler doğrultusunda sol-jel daldırma tekniği ile hazırlanan CIGS ince film güneş pilllerinin verimliliği % 0,2 olarak hesaplanmıştır [40]

Çizelge 7.3 : Işık altındaki CIGS ince film güneş piline ait fotovoltaik özellikler.

CIGS ince film güneş pili	CIGS	V _{OC}	I _{SC}	%F	Verimlili	İdealite
	Eg (eV)	(V)	(A)	F	k (η)	Faktör
SLSG/Mo/CIGS/CdS/ ZnO:Al/Al	1,5eV	0,200	3	0,33	~ %0,2	1,5







8. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, sol-jel daldırma tekniği kullanılarak hazırlanan CIGS ince filmlerin, optimum yapısal, optik ve elektriksel özellikleri belirlendikten sonra iyonizan radyasyon karşısındaki davranışları incelenmiş ve CIGS ince film güneş pilleri oluşturulmuştur.

CIGS ince filmler p-tipi direk bant aralığına sahip soğurma katsayısı yüksek, esnek yüzeylere uygulanabilirliği kolay malzemeler oldukları için CIGS ince film güneş pillerinde soğurucu tabaka olarak kullanılmıştır. Ayrıca CIGS ince filmlerin ve CIGS ince film güneş pillerinin radyasyon karşısındaki dayanımı, bu malzemelerin uzay çalışmalarında kullanımını uygun kılmıştır. CIGS ince filmlerin bu özelliklerinden kaynaklı, bu tez çalışmasında CIGS ince filmlerin araştırılması temel alınmıştır. CIGS ince filmler literatürde, buharlaştırma yöntemi başta olmak üzere pek çok farklı yöntemle üretilebilmektedir. Fakat bu tez kapsamında, literatürde çalışılan diğer kaplama tekniklerinden ve kullanılan reçetelerden farklı olarak, özgün bir reçete oluşturularak, sol-jel daldırma tekniğini kullanarak CIGS ince filmlerin hazırlanması amaçlanmıştır. Ayrıca, hazırlanan CIGS ince filmlerin iyonizan radyasyon karşısındaki davranışları incelenerek, radyasyon karşısındaki davranışları hakkında edinilen fikirler doğrultusunda, CIGS ince film güneş pillerinin, uzay ve havacılık uygulamalarındaki kullanımı ile ilgili literatüre katkıda bulunmak amaçlanmıştır.

Yarıiletken ince filmlerin maliyet fiyatlarının yüksekliği, bu teknolojiyi ilgilendiren sistemlerin yaygın bir şekilde kullanılmasını engellemektedir. Ancak, farklı teknikler ile üretilecek CIGS ince filmler üzerine yapılacak araştırmalar ile bu maliyetin düşürülebileceği görülmüştür. Solar hücrelerde kullanılan kristal silikon yerine daha verimli (ve daha maliyet-etkin) olacağı düşünülen esnek CIGS ince filmler konusundaki çalışmalar, günümüzde ilgi çeken çalışma konuları arasında olduğundan, bu tez çalışmasında sol-jel yöntemi kullanımı tercih edilmiştir. CIGS ince filmler sol-jel daldırarak kaplama yöntemi kullanılarak yöntemle oluşturulmuş ve hazırlanan filmler, uygun şartlar altında ışınlamaya maruz bırakılmıştır.

Literatürde, CIGS soğurucu katman, yüksek vakum gerektiren termal buharlaştırma, darbeli elektron büyütme, metalorganik kimyasal buharlaştırma ile kaplama (MOCVD), molekül ışınlı molecular beam epitaksi (MBE), ve darbeli lazerle büyütme (PLD) gibi bir çok farklı yöntemle üretilebilmektedir. Fakat bu yöntemlerden bazıları yüksek vakum ve maliyet gerektirdiğinden alternatif kaplama yöntemi, arayışları başlamıştır. Bu doktora tez çalışması kapsamında, çalışmamızda, literatürden farklı olarak maliyeti az, çevre ile dost, uygulanabilirliği kolay olan sol-jel daldırarak kaplama tekniği kullanılarak CIGS ince filmlerin büyütülmesi tercih edilmiştir.

Çalışmamızın başlangıcında CIGS solüsyonu, başlangıç malzemesi olarak yüksek saflıkta Cu(NO₃)₂·3H₂O, In(NO₃)₂·3H₂O, Ga(NO₃)₃·H₂O elementlerinin etanol içerisinde çözdürülmesi ve sonrasında bu çözeltiye etil selüloz ve terpinol eklenmesi ile uygun vizkozite sağlanmıştır. Sentezlenen bu çözeltiye selenyum kaynağı olarak, ilk SeO₂ eklenmiş ve çalışmaların büyük bir kısmı bu şekilde sentezlenen CIGS ince filmlerle yapılmıştır. Çalışmalarımızın, ticari anlamda güneş pili üretimi kısmında selenyum kaynağı değiştirilerek TOP çözücüsünde çözdürülmüş toz Se elementi kullanılmıştır. SeO₂ kullanılarak hazırlanan CIGS ince filmlerin ultra ince (nanometre mertebesinde) özellikte olduğu belirlenmiştir. Selenyum kaynağı olarak toz Se kullanılarak hazırlanan CIGS ince filmlerin aynı koşullarda daha kalın filmler oluşturduğu belirlenmiştir. Çalışmalarımız esnasında ultra ince filmler oluşturulması amaçlandığından çalışmaların büyük bir kısmı Se kaynağı olarak SeO₂ kullanılarak yapılmıştır.

CIGS ince filmler büyütebilmeye uygun, CIGS solüsyonu sentezlendikten sonra en iyi yapısal optik ve elektriksel özelliklere sahip CIGS ince filmleri büyütebilmek adına bazı faktörler değiştirilerek farklı üretim parametrelerinde CIGS ince filmler üretilmiştir.

Sentezlenen CIGS solusyonu ile sol-jel daldırarak kaplama yöntemi kullanılarak, CIGS ince filmler ~200°C sıcaklıkta 15, 30, 45 ve 60 dk olmak üzere, dört farklı tavlama süresinde tavlanarak, öncelikle 5 kat 60 mm/dk. hızda daldırılarak büyütülmüştür. Yapılan yapısal ve optik analizler sonucunda, ~200°C'de 60 dk süre ile tavlanan CIGS ince filmlerin, en düşük optik geçirgenlik, en yüksek soğurma, en düşük yasak (2 eV) enerji bant aralığı ve en iyi kristalin özelliği gösterdiği belirlenmiştir.

Bu doktora tezi kapsamında yapılan çalışmaların diğer bir kısmında, farklı konsantrasyonlarda SeO₂ katkılanması ile sentezlenen CIGS solusyonundan hazırlanan CIGS ince filmlerin yapısal, optik ve elektriksel özellikleri incelenmiştir. Yapılan bu çalısma sonucunda at.%20,22 SeO₂ konsantrasyonunda hazırlanan CIGS ince filmler en ivi yapısal, optik ve elektriksel özellikleri gösterirken, at.%50 SeO₂ konsantrasyonunda sentezlenen CIGS çözeltisinden hazırlanan filmlerin en düşük soğurma katsayısına sahip olduğu belirlenmiştir. Fakat, aynı özelliklerde hazırlanan bu numuneler, nötronlara maruz bırakıldıklarında, filmlerdeki karakteristik özelliklerin ışınlamaya bağlı olarak değiştiği tespit edilmiştir. Farklı at.%SeO2 konsantrasyonlarında hazırlanan CIGS ince filmler, nötronlara maruz bırakıldıktan sonra incelendiğinde, at.%50 SeO₂ konsantrasyonunda sentezlenen CIGS solusyonundan hazırlanan CIGS ince filmlerin, en yüksek soğurma değerine, en iyi kristalin özelliğe ve en yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olduğu belirlenmiştir. Farklı at.%SeO2 konsantrasyonlarında hazırlanan CIGS ince filmler, nötronlara maruz bırakılmadan önce ve sonra optik, elektriksel ve yapısal özellikleri karşılaştırılmıştır. Elektrik iletkenliği açısından, at. %50 SeO₂ konsantrasyonunda sentezlenen CIGS ince filmlerin, en uygun at. %SeO₂ miktarında olduğu belirlenmiştir. Yapılan optik çalışmalar sonucunda, at.%50 SeO₂ konsantrasyonunda oluşturulan CIGS ince filmlerde, yasak enerji bant aralığı, nötronlara maruz bırakma işlemi öncesinde 1,74 eV iken, nötronlara maruz bırakma işlemi sonrasında, 1,55 eV değerine düşmüş olduğu nötronlarına bırakılan görülmüştür. Reaktör maruz farklı at.%SeO₂ konsantrasyonlarında sentezlenen CIGS filmlerden at.%20,22 ince SeO₂ konsantrasyonunda hazırlanan CIGS ince filmlerin elektriksel iletkenlikleri nötronlara maruz bırakma işlemi öncesinde 78,2 (ohm.cm)⁻¹ olup, nötronlara maruz bırakma islemi sonrasında, 99,5 (ohm.cm)⁻¹ değerine yükselmiştir. At.%50 SeO₂ konsantrasyonunda hazırlanan CIGS ince filmlerde hesaplanan elektriksel iletkenlik, nötronlara maruz bırakma işlemi öncesinde 29,0 (ohm.cm)⁻¹ iken nötronlara maruz bırakma işlemi sonrasında elektriksel iletkenlik değerinin daha da yükselerek 158,7 (ohm.cm)⁻¹ değerine yükselmiştir. Kalkopirit yapı içerisinde SeO₂ konsantrasyonunun, at.%20,22'den, at. %50'ye yükseltilmesi, hazırlanan CIGS solusyonundaki Cu atomlarının azalması ile sağlandığından, nötronlar ile yapılan çalışmalarda, (kalkopirit yapı içerisinde Cu atomlarından nispeten daha büyük çapa sahip) Se atomları, nötronların daha fazla saçılmasına neden olacağından, yapıda daha fazla Frenkel ve Shotky kusurları oluşabilmektedir. Bu nedenle, nötronlara maruz kalan CIGS ince film

yapısında, Se atomlarının artışı, Frenkel ve Shotky kusurlarının artışına neden olmaktadır. Bu durum, ince film yapısında enerji bant aralığının azalması ile sonuçlandığından, yapıda iletkenliğin arttığı tespit edilmiştir. Sol-jel daldırma tekniği kullanılarak at.%50 SeO₂ konsantrasyonunda sentezlenen CIGS ince filmlerin, nötronlara maruz bırakma işlemi öncesinde ve sonrasında, XRD analizleri karşılaştırıldığında, (004; 200) düzlemlerindeki yönelmenin nötronlara maruz bırakma işlemi özelliğin belirginleştiği tespit edilmiştir.

Yapılan bir diğer çalışmada, at.%50 SeO₂ konsantrasyonunda sentezlenen CIGS solüsyonundan, sol-jel daldırma tekniği kullanılarak farklı tabaka sayısında oluşturulan CIGS ince filmlerin, yapısal optik ve elektriksel özellikleri incelenmiştir. Bu çalışma neticesinde, CIGS ince filmler için uygun ince film kalınlığı (solüsyona daldırma sayısı) belirlenmiştir. CIGS ince filmler her daldırma işleminden sonra 100° C sıcaklıkta ~10 dk süre ile ara tavlama işlemine tabi tutulmuştur. Aynı koşullar altında 5 kat (~150 nm), 7 kat (~200 nm), 9 kat (~250 nm) ve 11 kat (~300 nm), at.%50 SeO₂ konsantrasyonunda 4 farklı tabaka sayısında (kalınlıkta) CIGS ince filmler oluşturulmuştur. 11 kat kaplanarak hazırlanan CIGS ince filmlerin, en yüksek kristal boyutuna (D=126,668 nm) ve pik şiddetine sahip olduğu belirlenmiştir. 11 kat kaplanan CIGS ince filmlerin, maruz kalınan tavlama süresindeki artışa da bağlı olarak, düşük yasak enerji bant aralığında, yüksek soğurma katsayısına sahip ince filmler oluğu sonucuna varılmıştır.

Bu çalışmanın devamında, sol-jel daldırma tekniği kullanılarak farklı daldırma sayılarında kaplanan, farklı kalınlıklardaki CIGS ince filmler Co-60 radyoizotopu kullanılarak farklı doz değerlerinde iyonizan radyasyona maruz bırakılmıştır. Filmler 0,02, 0,03 ve 0,05 Gy olmak üzere farklı üç doz değerine maruz bırakılarak bu radyasyon değerlerindeki yapısal optik ve elektriksel özelliklerindeki değişimler detaylı bir şekilde incelenmiştir. Yapılan analizler sonucunda soğrulan doz miktarındaki artışa bağlı olarak CIGS ince filmlerin optik özelliklerinde kısmen de olsa iyileşme olduğu görülmüştür. Fakat 11 kat kaplanan CIGS ince filmlerin tüm doz değerlerinde iyileşme gösterdiği ve artan doz miktarı ile beraber optik özelliklerindeki artışın devam ettiği belirlenmiştir. 11 kat kaplanan ve daha sonra 0,05 Gy doza maruz kalan CIGS ince filmlerin (Eg= \sim 1,4 eV), en yüksek optik soğurma değerine sahip olduğu görülmüştür.

CIGS ince filmlerin optik özellikleri iyonizan radyasyon karşısında, yapıda oluşan kusurlara bağlı olarak gelişme göstermiştir. Yapılan bu çalışma ile amaçlanan, CIGS ince filmlerin herhangi bir bozulmaya uğramadan yapısal, optik ve elektriksel olarak gelişme gösterebilecekleri uygun doz değerini belirleyebilmek, ve buna bağlı olarak uzay çalışmalarında kullanılcak filmlerin radyasyon dayanımları hakkında fikir sahibi olmaktır. Bu çalışmalar sonucunda 0,05 Gy'lik, doz değerinde gama ışınlarına maruz bırakılan CIGS ince filmlerin optik, yapısal ve elektriksel özelliklerindeki gelişmeler, ~ 0,05 Gy dozun bu tez kapsamında sol-jel daldırma tekniği ile hazırlanan CIGS ince filmleri için uygun doz değeri olarak belirlenmiştir. Ayrıca 11 kat daldırılarak sol-jel daldırma tekniği ile hazırlanan CIGS ince filmlerin ışınlama öncesinde ve sonrasında SEM görüntüleri incelendiğinde, ışınlama sonucunda, ışınlama öncesinde belli bölgelerde toplanmış taneciklerin incelerek taneciklerin incelerek daha homojenleştiği tespit edilmiştir. Ayrıca, ışınlama ile Cu ve In iyonlarının iyonizasyonunda artış olduğu EDS analizlerinde belirlenmiştir. Bu durum ince filmlerin X-ışını kırınım desenlerinde daha belirgin piklerin oluşmasını sağlamıştır.

Sol-jel daldırma tekniği kullanılarak hazırlanan farklı kaplama sayılarındaki CIGS ince filmlerin, gama ışınlarına maruz bırakılma işlemi öncesi ve sonrasındaki (0,05 Gy), Co-60 ve Cs-137 radyoizotopları karşısındaki, radyasyon zayıflatma davranışlarının incelenmesi amacıyla malzemelerin kalınlık-bağıl sayım değerleri gama transmisyon tekniği kullanılarak elde edilmiştir. Yapılan bu çalışma sonucunda CIGS ince filmlerde kaplanan kat sayısı arttıkça (kalınlık), bağıl sayımlarda bir miktar artış olduğu ve bu durumun ışınlama sonrasında bir miktar geliştiği görülmüştür. Bu tez çalışması kapsamında, nanometre mertebelerindeki kalınlıklarda çalışıldığı ve bu tabakaların farklı tavlama sürelerine (her bir tabakaya 10 dakikalık tavlama işlemi uygulandığından) maruz kalmaları nedeniyle, yapıda oluşan farklılıklar, farklı zayıflatma katsayılarının elde edilmesine neden olabilmiştir. Dolayısıyla, nanometre mertebesinde kalınlıklardaki CIGS ince filmlerin, teorik hesaplanan zayıflatma katsayısı ile deneysel hesaplanan zayıflatma katsayısı arasında bir miktar farklılık oluşması söz konusu olmuştur. Tavlama süresinin artışı, film yoğunluğunun bir miktar artışını sağlamış ve kristalit yapının gelişimine katkıda bulunmuştur. Bunun yanısıra kullanılan Co-60 ve Cs-137 gama radyoizotopları karşılaştırıldığında, CIGS ince filmlerin 0,05 Gy'lik doza maruz bırakılma işlemi öncesinde ve sonrasında, Co-60 ile yapılan çalışmalarda Cs-137 ile yapılan çalışmalara göre daha küçük zayıflatma

katsayısı değerlerine sahip olduğu bilgisine ulaşılmıştır. Sonuç olarak, 11 kat kaplanan ve Co-60 radyaizotopu ile 0,05 Gy'lik doza maruz bırakılan, daha sonra Cs-137 radyoizotopu kullanılarak gama transmisyon tekniği uygulanan CIGS ince filmlerin en düşük bağıl sayım değerine sahip olduğu belirlenmiştir. Böylece, kullanılan gama radyoizotoplarının foton enerjisinin artışı ile lineer zayıflama katsayılarının, azaldığı görülmüştür.

Sonuç olarak, yapılan tüm bu çalışmalar neticesinde, soda kireç silika cam altlıklar üzerine Mo arka kontak Ar ortamında de kopartma yöntemi ile kaplanmıştır. Mo kaplı altlıklar üzerine at.%50 Se konsantrasyonunda, 200 mm/dk. daldırma hızında CIGS ince filmler sol-jel daldırarak kaplama tekniği ile büyütülmüştür. Kalkoprit yapıda kristallesen p-tipi CIGS soğurucu tabakanın üzerine n-tipi tampon tabaka CdS ince film kimyasal banyo yığma tekniği kullanılarak kaplanmıştır. Tampon tabaka üzerine, n-tipi şeffaf iletken ZnO:Al geçirgen tabaka sol-jel daldırma yöntemi ile kaplanmıştır. Sonuç olarak hazırlanan soda kireç silika cam (SLSG)/Mo/CIGS/CdS/ZnO:Al konfigürasyonunda oluşturulan heteroeklem yapı 500°C sıcaklıkta bir saat kadar tavlandıktan sonra alumiyum üst elektrotlar, UHV sisteminde termal buharlaştırma ile oluşturulmuştur. Böylece SLSG/Mo/CIGS/CdS/ZnO:Al/Al konfigürasyonunda CIGS ince film güneş pilleri üretilmiştir. Hazırlanan CIGS ince film güneş pillerinin aydınlık ve karanlıkta alınan akım-gerilim ölçümleri değerlendirilerek, karanlıktaki idealite faktörü n=33,78 ve aydınlıkta ki idealite faktörü n=1,5 olarak hesaplanmıştır. CIGS heteroeklemine ait idealite faktörünün, UV ışığı altındaki değerinin, yapı içerisinde oluşan rekombinasyonlar nedeniyle karanlık akımdan daha düşük olduğu belirlenmiştir.

Sonuç olarak, SLSG/Mo/CIGS/CdS/ZnO:Al/Al konfigürasyonunda 0,200 V (Volt) açık devre gerilimine (V_{oc}), 3 A (Amper) kısa devre gerilimine (I_{sc}) sahip CIGS ince film güneş pilleri maliyeti az sol-jel daldırarak kaplama tekniği kullanılarak, ~%0,2 verimlilikte üretilmiştir. Ayrıca bu tez kapsamında hazırlanan CIGS ince filmlerin iyonizan radyasyona maruz bırakılması neticesinde, az da olsa gelişme göstermiş olması, bu filmlerden oluşan CIGS ince film güneş pillerinin uzay ve havacılık alanındaki uygulamalarda, kullanımının uygun olacağını göstermiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Amoco, B.P. (2000). Statistical review of world energy. June, BP Amoco, 2000.
- [2] Becquerel, E. (1839). Compt. Rend. Acad. Sci. Paris, 9, 561.
- [3] Adams, W.G., Day, R. (1876). The Action of Light on Selenium. Proceedings of the Royal Society of London, 25, (171-178), s. 113-117.
- [4] Lange, B. (1930). New photoelectric cell. Zeit. Phys, 3, s. 139.
- [5] **Grondahl, L.O.** (1933). The copper-cuprous-oxide rectifier and photoelectric cell. *Reviews of Modern Physics*, 5, (2), s. 141.
- [6] Schottky, W. (1930). Cuprous oxide photoelectric cells. Zeit. Phys, 3, pp. 913.
- [7] Chapin, D.M., Fuller, C., Pearson, G. (1954). A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power. *Journal of Applied Physics*, 25, (5), s. 676-677.
- [8] Reynolds, D., Leies, G., Antes, L., Marburger, R. (1954). Photovoltaic effect in cadmium sulfide. *Physical Review*, 96, (2), s. 533.
- [9] Jenny, D., Loferski, J., and Rappaport, P. (1956). Photovoltaic effect in gaas p-n junctions and solar energy conversion. *Physical Review*, 101, (3), s. 1208.
- [10] Jackson, P., Wuerz, R., Hariskos, D., Lotter, E., Witte, W., Powalla, M. (2016). Effects of heavy alkali elements in Cu (In, Ga) Se2 solar cells with efficiencies up to 22.6%. *Physica Status Solidi (RRL)-Rapid Research Letters, 10*, (8), s. 583-586.
- [11] Seyrling, S., Calnan, S., Bücheler, S., Hüpkes, J., Wenger, S., Brémaud, D., Zogg, H., Tiwari, A. (2009). CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ photovoltaic devices for tandem solar cell application. *Thin Solid Films*, 517, (7), s. 2411-2414.
- [12] Rampino, S., Bronzoni, M., Colace, L., Frigeri, P., Gombia, E., Maragliano, C., Mezzadri, F., Nasi, L., Seravalli, L., Pattini, F. (2015). Lowtemperature growth of single-crystal Cu(In, Ga)Se₂ films by pulsed electron deposition technique. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, *133*, s. 82-86.
- [13] Choi, I., & Lee, D. (2007). Preparation of CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ films by metalorganic chemical vapor deposition using three precursors. *Thin Solid Films*, *515*, (11), s. 4778-4782.
- [14] Islam, M., Ishizuka, S., Yamada, A., Sakurai, K., Niki, S., Sakurai, T., Akimoto, K. (2009). CIGS solar cell with MBE-grown ZnS buffer layer. Solar Energy Materials and Solar Cells, 93, (6),s. 970-972.
- [15] Jo, Y.H., Mohanty, B.C., Cho, Y.S. (2010). Crystallization and surface segregation in CuIn_{0.7}Ga_{0.3}Se₂ thin films on Cu foils grown by pulsed laser deposition. *Applied Surface Science*, 256, (22), s. 6819-6823.

- [16] Jung, S., Ahn, S., Yun, J.H., Gwak, J., Kim, D., Yoon, K. (2010). Effects of Ga contents on properties of CIGS thin films and solar cells fabricated by co-evaporation technique. *Current Applied Physics*, 10, (4), s. 990-996.
- [17] Chen, G., Yang, J., Chan, Y., Yang, L., Huang, W. (2009). Another route to fabricate single-phase chalcogenides by post-selenization of Cu–In–Ga precursors sputter deposited from a single ternary target. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93, (8), s. 1351-1355.
- [18] Liu, C.P., Chuang, C.L. (2012). Fabrication of CIGS nanoparticle-ink using ball milling technology for applied in CIGS thin films solar cell. *Powder Technology*, 229, s. 78-83.
- [19] Sebastian, P., Calixto, M., Bhattacharya, R., Noufi, R. (1999). CIS and CIGS based photovoltaic structures developed from electrodeposited precursors. *Solar Energy Materials And Solar Cells*, 59, (1), s. 125-135.
- [20] Guo, Q., Ford, G.M., Hillhouse, H.W., Agrawal, R. (2011). A generalized and robust method for efficient thin film photovoltaic devices from multinary sulfide nanocrystal inks. *Photovoltaic Specialists Conference* (*PVSC*), 37th IEEE (s. 003522-003526).
- [21] Todorov, T. K., Gunawan, O., Gokmen, T., Mitzi, D. B. (2013). Solutionprocessed Cu(In,Ga)(S,Se)₂ absorber yielding a 15.2% efficient solar cell. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 21(1), 82-87.
- [22]Park, M., Ahn, S., Yun, J. H., Gwak, J., Cho, A., Ahn, S., Yoon, K. (2012). Characteristics of Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS) thin films deposited by a direct solution coating process. *Journal of Alloys and Compounds*, 513, 68-74.
- [23] Wang, H. C., Wang, C. C., Feng, S. W., Chen, L. H., Lin, Y. S. (2013). Synthesis of CIGS thin film by solvothermal route. *Optical Materials Express*, 3(1), 54-66.
- [24] Liu, Y., Kong, D., Li, J., Zhao, C., Chen, C., Brugger, J. (2012). Preparation of Cu (In, Ga) Se 2 thin film by solvothermal and spin-coating process. *Energy Procedia*, 16, 217-222.
- [25] Park, S. J., Lee, E., Jeon, H. S., Ahn, S. J., Oh, M. K., Min, B. K. (2011). A comparative study of solution based CIGS thin film growth on different glass substrates. *Applied Surface Science*, 258(1), 120-125.
- [26] Yoon, J. H., Seong, T. Y., Jeong, J. H. (2013). Effect of a Mo back contact on Na diffusion in CIGS thin film solar cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 21(1), 58-63.
- [27] Brémaud, D., Rudmann, D., Kaelin, M., Ernits, K., Bilger, G., Döbeli, M., Tiwari, A. N. (2007). Flexible Cu(In,Ga)Se₂ on Al foils and the effects of Al during chemical bath deposition. *Thin Solid Films*, 515(15), 5857-5861.
- [28] **Javed, A.** (2007). Preparation and study of the structural, optical and electrical properties of Cu(In,Ga)Se₂ thin films. *Turkish Journal of Physics*, *31*(5), 287-294.
- [29] S Satoh, T., Hashimoto, Y., Shimakawa, S. I., Hayashi, S., Negami, T. (2003). Cu (In, Ga) Se 2 solar cells on stainless steel substrates covered with insulating layers. Solar Energy Materials And Solar Cells, 75(1), 65-71.
- [30] Rau, U., Braunger, D., Herberholz, R., Schock, H. W., Guillemoles, J. F., Kronik, L., Cahen, D. (1999). Oxygenation and air-annealing effects on the electronic properties of Cu (In, Ga) Se2 films and devices. *Journal of Applied Physics*, 86(1).
- [31] Sugiyama, M., Yasuniwa, T., Nakanishi, H., Chichibu, S. F., Kimura, S. (2010). Optical and solar cell properties of alpha-ray, proton, and gamma-ray irradiated Cu (In, Ga) Se2 thin films and solar cells. *Japanese Journal of Applied Physics*, 49(4R), 042302.
- [32] Otte, K., Makhova, L., Braun, A., Konovalov, I. (2006). Flexible Cu (In, Ga) Se 2 thin-film solar cells for space application. *Thin Solid Films*, 511, 613-622.
- [33] Messenger, S. R., Xapsos, M. A., Summers, G. P., Burke, E. A. (1994, December). Co 60 gamma ray irradiations of solar cells: a new way to predict space radiation damage. In Photovoltaic Energy Conversion, 1994., Conference Record of the Twenty Fourth. IEEE Photovoltaic Specialists Conference-1994, 1994 IEEE First World Conference on (Vol. 2, pp. 2153-2156).
- [34] Tringe, J., Nocerino, J., Tallon, R., Kemp, W., Shafarman, W., Marvin, D. (2002). Ionizing radiation effects in copper indium gallium diselenite thin-film solar cells. *Journal of Applied Physics*, 91, 516-518.
- [35] Akaki, Y., Ohryoji, N., Fukuyama, A., Yoshino, K., Kawakita, S., Imaizumi, M., Ikari, T. (2005). Piezoelectric photothermal investigation of proton irradiation induced defects in CuInSe2 epitaxial films. *Thin Solid Films*, 480, 250-253.
- [36] Jasenek, A., Rau, U. (2001). Defect generation in Cu (In, Ga) Se2 heterojunction solar cells by high-energy electron and proton irradiation. *Journal of Applied Physics*, 90, 650-658.
- [37] Matur, U. C., Akyol, S., Baydogan, N., Cimenoglu, H. (2015). The characteristic behaviors of sol gel-derived CIGS thin films exposed to the specific environmental conditions. In *Energy Systems and Management* (pp. 179-191). Springer International Publishing.
- [38] Matur, U. C., Baydogan, N. (2016). Changes in gamma attenuation behaviour of sol-gel derived CIGS thin film irradiated using Co-60 radioisotope. *Journal of Alloys and Compounds.*
- [39] Matur, U. C., Akyol, S., Baydoğan, N., Cimenoglu, H. (2015). The optical properties of CIGS thin films derived by sol-gel dip coating process at different withdrawal speed. *Procedia-Social and Behavioral Sciences*, 195, 1762-1767.
- [40] Matur, U. C., Baydogan, N. (2017). Sol-gel derived Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cell. *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*, 12, s. 1-7.
- [41] Rau, U., Schock, H. W. (2003). Cu (In, Ga) Se2 thin-film solar cells (s. 369-

413). T. Markvart, & L. Castañer (Eds.). Oxford, UK: Elsevier.

- [42] Url-1< https:// en.wikipedia.org / wiki / Copper _ indium _ gallium _ selenide __solar_cells#/media / File:Chalcopyrite-unit-cell-3D-balls.png>, erişim tarihi 10.01.2013
- [43] Caballero, R., Guillen, C. (2005). CuInSe₂ formation by selenization of sequentially evaporated metallic layers. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 86(1), 1-10.
- [44] Mudryi, A. V., Bodnar, I. V., Gremenok, V. F., Victorov, I. A., Patuk, A. I., Shakin, I. A. (1998). Free and bound exciton emission in CuInSe 2 and CuGaSe₂ single crystals. *Solar Energy Materials And Solar Cells*, 53(3), 247-253.
- [45] Migliorato, P., Shay, J. L., Kasper, H. M., Wagner, S. (1975). Analysis of the electrical and luminescent properties of CuInSe2. *Journal of Applied Physics*, 46(4), 1777-1782.
- [46] Noufi, R., Axton, R., Herrington, C., Deb, S. K. (1984). Electronic properties versus composition of thin films of CuInSe₂. *Applied Physics Letters*, 45(6), 668-670.
- [47] Haalboom, T., Gödecke, T., Ernst, F., Rühle, M., Herberholz, R., Schock, H. W., Benz, K. W. (1998, January). Phase relations and microstructure in bulk materials and thin films of the ternary system Cu-In-Se. In *Conference Series-Institute Of Physics*, 152, s. 249-252. Iop Publishing Ltd.
- [48] Enríquez, J. P., Mathew, X. (2003). Influence of the thickness on structural, optical and electrical properties of chemical bath deposited CdS thin films. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 76(3), s. 313-322.
- [49] Özkan, Ş. (2007). Ultrasonik kimyasal püskürtme tekniği elde edilen cds filmlerin bazı fiziksel özelliklerinin incelenmesi. (Doktora Tezi). Osmangazi Universitesi, Eskisehir.
- [50] Url-2<https://prezi.com/a9-g4rszouyl/cadmium-paints> erişim tarihi 11.05.2014.
- [51] Abou-Ras, D., Kostorz, G., Romeo, A., Rudmann, D., Tiwari, A. N. (2005). Structural and chemical investigations of CBD-and PVD-CdS buffer layers and interfaces in Cu (In, Ga) Se₂-based thin film solar cells. *Thin Solid Films*, 480, s. 118-123.
- [52] Das, S., Chakrabarti, S., Chaudhuri, S. (2005). Optical transmission and photoluminescence studies of ZnO–MgO nanocomposite thin films. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 38(22), s. 4021.
- [53] Sahal, M., Hartiti, B., Ridah, A., Mollar, M., Mari, B. (2008). Structural, electrical and optical properties of ZnO thin films deposited by sol–gel method. *Microelectronics Journal*, 39(12), s. 1425-1428.
- [54] Bao, D., Gu, H., Kuang, A. (1998). Sol-gel-derived c-axis oriented ZnO thin films. *Thin Solid Films*, *312*(1), s. 37-39.
- [55] Wang, M., Lee, K. E., Hahn, S. H., Kim, E. J., Kim, S., Chung, J. S., Park, C. (2007). Optical and photoluminescent properties of sol-gel Al-doped ZnO thin films. *Materials Letters*, 61(4), s. 1118-1121.

- [56] Nunes, P., Fortunato, E., Martins, R. (2001). Influence of the annealing conditions on the properties of ZnO thin films. *International Journal of Inorganic Materials*, 3(8), s. 1125-1128.
- [57] Kuo, S. Y., Chen, W. C., Lai, F. I., Cheng, C. P., Kuo, H. C., Wang, S. C., Hsieh, W. F. (2006). Effects of doping concentration and annealing temperature on properties of highly-oriented Al-doped ZnO films. Journal of crystal growth, 287(1), s. 78-84.
- [58] Bouderbala, M., Hamzaoui, S., Amrani, B., Reshak, A. H., Adnane, M., Sahraoui, T., Zerdali, M. (2008). Thickness dependence of structural, electrical and optical behaviour of undoped ZnO thin films. *Physica B: Condensed Matter, 403*(18), s. 3326-3330.
- [59] Onodera, A., Takesada, M. (2012). *Electronic Ferroelectricity in II-VI* Semiconductor ZnO. INTECH Open Access Publisher.
- [60] Sahay, P. P., Nath, R. K. (2008). Al-doped ZnO thin films as methanol sensors. Sensors and Actuators B: Chemical, 134(2), s. 654-659.
- [61] Nunes, P., Fortunato, E., Tonello, P., Fernandes, F. B., Vilarinho, P., Martins, R. (2002). Effect of different dopant elements on the properties of ZnO thin films. *Vacuum*, 64(3), 281-285.
- [62] Xu, Z. Q., Deng, H., Li, Y., Guo, Q. H., Li, Y. R. (2006). Characteristics of Aldoped c-axis orientation ZnO thin films prepared by the sol–gel method. *Materials Research Bulletin*, 41(2), s. 354-358.
- [63] Kluth, O., Schöpe, G., Hüpkes, J., Agashe, C., Müller, J., Rech, B. (2003). Modified Thornton model for magnetron sputtered zinc oxide: film structure and etching behaviour. *Thin solid films*, 442(1), s. 80-85.
- [64] Gumus, C., Ozkendir, O. M., Kavak, H., Ufuktepe, Y. (2006). Structural and optical properties of zinc oxide thin films prepared by spray pyrolysis method. *Journal of Optoelectronics And Advanced Materials*, 8(1), 299.
- [65] Henley, S. J., Ashfold, M. N. R., Cherns, D. (2004). The growth of transparent conducting ZnO films by pulsed laser ablation. *Surface and Coatings Technology*, 177, s. 271-276.
- [66] Yoo, J., Lee, J., Kim, S., Yoon, K., Park, I. J., Dhungel, S. K., Yi, J. (2005). High transmittance and low resistive ZnO: Al films for thin film solar cells. *Thin Solid Films*, 480, s. 213-217.
- [67] Breivik, T. H., Diplas, S., Ulyashin, A. G., Gunnæs, A. E., Olaisen, B. R., Wright, D. N., Olsen, A. (2007). Nano-structural properties of ZnO films for Si based heterojunction solar cells. *Thin Solid Films*, 515(24), s. 8479-8483.
- [68] Bo, H., Quan, M. Z., Jing, X., Lei, Z., Sheng, Z. N., Feng, L., Ting, Y. Y. (2009). Characterization of AZO/p-Si heterojunction prepared by DC magnetron sputtering. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 12(6), 248-252.
- [69] Baydogan, N., Karacasu, O., Cimenoglu, H. (2012). ZnO: Al thin films used in ZnO: Al/p-Si heterojunctions. *Journal of Sol-Gel Science And Technology*, 61(3), s. 620-627.

- [70] **Kittel, C.** (1996). Katıhal Fiziğine Giriş, (Çev. B. Karaoğlu). *Bilgi Tek Yayıncılık,* İstanbul, 434s.
- [71] Fox, M. (2001). Optical properties of solids. Oxford Master Series In Condensed Matter Physics.
- [72] Uzun, Ş. (2012). Sol-gel yöntemiyle büyütülen indiyum katkılı çinko oksit filmlerin elektriksel ve optik özelliklerinin incelenmesi (Yüksek Lisans), Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara.
- [73] Askeland, D.R. and M. Erdoğan, (1998). Malzeme bilimi ve mühendislik malzemeleri. *Nobel Yayınları, Ankara*.
- [74] **Omar, M. A.** (1993). Elementary Solid State Physics: Principles and Applications. *Addison-Wesley Publishing Company*, Science, 669 pages.
- [75] Ilıcan, S., Çağlar, Y., Çağlar, M. (2005). CdZnS ve ZnO Yarıiletken Filmlerinin Yasak Enerji Aralıkları. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 9(1), 48-54.
- [76] **Pankove, J. I.** (2012). Optical processes in semiconductors. *Courier Corporation.*
- [77] **Pankove, J. I.** (1971). Optical properties in semiconductors. *Dove Publication Inc., New York.*
- [78] Mott, N. F., Davis, E. A. (2012). Electronic processes in non-crystalline materials. *OUP Oxford*.
- [79] **Subramanyam, T. K., Naidu, B. S., Uthanna, S.** (1999). Effect of substrate temperature on the physical properties of DC reactive magnetron sputtered ZnO films. *Optical Materials, 13*(2), s. 239-247.
- [80] Nadeem, M. Y., Ahmed, W. (2000). Optical properties of ZnS thin films. *Turkish Journal of Physics*, 24(5), s. 651-659.
- [81] Green, M. A. (1982). Solar cells: operating principles, technology, and system applications. *Englewood Cliffs, N.J, Prentice Hall, Inc.*
- [82] Yeşilkaya, S. S. (2004). CdS/CdTe heteroeklemlerin elektriksel ve fotovoltaik özellikleri (Doctoral dissertation, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü).
- [83] Çıtıroğlu, A. (2000). Güneş enerjisinden yararlanarak elektrik üretimi. *Mühendis ve Makina*, 485(41), 32-33.
- [84] Zafer, C. (2006). Organik Boya Esaslı Nanokristal yapılı ince film güneş pili üretimi (Doktora Tezi, Ege Üniversitesi).
- [85 Green, M. A., Emery, K., Hishikawa, Y., Warta, W., Dunlop, E. D. (2016). Solar cell efficiency tables (version 47). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 24*(NREL/JA-5J00-65643).
- [86] Kalem, E. (2008). Poli(3-hekzil) tiyofen(P3HT) kullanarak organik güneş pillerinin hazırlanması (Yüksek Lisans Yıldız Teknik Üniversitesi).
- [87] Witt, C. E., Mitchell, R. L., Thomas, H. P., Symko-Davies, M. (2001). Terrestrial photovoltaic technologies update. *Renewable Energy*, 23(3), 349-353.

- [88] Goetzberger, A., Hebling, C. (2000). Photovoltaic materials, past, present, future. *Solar Energy Materials And Solar Cells*, 62(1), 1-19.
- [89] Halme, J., Saarinen, J., Lund, P. (2006). Spray deposition and compression of TiO 2 nanoparticle films for dye-sensitized solar cells on plastic substrates. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90(7), 887-899.
- [90] Von Campe, H., Hewig, G., Hoffmann, W., Huschka, H., Wörner, J. (1985). Performance of Cu2S/CdS thin film solar modules. In *EC Photovoltaic Solar Energy Conference*. 6 (pp. 821-825).
- [91] Partain, L. D., Dean, C. S., Duisman, J. A., McLeod, P. S., Peterson, T. M., Weiss, R. E. (1982, September). Degradation of Cu/SUB x/S/CdS in hot, moist air: experiment and theory. In *Conf. Rec. IEEE Photovoltaic Spec. Conf.;(United States)* (No. CONF-820906-). Chevron Research Company, Richmond, CA.
- [92] Cunningham, D., Davies, K., Grammond, L., Mopas, E., O'Connor, N., Rubcich, M., Trumbly, T. (2000). Large area Apollo (R) module performance and reliability. In *Photovoltaic Specialists Conference*, 2000. Conference Record of the Twenty-Eighth IEEE (pp. 13-18). IEEE.
- [93] Wieting, R. D. (1999). CIS product introduction: Progress and challenges. InnAIP conference Proceedings, 462, No. CONF-980935).
- [94] Carlson, D. E., Wronski, C. R. (1976). Amorphous silicon solar cell. Applied *Physics Letters*, 28(11), 671-673.
- [95] Staebler, D. L., Wronski, C. R. (1977). Reversible conductivity changes in discharge-produced amorphous Si. *Applied physics letters*, 31(4), 292-294.
- [96] Shah, A., Torres, P., Tscharner, R., Wyrsch, N., Keppner, H. (1999). Photovoltaic technology: the case for thin-film solar cells. *Science*, 285(5428), 692-698.
- [97] Dobson, K. D., Visoly-Fisher, I., Hodes, G., Cahen, D. (2000). Stability of CdTe/CdS thin-film solar cells. Solar Energy Materials and Solar Cells, 62(3), 295-325.
- [98] **Rappaport, P.** (1959). The photovoltaic effect and its utilization. *Solar Energy*, *3*(4), 8-18.
- [99] **Zanio, K., Pollak, F. H.** (1978). Semiconductors and Semimetals, *13* (Cadmium Telluride). *Physics Today*, *3*, 53.
- [100] Uda, H., Ikegami, S., Komatsu, Y., Matsumoto, H., Nakano, A. (1982, September). All screen printed CdS/CdTe solar cell. In *Conf. Rec. IEEE Photovoltaic Spec. Conf.;(United States)* (No. CONF-820906-). Wireless Research Laboratory, Matsushita Electric Industrial Co., Ltd., Osaka.
- [101] **Gloeckler, M., Sankin, I., Zhao, Z.** (2013). CdTe solar cells at the threshold to 20% efficiency. *IEEE Journal of Photovoltaics*, *3*(4), 1389-1393.
- [102] Lee, Y. H., Lee, W. J., Kwon, Y. S., Yeom, G. Y., Yoon, J. K. (1999). Effects of CdS substrates on the physical properties of polycrystalline CdTe

Films. Thin Solid Films, 341(1), 172-175.

- [103] Skarp, J., Koskinen, Y., Lindfors, S., Rautiainen, A., Suntola, T. (1991). Development and evaluation of CdS/CdTe thin film PV cells. In *Tenth EC Photovoltaic Solar Energy Conference* (pp. 567-569). Springer Netherlands.
- [104] Fonash, S. J. (1981). Solar Cell Device Physics Academic. New York.
- [105] Kaya, D., Öztürk, H. H. (2013). Güneş Enerjisinden Elektrik Üretimi: Fotovoltaik Teknoloji. *Umuttepe Yayınları*.
- [106] Kodigala, S. R. (2011). Cu (In1-xGax) Se₂ Based thin film solar cells, 35. Academic Press.
- [107] **Möller, H. J.** (1993). Semiconductors for solar cells, Artech House. *Inc., Boston, MA*, 187.
- [108] Hahn, H., Frank, G., Klingler, W., Meyer, A. D., Störger, G. (1953). Über einige ternäre chalkogenide mit chalkopyritstruktur. Z. Anorg. Allg. Chem., 271, 153-170.
- [109] Shay, J. L., Wagner, S., Kasper, H. M. (1975). Efficient CuInSe2/CdS solar cells. Applied Physics Letters, 27(2), 89-90.
- [110] Tell, B., Shay, J. L., Kasper, H. M. (1972). Room-Temperature Electrical Properties of Ten I-III-VI2 Semiconductors. *Journal of Applied Physics*, 43(5), 2469-2470.
- [111] Wagner, S., Shay, J. L., Migliorato, P., Kasper, H. M. (1974). CuInSe2/CdS heterojunction photovoltaic detectors. *Applied Physics Letters*, 25(8), 434-435.
- [112] Kazmerski, L. L., White, F. R., Morgan, G. K. (1976). Thin-film CuInSe2/CdS heterojunction solar cells. *Applied Physics Letters*, 29(4), 268-270.
- [113] Mickelsen, R. A., Chen, W. S. (1981). Development of a 9.4% efficient thinfilm CuInSe2/CdS solar cell. In 15th Photovoltaic Specialists Conference (pp. 800-804).
- [114] Contreras, M. A., Egaas, B., Ramanathan, K., Hiltner, J., Swartzlander, A., Hasoon, F., Noufi, R. (1999). Progress toward 20% efficiency in Cu (In, Ga) Se2 polycrystalline thin-film solar cells. *Progress in Photovoltaics: Research and applications*, 7(4), 311-316.
- [115] Romanyuk, Y. E., Hagendorfer, H., Stücheli, P., Fuchs, P., Uhl, A. R., Sutter-Fella, C. M., Grand, P. P. (2015). All Solution-Processed Chalcogenide Solar Cells-from Single Functional Layers Towards a 13.8% Efficient CIGS Device. Advanced Functional Materials, 25(1), 12-27.
- [116] Friedlmeier, T. M., Jackson, P., Bauer, A., Hariskos, D., Kiowski, O., Menner, R., Powalla, M. (2016). High-efficiency Cu (In, Ga) Se₂ solar cells. *Thin Solid Films*.
- [117] Tetsuya Aramoto, Y.K., and Yueh-Chun Liao, Y.K., Ohhashi,T., Iida, H., Nakamura, A. (2016). High Efficiency Solution Coated Cu(In,Ga)(Se,S)₂ Thin Film Solar Cells. 32nd European Photovoltaic

Solar Energy Conference and Exhibition.

- [118] **Hariskos, D., Spiering, S., Powalla, M.** (2005). Buffer layers in Cu (In, Ga) Se 2 solar cells and modules. *Thin solid films*, 480, 99-109.
- [119] Hariskos, D., Menner, R., Jackson, P., Paetel, S., Witte, W., Wischmann, W., Dimmler, B. (2012). New reaction kinetics for a high-rate chemical bath deposition of the Zn (S, O) buffer layer for Cu (In, Ga) Se2-based solar cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 20(5), 534-542.
- [120] Platzer-Björkman, C., Törndahl, T., Abou-Ras, D., Malmström, J., Kessler, J., Stolt, L. (2006). Zn (O, S) buffer layers by atomic layer deposition in Cu (In, Ga) Se2 based thin film solar cells: Bant alignment and sulfur gradient. *Journal of Applied Physics*, 100(4), 4506.
- [121] Sim, H., Lee, J., Cho, S., Cho, E. S., Kwon, S. J. (2015). A Study on the Bant Structure of ZnO/CdS Heterojunction for CIGS Solar-Cell Application. *Journal Of Semiconductor Technology and Science*, 15(2), 267-275.
- [122] Swanson, R. M. (2000). The promise of concentrators. *Progress in Photovoltaics Research and Applications*, 8(1), 93-111.
- [123] Markvart, T. (2000). Solar electricity, 6. John Wiley & Sons.
- [124] Çabuk, S. (1992). İnce Film SNO₂/CuO₂ Güneş Pilleri. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Ana Bilim Dalı, 46.
- [125] Crowell, C. R., Sze, S. M. (1966). Current transport in metal-semiconductor barriers. *Solid-state electronics*, 9(11-12), 1035-1048.
- [126] Güllü, Ö., Asubay, S., Aydoğan, Ş., Türüt, A. (2010). Electrical characterization of the Al/new fuchsin/n-Si organic-modified device. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 42(5), 1411-1416.
- [127] Klein, L. C. (Ed.). (1988). Sol-gel technology for thin films, fibers, preforms, electronics, and specialty shapes. William Andrew Publishing.
- [128] Exarhos, G. J., & Zhou, X. D. (2007). Discovery-based design of transparent conducting oxide films. *Thin Solid Films*, *515*(18), 7025-7052.
- [129] Musat, V., Teixeira, B., Fortunato, E., Monteiro, R. C. C., Vilarinho, P. (2004). Al-doped ZnO thin films by sol-gel method. Surface and Coatings Technology, 180, 659-662.
- [130] Metroke, T. L., Parkhill, R. L., Knobbe, E. T. (2001). Passivation of metal alloys using sol-gel-derived materials—a review. *Progress in Organic Coatings*, 41(4), 233-238.
- [131] Mackenzie, J. D., Bescher, E. P. (2007). Chemical routes in the synthesis of nanomaterials using the sol-gel process. Accounts of Chemical Research, 40(9), 810-818.
- [132] **Znaidi, L.** (2010). Sol–gel-deposited ZnO thin films: a review. *Materials Science and Engineering: B*, 174(1), 18-30.
- [133] Livage, J., Beteille, F., Roux, C., Chatry, M., Davidson, P. (1998). Sol-gel

synthesis of oxide materials. Acta Materialia, 46(3), 743-750.

- [134] Niederberger, M., Pinna, N. (2009). Metal oxide nanoparticles in organic solvents: synthesis, formation, assembly and application. Springer Science & Business Media.
- [135] Maruszewski, K., Stręk, W., Jasiorski, M., and Ucyk, A. (2003). Technology and applications of sol-gel materials. *Radiation Effects And Defects in Solids*, 158, (1-6), pp. 439-450
- [136] Aurobind, S. V., Amirthalingam, K. P., Gomathi, H. (2006). Sol-gel based surface modification of electrodes for electro analysis. Advances in Colloid and Interface Science, 121(1), 1-7.
- [137] **Pierre, A. C.** (2013). *Introduction to sol-gel processing, 1*. Springer Science & Business Media.
- [138] Reed, J. S. (1988). Introduction to the principles of ceramic processing. 2nd Edition. ISBN: 978-0-471-59721-6. Willey.
- [139] Siouffi, A. M. (2003). Silica gel-based monoliths prepared by the sol-gel method: facts and figures. *Journal of Chromatography A*, 1000(1), 801-818.
- [140] Kloskowski, A., Pilarczyk, M., Chrzanowski, W., Namieśnik, J. (2010). Sol-Gel Technique—A Versatile Tool for Adsorbent Preparation. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 40(3), 172-186.
- [141] Volkan, M., Stokes, D. L., Vo-Dinh, T. (2005). A sol-gel derived AgCl photochromic coating on glass for SERS chemical sensor application. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 106(2), 660-667.
- [142] Skaarup, S., West, K., Zachau-Christiansen, B., Popall, M., Kappel, J., Kron, J., Semrau, G. (1998). Towards solid state lithium batteries based on ORMOCER electrolytes. *Electrochimica Acta*, 43(10), 1589-1592.
- [143] **Aegerter, M. A.** (2001). Sol–gel niobium pentoxide: a promising material for electrochromic coatings, batteries, nanocrystalline solar cells and catalysis. *Solar Energy Materials And Solar Cells*, 68(3), 401-422.
- [144] Jerónimo, P. C., Araújo, A. N., Montenegro, M. C. B. (2007). Optical sensors and biosensors based on sol-gel films. *Talanta*, 72(1), 13-27.
- [145] Maduraiveeran, G., Ramaraj, R. (2007). A facile electrochemical sensor designed from gold nanoparticles embedded in three-dimensional solgel network for concurrent detection of toxic chemicals. *Electrochemistry Communications*, 9(8), 2051-2055.
- [146] Toygun, Ş., Köneçoğlu, G., Kalpaklı, Y. (2013). General Principles Of Sol-Gel. Sigma, 31, 456-476.
- [147] **Dalton, W. J., Sommerdijk, N.** (2001). Sol-Gel Materials: Chemistry and Application. *Gordon and Breach Science Publisher, Amsterdam.*
- [148] **Buyuk, B., Tugrul, A. B.** (2014). An investigation on gamma attenuation behaviour of titanium diboride reinforced boron carbide–silicon carbide composites. *Radiation Physics and Chemistry*, *97*, 354-359.

- [149] Knoll, G. F. (2010). Radiation detection and measurement. John Wiley & Sons.
- [150] Bilge, A. N., Tuğrul, B. (1990). Endüstriyel radyografinin esasları. İTÜ.
- [151] Saliba, S., Borsa, P. (2009). Light Amplification by Stimulated Emission of *Radiation*. Athletic Training and Sports Health Care, 1(6): p. 253-255.
- [152] Görür, Ş. (2006). Çevresel radyoaktivite ile bu çevrede yaşayanlara ait diş örneklerindeki radyoaktivite arasındaki ilişkinin araştırılması (Yüksek Lisans, Çukurova Üniversitesi)
- [153] Smolańczuk, R., Skalski. J., Sobiczewski, A., (1995). Spontaneous-fission half-lives of deformed superheavy nuclei. *Physical Review C*,. 52(4): 1871.
- [154] Staples, J., Alonso, J., Behrsing, G., Clark, D., Grunder, H., Olivier, M., Yourd, R. (1976). A Wideroe Pre-accelerator for the SUPERHILAC. In Proc. of the 1976 Proton Linear Accelerator Conference, Chalk River.
- [155] **Powsner, R. A., Powsner, E. R.** (2008). *Essential nuclear medicine physics*. John Wiley & Sons.
- [156] **Büyük, B.** (2017). Tungsten, Titanyum, Bor İçeren Bazı Malzemelerin Gama Ve Nötron Radyasyonu Karşısındaki Davranışının İncelenmesi, Xcom Bilgisayar Programı İle İrdelenmesi Ve Yeni Bir Radyasyon Zırh Malzeme Önerisi, (DoktoraTezi, Enerji Enstitüsü).
- [157] Coderre, J., (2014). Principles of Radiation Interactions[online]. 2004.[cit. 8.
 4.]. Dostupné z: http:// ocw. mit. edu / courses /nuclear-engineering / 22-55j-principles-of-radiation-interactions-fall-2004 / lecture notes / energy_depos_hcp. pdf.
- [158] **Akkoyun, S.,** (2012). AGATA dedektörlerinde yüksek enerjili gama ışın etkileşmeleri. *Cumhuriyet Science Journal, 33*(1): 20-33.
- [159] L'Annunziata, M. F. (Ed.). (2012). Handbook of radioactivity analysis. Academic Press.
- [160] **Url-3**< hm .ankara.edu.tr / tac / YAZOKULU / yazokulu4 / dersnotlari /Latife_sahin.doc > erişim tarihi 10.06.2016.
- [161] Halmshaw, R. (2012). *Industrial radiology: theory and practice*, *1*. Springer Science & Business Media.
- [162] Onaran, K. (2012). Malzeme bilimi. Bilim Teknik Yayınevi.
- [163] Alurralde, M., Tamasi, M. J. L., Bruno, C. J., Bogado, M. M., Plá, J., Vázquez, J. F., Kreiner, A. J. (2004). Experimental and theoretical radiation damage studies on crystalline silicon solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 82(4), 531-542.
- [164] **Uğurel, E.** (2009). *Elektron radyasyonunun au/n-si/au-sb schottky kontaklarının elektriksel karakteristikleri üzerine etkileri* (Yüksek Lisans, Atatürk Üniversitesi, Erzurum).
- [165] Benedetto, J. M., Boesch, H. E. (1984). MOSFET and MOS capacitor responses to ionizing radiation. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, *31*(6), 1461-1466.

- [166] Tataroğlu, A., Altındal, Ş. (2006). Electrical characteristics of 60 Co γ-ray irradiated MIS Schottky diodes. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 252(2), 257-262.
- [167] Guinier, A. (1994). X-ray diffraction in crystals, imperfect crystals, and amorphous bodies. Courier Corporation.
- [168] Cullity, B. D. (1978). Element of X-ray diffraction, Addition–Wesley. *Reading*, MA, 100.
- [169] Mote, V. D., Purushotham, Y., Dole, B. N. (2012). Williamson-Hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particles. *Journal* of Theoretical and Applied Physics, 6(1), 1-8.
- [170] **Wojdyr, M.,** (2010). Fityk: a general-purpose peak fitting program. *Journal of Applied Crystallography*, *43*(5): p. 1126-1128.
- [171] Zak, A. K., Majid, W. A., Abrishami, M. E., Yousefi, R. (2011). X-ray analysis of ZnO nanoparticles by Williamson–Hall and size–strain plot methods. *Solid State Sciences*, *13*(1), 251-256.
- [172] Prabhu, Y. T., Rao, K. V., Kumar, V. S. S., Kumari, B. S. (2014). X-ray analysis by Williamson-Hall and size-strain plot methods of ZnO nanoparticles with fuel variation. *World Journal of Nano Science and Engineering*, 4(01), 21.
- [173] **Dege, B.,** (2013). Tin İnce Filmlerde Bias Voltajına Bağlı Olarak Kalıntı Gerilmesi Değişiminin İncelenmesi., *Fen Bilimleri Enstitüsü*.
- [174] Url-4<http:// www. fei.com / products /sem /quanta-sem / >erişim tarihi 11.05.2014.
- [175] Weindorf, D. C., Zhu, Y., Ferrell, R., Rolong, N., Barnett, T., Allen, B. L., Hudnall, W. (2009). Evaluation of portable X-ray fluorescence for gypsum quantification in soils. *Soil science*, 174(10), 556-562.
- [176] **McKee, T., McKee, J. R.** (2012). *Biochemistry: the molecular basis of life*. Oxford: Oxford University Press.
- [177] **Noguchi, T.**, **Noguchi, T.** (2001). Detection of protein-cofactor interactions by means of fourier transform infrared spectroscopy. *Riken Review*, 41-42.
- [178] **Url-5**<http://www.acikders.org.tr/pluginfile.php/ 1108/mod_ resource/ content /0 / konu 11.pdf> erişim tarihi 10.01.2016.
- [179] Yıldız, A., Genç, Ö. (1993). Enstrümantal analiz. Hacettepe Üniversitesi.
- [180] Url-6< http:// amrita.vlab.co.in/?sub=2&brch=190&sim=338&cnt=1>, erişim tarihi 10.09.2016.
- [181] **Parlak, M.** (2010). *Electrical, structural and optical properties of aggase2-xsx thin films grown by sintered powder* (Doktora Tezi, Middle East Technical University, Ankara).
- [182] Url-7<http://www.nanoqam.uqam.ca/equipement.php?id=46&lang=en> erişim tarihi
- [183] Kessler, F., Rudmann, D. (2004). Technological aspects of flexible CIGS solar cells and modules. *Solar Energy*, 77(6), 685-695.

- [184] **S Stöcker, H.** (1998). Taschenbuch der Physik. Verlag Harri Deutsch. ISBN 3-8171-1556-3.
- [185] Jackson, P., Grabitz, P. O., Strohm, A., Bilger, G., Schock, H. W. (2004, June). Contamination of Cu (In, Ga) Se2 solar cells by metallic substrate elements. In 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference (pp. 1936-1839).
- [186] Bilir, G., Kaya, A., Cinkaya, H., Eryürek, G. (2016). Spectroscopic investigation of zinc tellurite glasses doped with Yb 3+ and Er 3+ ions. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 165, 183-190.
- [187] **Bilir, G.,** (2015). Synthesis and Spectroscopy of Nd3+-Doped Tellurite-Based Glasses. *International Journal of Applied Glass Science*, *6*(4): 397-405.
- [188] Metin, H., Esen, R. (2003). Annealing studies on CBD grown CdS thin films. *Journal of Crystal Growth*, 258(1), 141-148.
- [189] Scofield, J. H., Asher, S., Albin, D., Tuttle, J., Contreras, M., Niles, D., Noufi, R. (1994, December). Sodium diffusion, selenization, and microstructural effects associated with various molybdenum back contact layers for CIS-based solar cells. In *Photovoltaic Energy Conversion, 1994., Conference Record of the Twenty Fourth. IEEE Photovoltaic Specialists Conference-1994, 1994 IEEE First World Conference on (Vol. 1, pp. 164-167). IEEE.*
- [190] **Croft, S.** (2006). Observations on the experimental determination of mass attenuation coefficients. *Annals of Nuclear Energy*, *33*(5), 466-471.
- [191] **Büyük, B., Tugrul, B.** (2009). Thickness measurement for the different metals by using Cs-137 gamma source with gamma transmission technique.
- [192] Gardner, R. P., Ely, R. L. (1967). Radioisotope measurement applications in engineering. Reinhold Publ.
- [193] Url-8<http://www.triga.itu.edu.tr/>, erişim tarihi 15.10.2016.
- [194] Yavuz, H., Bilge, A. N., Unseren, E., Bayülken, A., Tugrul, A. B., Durmayaz, A. (1993). Modernisation of ITU TRIGA Mark-II Reactor. *Institute for Nuclear Energy, Istanbul, Turkey.*
- [195] **Şişman, A.** (2017). İstanbul Teknik Üniversitesi Enerji Enstitüsü Yenilenebilir Enerji Anabilim Dalı, İTÜ Enerji Enstitü Müdürü.
- [196]**Url-9**<2016;Availablefrom: http:// mahendrakoppolu. blogspot.com.tr/2013/07/ online-crystallite-size-calculator.html. >, erişim tarihi 03.04.2016.
- [197] Kohara, N., Negami, T., Nishitani, M., Wada, T. (1995). Preparation of device-quality Cu (In, Ga) Se2 thin films deposited by coevaporation with composition monitor. *Japanese Journal of Applied Physics*, 34(9A), L1141.
- [198] Url-10<2017; Available from: https:// www. nbtc. cornell. edu/site s/default/ files/ Veeco %20Dektak%206M%20protocol%20102011.pdf>, erişim tarihi 03.04.2017.
- [199] **Caballero, R., Guillén, C.** (2002). Comparative studies between Cu□ Ga-Se and Cu-In-Se thin film systems. *Thin Solid Films*, 403, 107-111.

- [200] Yan, Y., Jones, K. M., AbuShama, J., Al-Jassim, M. M., Noufi, R. (2001). A TEM Study of the Microstructure Evolution of Cu (In, Ga) Se 2 Films from Cu-Rich to In-Rich. In *MRS Proceedings*, 668, pp. H6-10. Cambridge University Press.
- [201] Wu, D., Li, A., Ling, H., Yin, X., Ge, C., Wang, M., Ming, N. (2000). Preparation of (Ba 0.5 Sr 0.5) TiO 3 thin films by sol–gel method with rapid thermal annealing. *Applied surface science*, 165(4), 309-314.
- [202] **Strawbridge, I. ,James,P.** (1986). Thin silica films prepared by dip coating. *Journal of Non-Crystalline Solids,* 82(1-3): p. 366-372.
- [203] Khanaki, A., Abdizadeh, H., Golobostanfard, M. R. (2013). Effects of process parameters on the synthesis and characterization of CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ nanopowders produced by new modified solvothermal method. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 16(6), 1397-1404.
- [204] **Url-11**< http://web.deu.edu.tr/metalurji malzeme/pdf/MMZ3015 Malzeme karakterizasyonu II/ftir.pdf > erişim tarihi 23.11.2016.
- [205] Kashyout, A. H., Ahmed, E. Z., Meaz, T., Nabil, M., Amer, M. (2014). (Onestep) electrochemical deposition and characterization of CuInSe 2 thin films. *Alexandria Engineering Journal*, *53*(3), 731-736.
- [206] Arshak, K., Korostynska, O., Harris, J., Morris, D., Arshak, A., Jafer, E. (2008). Properties of BGO thin films under the influence of gamma radiation. *Thin Solid Films*, 516(7), 1493-1498.
- [207] Hu, N. (2013). Silicon-on-insulator microdosimetry for space application.
- [208] Justus, B. L., Johnson, T. L., Huston, A. L. (1995). Radiation dosimetry using thermoluminescence of semiconductor-doped Vycor glass. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 95(4), 533-536.
- [209] Van Dam, J., Bosmans, H., Marchal, G., Wambersie, A. (2005). Characteristics of dosemeter types for skin dose measurements in practice. *Radiation protection dosimetry*, *117*(1-3), 185-189.
- [210] Jasenek, A., Rau, U., Hahn, T., Hanna, G., Schmidt, M., Hartmann, M., Schmid, K. H. (2000). Defect generation in polycrystalline Cu (In, Ga) Se 2 by high-energy electron irradiation. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 70(6), 677-680.
- [211] **Markvart, T.** (1990). Radiation damage in solar cells. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, *1*(1), 1-12.
- [212] Ahmad, S., Asokan, K., Zulfequar, M. (2015). Effect of Gamma Irradiation on Structural and optical properties of Thin Films of a-Cd5Se95-xZnx. *Int. J. Thin. Fil. Sci. Tec*, 4(2), 103-109.
- [213] Taşçıoğlu, İ., Tataroğlu, A., Özbay, A., Altındal, Ş. (2010). The role of 60 Co γ-ray irradiation on the interface states and series resistance in MIS structures. *Radiation Physics and Chemistry*, 79(4), 457-461.
- [214] Uchihori, Y., Benton, E., Moeller, J., Bendrick, G. (2003). Radiation measurements aboard NASA ER-2 high altitude aircraft with the Liulin-4J portable spectrometer. *Advances in Space Research*, 32(1),

41-46.

- [215] Jenkinson, L. R., Marchman, J. (2003). Aircraft design projects: for engineering students. Elsevier.
- [216] Song, W. S., Kim, J. H., Lee, J. H., Lee, H. S., Do, Y. R., Yang, H. (2012). Synthesis of color-tunable Cu–In–Ga–S solid solution quantum dots with high quantum yields for application to white light-emitting diodes. *Journal of Materials Chemistry*, 22(41), 21901-21908.
- [217] Chandramohan, M., Venkatachalam, T. (2010). Structural and optical properties of CuIn_{0.74}Ga_{0.26}Se₂ and CuIn_{0.76}Ga_{0.24}Se₂ thin films. *Optoelectronics And Advanced Materials–Rapid Communications*, 4(1), 70-72.
- [218] Emam-Ismail, M., El-Hagary, M., Ramadan, E., Matar, A., El-Taher, A. (2014). Influence of γ-irradiation on optical parameters of electron beam evaporated ZnSe1- x Te x nanocrystalline thin films. *Radiation Effects and Defects in Solids*, 169(1), 61-72.
- [219] Auciello, O., Engemann, J., (2012). Multicomponent and multilayered thin films for advanced microtechnologies: techniques, fundamentals and devices, 234.: Springer Science & Business Media.
- [220] Tool, A. Q., Tilton, L. W., Saunders, J. B. (1947). Changes caused in the refractivity and density of glass by annealing. J. Res. Natl. Bur. Std, 38, 519-526.
- [221] Njoroge, W. K., Wöltgens, H. W., Wuttig, M. (2002). Density changes upon crystallization of Ge 2 Sb 2.04 Te 4.74 films. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 20*(1), 230-233.
- [222] Berger, M. J., Hubbell, J. H., Seltzer, S. M., Chang, J., Coursey, J. S., Sukumar, R., Olsen, K. (1998). XCOM: Photon cross sections database. *NIST Standard reference database*, 8(1), 3587-3597.
- [223] Ramsden, J. (2011). Nanoteknolojinin esasları. ODTÜ Yayıncılık.
- [224] **Tüylek, Z.** (2016). Küçük Şeylerin Hikayesi: Nanomalzeme. *Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 5(2), 130-141.
- [225] Koç, İ. (2013). Ni/zno Nanokompozit Partiküllerinin Ultrasonik Sprey Piroliz Tekniğiyle Üretimi (Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- [226] Ayken, A. (2013). Titanyum Oksit (TiO2) Nanokompozitlerin Doğrusal Olmayan Optik Özellikleri, in Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara Üniversitesi: Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [227] Britt, J., Ferekides C., (1993). Thin-film CdS/CdTe solar cell with 15.8% efficiency. *Applied Physics Letters*, . 62(22): 2851-2852.
- [228] Oladeji, I. O., Chow, L., Liu, J. R., Chu, W. K., Bustamante, A. N. P., Fredricksen, C., Schulte, A. F. (2000). Comparative study of CdS thin films deposited by single, continuous, and multiple dip chemical processes. *Thin Solid Films*, 359(2), 154-159.



ÖZGEÇMİŞ



Ad-Soyad	: Utku CANCİ MATUR
Doğum Tarihi ve Yeri	: 10.07.1981 Artvin/Hopa
E-posta	: Öğretim Görevlisi

ÖĞRENİM DURUMU:

- Lisans : 2004, Marmara Üniversitesi, Fen edebiyat Fakültüsü, Fizik.
- Yüksek Lisans : 2009, Gebze Teknik Üniversitesi, Makine Mühendisliği, Enerji Sistemleri Anabilim Dalı.

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- 2007-2008 Ücretli Fen Bilgisi Öğretmenliği yaptı.
- 2009-2010 Hava Harp Okulu, Araştırma Görevlisi olarak çalıştı.
- 2011-(devam) Gedik Üniversitesi, Gedik Meslek Yüksekokulu'nda, Elektrik Program Başkanı ve Öğretim Görevlisi olarak çalışıyor.

DOKTORA TEZİNDEN TÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- Matur, U. C., & Baydogan, N. 2017. Sol–Gel Derived Cu(In,Ga)Se2 Thin Film Solar Cell, *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*, 12(4), 352-358.
- Matur, U. C., & Baydogan, N. 2016. Changes in gamma attenuation behaviour of sol-gel derived CIGS thin film irradiated using Co-60 radioisotope. *Journal of Alloys and Compounds*, 695, 25 February 2017, 1405-1413.
- Matur, U. C., Akyol, Ş., Baydogan, N., Cimenoglu, H. 2015. The Optical Properties of CIGS Thin Films Derived by Sol-Gel Dip Coating Process at Different Withdrawal Speed; *Procedia-Social and Behavioral Sciences*. Doi:10.1016/j.sbspro.2015.06.328.
- Akyol, Ş., Matur, U. C., Baydogan, N., Cimenoglu, H. 2015. Beta Irradiation Effect on Cu(In,Ga)Se2 Thin Films. *Defect and Diffusion Form (DSL)*. doi:10.4028/www.scientific.net/DDF.365.249,July.
- Matur, U. C., Akyol, Ş., Baydogan, N., Cimenoglu, H. 2014. The Optical and Electrical Properties of Se Doped CuInGa Thin Films. *1st International Semiconductor Science and Technology Conference, (ISSTC)*. 13-15 Ocak, 2014 İstanbul, Türkiye.

- Akyol, Ş., Matur, U. C., Baydogan, N., Cimenoglu, H. 2014. Effect of pH on the Physical Properties of CIGS Thin Films. *1st International Semiconductor Science and Technology Conference, (ISSTC).* 13-15 Ocak, 2014 İstanbul, Türkiye.
- Gunaydın, E., Matur, U. C., Baydogan, N., Tugrul, A.B., Cimenoglu, H., Yesilkaya, S. 2014. I-V Characterization of The Irradiated ZnO:Al Thin Film on p-Si Wafers by Reactor Neutrons. *Uluslararası Enerji ve Yönetimi Konferansı ICEM 2014.* 5-7 Haziran, 2014 İstanbul, Türkiye.
- Akyol, Ş., Matur, U. C., Baydogan, N., Cimenoglu, H. 2014. The Effect of Annealing Temperature on CIGS Thin Films. *Uluslararası Enerji ve Yönetimi Konferansı ICEM 2014.* 5-7 Haziran, 2014 İstanbul, Türkiye.
- Matur, U. C., Akyol, Ş., Baydogan, N., Cimenoglu, H. 2014. Aging Effect of CIGS Solution on Optical and Electrical Properties. *Uluslararası Enerji ve Yönetimi Konferansı ICEM 2014.* 5-7 Haziran, 2014 İstanbul, Türkiye.
- Matur, U. C., Akyol, Ş., Baydogan, N., Cimenoglu, H. 2014. Effect of Annealing Time on CIGS Thin Films. *Uluslararası Enerji ve Yönetimi Konferansı ICEM 2014.* 5-7 Haziran, 2014 İstanbul, Türkiye.
- Akyol, Ş., Matur, U. C., Baydogan, N., Cimenoglu, H. 2014. The Effect of The Film Thickness on The CIGS Thin Films. *Uluslararası Enerji ve Yönetimi Konferansı ICEM 2014.* 5-7 Haziran, 2014 İstanbul, Türkiye.
- Matur, U. C., Akyol, Ş., Baydogan, N., Cimenoglu, H. 2014. Investigation of Electrical Properties of CIGS Thin-Films Derived by Sol-Gel Process, 2014 TMS 143rd Annual Meeting & Exhibition. 16-20 Şubat, 2014 San Diego, California.
- Matur, U. C., Akyol, Ş., Baydogan, N., Cimenoglu, H. 2014. The Effect of Withdrawal Speed on the Characteristic Properties of CIGS Thin Films Derived by Sol-Gel Process, *2.Uluslararası Yüzey İşlemleri Sempozyumu (ISTS2014)*. 25-27 Haziran, 2014 İstanbul, Türkiye.
- Matur, U. C., Akyol, Ş., Baydogan, N., Cimenoglu, H. 2014. Characterization of The Irradiated CIGS Thin Film by Reactor Neutrons. 23rd International Workshop on Heterostructure Technology HETECH-2014. 12-15 October, 2014 Marburg, Germany.
- Akyol, Ş., Matur, U. C., Baydogan, N., Cimenoglu, H. 2015. The Effect of Terpineol Addition on Characteristic Properties of the CIGS Thin Film. *Istanbul University World Conferenceon Technology, Innovation And Entrepreneurship.* 978-605-9811-01-9, 28 Mayıs, 2015 İstanbul, Türkiye.
- Matur, U. C., Akyol, Ş., Baydogan, N., Cimenoglu, H. 2015. The Optical Properties of CIGS Thin Films Derived by Sol-Gel Dip Coating Process at Different Withdrawal Speed. . *Istanbul University World Conferenceon Technology, Innovation And Entrepreneurship.* 978-605-9811-01-9, 28 Mayıs, 2015 İstanbul, Türkiye.
- Akyol, Ş., Matur, U. C., Baydogan, N., Cimenoglu, H. 2015. Production Of Nano-Cu(In,Ga)Se2 Film Solution Under Inert Gas Atmosphere; *9th International Physics Conference Of The Balkan Physical Union*. 24-27 Ağustos, 2015 İstanbul, Türkiye.
- Matur, U. C., Akyol, Ş., Baydogan, N., Cimenoglu, H. 2015. The Production Of Zno:Al/Cigs Heterojunction By Sol–Gel Dip Coating Technique. *9th International Physics Conference Of The Balkan Physical Union*. 24-27 Ağustos, 2015 İstanbul, Türkiye.

- Matur, U. C., & Baydogan, N. 2016. Effect of Annealing Temperature on SLSG/Mo/CIGS/CdS/ZnO:Al/Al Heterojunctions. *32nd European PV Solar Energy Conference and Exhibition*. 20-24 June, 2016 Münih, Almanya.
- Matur, U. C., Akyol, Ş., Baydogan, N., Cimenoglu, H. 2015. The Characteristic Behaviors of Sol-gel Derived CIGS Thin Films Exposed to the Specific EnvironmentalConditions. Energy Systems and Management. Springer International Publishing Switzerland 2015; Editors:Ali Nezihi Bilge, Ayhan Özgür Toy, Mehmet Erdem Günay, ISBN: 978-3-319-16023-8. sayfa: 179-192.
- Akyol, Ş., Matur, U. C., Baydogan, N., Cimenoglu, H. 2015. Effects of Production Parameters on Characteristic Properties of Cu(In,Ga)Se2 Thin Film Derived by Sol-gel Process. Energy Systems and Management; Springer International Publishing Switzerland 2015; Editors:Ali Nezihi Bilge, Ayhan Özgür Toy, Mehmet Erdem Günay, ISBN: 978-3-319-16023-8. sayfa: 199-208.
- Gunaydın, E., Matur, U. C., Baydogan, N., Tugrul, A.B., Cimenoglu, H., Yesilkaya, S. 2014. I–V Characterization of the Irradiated ZnO:Al Thin Film on P-Si Wafers By Reactor Neutrons. Springer International Publishing Switzerland 2015. Editors:Ali Nezihi Bilge, Ayhan Özgür Toy Mehmet Erdem Günay, ISBN: 978-3-319-16023-8. sayfa: 171-178.

DİĞER YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- Canci, U., Dumludağ, F., Hastaoglu, A., Altındal, A. 2009. Temperature Dependency of Electrical Properties of Chemical Bath Deposited ZnS Thin Film. *Balkan Physics Letters*, Şubat.
- Canci, U., Altindal, A., & Uçar, S. 2013. Factorial Experimental Design For Optical Characteristics Of Chemical Bath Deposited Dopped Zn At CdS Thin Films. *Balkan Physics Letters*, Mart

