

**p-CuPc ORGANİK YARIİLETKEN İNCE  
FİMLERİN a-Si ALTLIKLAR ÜZERİNE  
KİMYASAL SPREY PÜSKÜRTME  
TEKNİĞİ İLE BÜYÜTÜLMESİ VE  
ELEKTRİKSEL VE OPTİK  
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**Dilek DEMİROĞLU**  
**Yüksek Lisans Tezi**  
**Fizik Anabilim Dalı**  
**Danışman: Yrd. Doç. Dr. Beyhan TATAR**  
**Ağustos 2012**

T.C.  
NAMIK KEMAL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**p-CuPc ORGANİK YARIİLETKEN İNCE FİLMLEİN a-Si  
ALTLIKLAR ÜZERİNE KİMYASAL SPREY PÜSKÜRTME TEKNİĞİ  
İLE BÜYÜTÜLMESİ VE ELEKTRİKSEL VE OPTİK  
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Dilek DEMİROĞLU

FİZİK ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: Yrd. Doç. Dr. BEYHAN TATAR

TEKİRDAĞ-2012

Her hakkı saklıdır.

Yrd. Doç.Dr. Beyhan TATAR danışmanlığında, Dilek DEMİROĞLU tarafından hazırlanan bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından. Katıhal Fiziği Anabilim Dalı'nda yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Juri Başkanı: Yrd. Doç.Dr. Beyhan TATAR

*İmza :*

Üye: Doç. Dr. Murat ATEŞ

*İmza :*

Üye: Yrd. Doç. Dr. Dilek KAZICI

*İmza :*

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu adına

Prof. Dr. Fatih KONUKCU

**Enstitü Müdürü**

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

p-CuPc ORGANİK YARIİLETKEN İNCE FİMLERİN a-Si ALTLIKLAR ÜZERİNE  
KİMYASAL SPREY PÜSKÜRTME TEKNİĞİ İLE BÜYÜTÜLMESİ VE ELEKTRİKSEL  
VE OPTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Dilek DEMİROĞLU

Namık Kemal Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Beyhan TATAR

Son yıllarda organik yarıiletken malzemelerdeki gelişmelere paralel olarak bunların opto-elektronik teknolojisindeki kullanımını da artmıştır. Elektronik teknolojisinin temel taşı olan silisyuma uyumlulukları, düşük maliyetli olması ve kolayca uygulanabilmesi sayesinde organik malzemeler oldukça dikkat çekici özelliklere sahiptirler. Bu doğrultuda, bu çalışmada organik-inorganik hibrid heteroeklem yapılması amaçlanmış ve heteroeklemin organik kısmı p-CuPc organik yarıiletken, inorganik kısmı için ise a-Si kullanılmıştır. Bu amaç doğrultusunda öncelikle p-CuPc organik yarıiletkenine altlık olarak kullanılacak olan düz ve eğik a-Si ince filmler, n-Si(100), p-Si(111) ve ITO altlıklar üzerine yüksek vakum elektron demeti buharlaştırma sistemi ile büyütülmüştür. Hazırlanan a-Si ince filmlerin yapısal ve yüzeysel özellikleri XRD, Raman ve FEG-SEM analizleriyle ayrıntılı olarak incelenmiştir. Düz ve eğik a-Si ince filmlerin heteroeklem yapısına getireceği katkıyı ve p-CuPc organik yarıiletkeni ile uyumunu incelemek amacı ile; elektriksel özellikleri ve fotoduyarlılıkları, UV-VIS-NIR spektrofotometre ile optik özellikleri belirlenmiştir. p-CuPc organik yarıiletkeni a-Si altlıklar üzerine kimyasal sprej püskürtme tekniği ile büyütüleceğinden bu altlıkların temas açısı tayinleri ve hidrofilik/hidrofobik özellikleri optik gonyometre kullanılarak belirlenmiştir.

Bir sonraki adımda ise p-CuPc organik yarıiletkeni düz ve eğik a-Si altlıklar üzerine atmosferik ortamda kimyasal sprej püskürtme tekniği kullanılarak büyütülmüştür. Böylece düz ve eğik a-Si katmanlara sahip p-CuPc/a-Si/c-Si, p-CuPc/a-Si/ITO organik-inorganik hibrid heteroeklemleri elde edilmiştir. Kimyasal sprej püskürtme tekniği kolay uygulanabilir ve düşük maliyetli bir tekniktir ve ilk defa bu çalışmada organik yarıiletken malzemenin a-Si altlıklar üzerine büyütülmesi amacı ile kullanılmıştır. p-CuPc ince filminin yapısal ve yüzeysel analizleri için XRD, Raman ve SEM analizleri ile detaylı incelemesi yapılmıştır. Hibrid heteroeklemlerin elektriksel özelliklerinin belirlenmesi için akım-gerilim ölçümleri alınmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Bakır Ftalosiyanın, Şekli İnce Film, Kimyasal Sprej Püskürtme, Yapısal ve Morfolojik Özellikler, Elektriksel ve Optik Ölçüm

**2012, 152 sayfa**

## ABSTRACT

MSc. Thesis

### INVESTIGATION OF ELECTRICAL AND OPTICAL PROPERTIES OF P-CuPc ORGANIC SEMICONDUCTOR THIN FILMS GROWTH ONTO a-Si SUBSTRATES VIA THE CHEMICAL SPRAY PYROLYSIS TECHNIQUE

Dilek DEMİROĞLU

Namık Kemal University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Physics

Supervisor: Ass. Prof. Dr. Beyhan TATAR

In recent years organic semiconductor (OSC's) materials have a significant role in optoelectronic industry. Organic semiconductors have attractive features of compatible with silicon, low costs and easily applied materials. In this manner, this investigation refers to produce an organic-inorganic hybrid heterojunction to formed with p-CuPc as organic part and a-Si as inorganic part. For that purpose, smooth and slanted a-Si thin films were deposited onto n-Si(100), p-Si(111) and ITO glass substrates via ultra high vacuum electron beam deposition technique, for using p-CuPc organic semiconductors substrate. We were investigated morphological and structural features with XRD, Raman and SEM analysis. For determining the a-Si contribution on hybrid-heterojunction's structure and compatible with p-CuPc organic semiconductor, electrical features and photosensitivity of a-Si/c-Si and a-Si/ITO were investigated. Optical properties were determined by UV-VIS-NIR spectrophotometer. The wettability features and contact angles were determined by optical goniometer because of the p-CuPc organic semiconductor deposited on a-Si substrates via chemical spray pyrolysis technique.

At the next step, p-CuPc thin films were deposited onto a-Si/c-Si heterojunctions via chemical spray pyrolysis technique at atmospheric conditions. So we produce p-CuPc/a-Si/c-Si, p-CuPc/a-Si/ITO organic-inorganic heterojunctions. The chemical spray pyrolysis technique is a low cost technique as applied easily, and in the first time by using us to deposit organic semiconductor material onto a-Si substrates. Morphological and structural analysis were determined with XRD, Raman and SEM analysis. Electrical measurements were determined under dark and illumination conditions.

**Key words:** Copper phthalocyanine, Sculptured Thin Films, Chemical Spray Pyrolysis technique, Structural and Morphological Analysis, Electrical and Optical Measurements.

**2012, Pages 152**

## TEŞEKKÜR

Bitirme tezimin hazırlanması sırasında her türlü bilgi ve desteğini esirgemeyen, her zaman bana karşı sabırlı ve yardımcı olan hocam Sayın Yrd. Doç.Dr. Beyhan TATAR'a

Tezimin deneysel aşamadaki tüm çalışmalarını yapabildiğim İTÜ Kimya Metalurji Fakültesi Yüzey Teknolojileri Laboratuvarı, Korozyon ve Karakterizasyon Laboratuvarlar'nda çalışma imkânı veren hocam Sayın Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN'e;

Namık Kemal Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'ndeki değerli hocalarıma ve sevgili arkadaşlarıma;

Berber çalışma imkânı bulabildiğim ve bana her zaman yardımcı olan sevgili arkadaşlarım Nagihan SEZGİN, N. Münevver DOĞDUASLAN, Sinem ERARSLAN, Özcan BİRSÖZ, Dursun EKREN, Ebru ÖZEL, Sinan AKKAYA ve Nilüfer ORHON'a;

Karakterizasyon çalışmalarımda yardımlarını esirgemeyen Şişecam Cam Araştırma Merkezi Ar-Ge Mühendisi Dr. Seniz TÜRKÜZ' e ve tüm Şişecam ailesine, Sevgin TÜRKELİ, Talat ALPAK ve Dilek KUTSAL DALGAKIRAN'a;

Ve beni bugünlere kadar getiren, her zaman yanımda olan, inançlarını ve desteklerini hiç esirgemeyen canım babam Necdet DEMİROĞLU, annecim Raife DEMİROĞLU ve biricik kardeşim Bedri DEMİROĞLU'na, aileme, yakınlarım ve arkadaşlarıma;

En içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışması Namık Kemal Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü'nce NKUBAP.00.10.YL.10.06 numaralı proje olarak desteklenmiştir. Bilimsel araştırma ve proje koordinatörlüğüne desteğinden dolayı;

Ayrıca bu tezin bir kısmı da dâhil olmak üzere doktora çalışma konum ile birlikte TÜBİTAK Bilimsel Araştırma Kurumu Mühendislik Araştırma Grubu tarafından 112M319 kodlu kariyer projesi ile çalışmalarım proje bursiyeri olarak devam edecektir. TÜBİTAK Bilimsel Araştırma Kurumu' na desteğinden dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Dilek DEMİROĞLU



## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

$\alpha$	Absorbsiyon
$V_{oc}$	Açık devre gerilimi
$N_A$	Akseptör atomlarının konsantrasyonu
FET	Alan etkili transistör (Field Effective Transistor)
$\chi$	Alınganlık (afinite)
$\alpha$	Altlık açısı (buhar geliş açısı)
Al	Alüminyum
Sb	Antimon
Ar	Argon
As	Arsenik
ALE	Atomik tabaka epitaksi (Atomic Layer Epitaxy)
N	Azot
Cu	Bakır
$d_{s-s}$	Biriktirme sırasında noktasal kaynak ile altlık yüzeyi arasındaki mesafe
k	Boltzmann sabiti
B	Bor
LUMO	Boş kalmış en alt moleküler orbital (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)
$m_h^*$	Boşluğun etkin kütlesi
$m_h$	Boşluğun kütlesi
$E_d$	Donör atomlarının enerji seviyesi
$N_D$	Donör atomlarının konsantrasyonu
GLAD	Eğik açılı biriktirme yöntemi (Glancing Angle Deposition)
A	Eğim
$D_n$	Elektron için difüzyon katsayısı
$m_e^*$	Elektronun etkin kütlesi
$m_e$	Elektronun kütlesi
W	Fakirleşme bölgesinin genişliği
$E_F$	Fermi enerji seviyesi
PVD	Fiziksel buhar biriktirme (Physical Vapour Deposition)
P	Fosfor
Ga	Galyum

$\Phi_{\lambda t}$	Geçirilen ışığın spektral akı
$\Phi_i$	Gelen ışık demetini
$\Phi_{\lambda i}$	Gelen ışığın spektral akısının
$E_H$	Hidrojen atomunun iyonlaşma enerjisi(13.6 eV)
LED	Işık yayın diyot (Light Emitting Diode)
$E_C$	İletim bandının taban enerjisi
$N_C$	İletim bandındaki elektronların etkin durum yoğunluğu
In	İndiyum
HOMO	İşgal edilmiş en yüksek moleküler orbital (Highest Unoccupied Molecular Orbital)
$T_m$	Kaplamada kullanılan malzemenin ergime sıcaklığı
$T_s$	Kaplama sıcaklığını
$\gamma_{SG}$	Katı-gaz ara yüzey enerjisi(yüzey enerjisi)
$\gamma_{SL}$	Katı-sıvı ara yüzey enerjisi
K	Kelvin
$I_{sc}$	Kısa devre akımı
CVD	Kimyasal buhar biriktirme (Chemical Vapour Deposition)
$\beta$	Kolonların açısı
KİF	Kolonsal ince film
M	Mangan
OLED	Organik ışık yayan diyot (Organic Light Emitting Diode)
a,b,c	Örgü parametreleri
$L_n$	p-tipi bölgede elektron difüzyon uzunluğu
V	Potansiyel fark
$R^*$	Richardson sabiti
Se	Selenyum
T	Sıcaklık
$\gamma_{LG}$	Sıvı-gaz ara yüzey enerjisi (yüzey gerilimi)
Si	Silisyum
ŞİF	Şekilli ince film
$\theta_C$	Temas açısını
q	Temel yük
$n_{p0}$	Termal dengedeki p-tipi yarıiletken içindeki elektron konsantrasyonu
$\Phi$	Termodinamik iş fonksiyonu

$\tau(\lambda)$	Transmisyon
$\varepsilon$	Uygunsuzluk parametresi
SCLC	Uzay yük limitli akım (Space Charge Limited Current)
P	Yansıma
$\Phi_r$	Yansıyan demetin yayılma miktarı
$\varepsilon_r$	Yarıiletkenin bağıl dielektrik sabiti
$E_g$	Yasak band aralığı
UHV	Yüksek vakum (Ultra High Vacuum)
UHV GLAD	Yüksek vakum sistemli eğik açı ile biriktirme (Ultra High Vacuum Glancing Angle Deposition)
$E_v$	Valans bandının tavan enerjisi
$N_v$	Valans bandındaki boşlukların etkin durum yoğunluğu

## İÇİNDEKİLER

ÖZET .....	i
ABSTRACT .....	iii
TEŞEKKÜR .....	v
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xx
<b>1.GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
<b>2.KURAMSAL TEMELLER .....</b>	<b>4</b>
2.1.Şekilli İnce Filmler .....	4
2.2.İnce Filmlerin Büyüme Morfolojisi.....	5
2.2.1. Şekilli İnce Filmlerin Büyüme Morfolojisi .....	10
2.2.2.Şekilli İnce Filmlerin Özelliklerini Etkileyen Parametreler .....	11
2.3.Eğik Açılı İle Biriktirme Yöntemi .....	16
2.4.Şekilli İnce Filmlerin Üretim Yöntemleri .....	18
2.4.1.Elektron Demeti İle Fiziksel Buhar Biriktirme Yöntemi .....	20
2.5.Şekilli İnce Filmlerin Kullanım Alanları.....	22
2.6.Organik Yarıiletkenler ve Özellikleri .....	23
2.6.1.Ftalosiyanın Yapısal Özellikleri.....	26
2.6.1.1.Ftalosiyanın Genel Yapısı .....	29
2.6.1.2. Ftalosiyanın Fiziksel Özellikleri .....	29
2.6.2.Ftalosiyanın İnce Filmleri Büyütme Yöntemleri.....	30
2.6.2.1. İnyasal Sprey Püskürtme Yöntemi .....	30
2.7.Silisyumun Yapısal Özellikleri.....	32
2.8. eteroeklemler .....	40
2.8.1.P-n Eklemler .....	43
2.9.Güneş Pilleri .....	50

2.9.1. p-n Homoeklem Güneş Pilleri.....	53
2.9.2. p-n Heteroeklem Güneş Pilleri.....	54
2.9.3. Schottky Eklem Güneş Pilleri .....	55
2.9.4. İnce Film Güneş Pilleri .....	56
2.9.5. Organik İnce Film Güneş Pilleri .....	57
2.9.5.1. Boyar Madde Güneş Pilleri .....	57
<b>3. MATERYAL ve YÖNTEM.....</b>	<b>59</b>
3.1. CuPc/a-Si/c-Si Hibrid Heteroeklemlerin Hazırlanması.....	59
3.1.1. Altlık Malzemelerinin Hazırlanması.....	59
3.1.2. Düz ve Eğik Morfolojili a-Si İnce Filmlerin Büyütülmesi .....	60
3.1.3. Organik Yarıiletken CuPc İnce Filmlerin Büyütülmesi.....	62
3.1.4. İnce Filmlere Uygulanan Isıl İşlem Metodu .....	63
3.1.5. Hazırlanan Organik-İnorganik Hibrid Heteroeklemlerin Sınıflandırılması.....	63
3.2. Kimyasal Sprey Püskürtme Tekniğinde Kullanılacak Altlıkların Islanabilirliği ve Temas Açılarının Tayini.....	66
3.3. Hazırlanan İnce Filmlerin Yapısal ve Morfolojik Özelliklerinin Belirlenmesi.....	67
3.3.1. a-Si İnce Filmlerin Yapısal ve Morfolojik Özelliklerinin Belirlenmesi .....	67
3.3.2. CuPc İnce Filmlerin Yapısal ve Morfolojik Özelliklerinin Belirlenmesi .....	68
3.4. a-Si İnce Filmlerin Optik Özelliklerinin İncelenmesi .....	68
3.5. Organik-İnorganik Hibrid Heteroeklemlerin Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi..	71
3.5.1. Elektriksel Omik Kontakların Hazırlanması .....	71
3.5.2. Akım-Gerilim Karakteristiklerinin Elde Edilmesi .....	71
3.5.3. Diyot Parametrelerinin Hesaplanması.....	73
3.5.4. Eklemlerin Akım İletim Mekanizmalarının Belirlenmesi.....	73
3.5.5. Hibrid Heteroeklemlerin Fotovoltaik Özelliklerinin Belirlenmesi .....	74
<b>4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....</b>	<b>75</b>
4.1. a-Si Düz İnce Filmlerin Yapısal ve Morfolojik Özellikleri.....	76
4.1.1. Kristalin p-Si(111) Üzerine Büyütülen a-Si Düz İnce Filmlerin Özellikleri .....	76
4.1.2. Kristalin n-Si(100) Üzerine Büyütülen a-Si Düz İnce Filmlerin Özellikleri .....	78
4.1.3. ITO Kaplı Cam Üzerine Büyütülen a-Si Düz İnce Filmlerin Özellikleri .....	82

4.2. a-Si Eğik Şekilli İnce Filmlerin Yapısal ve Morfolojik Özellikleri .....	84
4.2.1. Kristalin p-Si(111) Üzerine Büyütülen a-Si Eğik İnce Filmlerin Özellikleri .....	84
4.2.2. Kristalin n-Si(100) Üzerine Büyütülen a-Si Eğik İnce Filmlerin Özellikleri .....	87
4.2.3. ITO Kaplı Cam Üzerine Büyütülen a-Si Eğik İnce Filmlerin Özellikleri.....	88
4.3. a-Si/c-Si Eklemlerin Elektriksel Özellikleri .....	90
4.3.1. Düz a-Si İnce Filmlerin Elektriksel Özellikleri .....	91
4.3.1.1. Kristalin p-Si(111) Üzerine Büyütülen a-Si Düz İnce Filmlerin Özellikleri.....	91
4.3.1.2. Kristalin n-Si(100) Üzerine Büyütülen a-Si Düz İnce Filmlerin Özellikleri.....	93
4.3.2. Eğik a-Si İnce Filmlerin Elektriksel Özellikleri.....	95
4.3.2.1. Kristalin p-Si(111) Üzerine Büyütülen a-Si Eğik İnce Filmlerin Özellikleri.....	95
4.3.2.2. Kristalin n-Si(100) Üzerine Büyütülen a-Si Eğik İnce Filmlerin Özellikleri.....	96
4.4. Kimyasal Sprey Püskürtme Tekniğinde Kullanılan Altlıkların Temas Açılımları ve İlanabilirlik (Contact Angle, Wettability) Özellikleri.....	97
4.5. a-Si İnce Filmlerin Optik Özellikleri.....	99
4.6. Organik Yarıiletken CuPc İnce Filmlerin Yapısal ve Yüzeysel Özellikleri.....	105
4.6.1. Organik Yarıiletken CuPc Filmlerin XRD Analiz Sonuçları.....	105
4.6.2. Organik Yarıiletken CuPc Filmlerin Raman Spektrumu Sonuçları.....	108
4.6.3. Organik Yarıiletken CuPc Filmlerin Yüzey Morfolojileri.....	110
4.7. Organik CuPc-İnorganik Düz a-Si Hibrid Heteroeklemlerin Elektriksel Özellikleri. 114	
4.7.1. p-CuPc/a-Si(Düz)/p-Si(111) Hibrid Heteroeklemlerin Akım-Gerilim Karakteristikleri .....	114
4.7.2. p-CuPc/a-Si(Düz)/n-Si(100) Hibrid Heteroeklemlerin Akım-Gerilim Karakteristikleri .....	115
4.8. Organik CuPc-İnorganik Eğik a-Si Hibrid Heteroeklemlerin Elektriksel Özellikleri.....	117
4.8.1. p-CuPc/a-Si(Eğik)/p-Si(111) ve p-CuPc/a-Si(Eğik)/n-Si(100) Hibrid Heteroeklemlerin Akım-Gerilim Karakteristikleri .....	117
4.9. Organik CuPc-İnorganik Düz a-Si Hibrid Heteroeklemlerin Fotovoltaik Özellikleri.118	
4.9.1. p-CuPc/a-Si(Düz)/p-Si(111) Hibrid Heteroeklemlerin Fotovoltaik Özellikleri .....	118
4.9.2. p-CuPc/a-Si(Düz)/n-Si(100) Hibrid Heteroeklemlerin Fotovoltaik Özellikleri .....	119

4.10. Organik CuPc-İnorganik Eğik a-Si Hibrid Heteroeklemlerin Fotovoltaik Özellikleri.....	120
4.10.1. p-CuPc/a-Si(Eğik)/p-Si(111) Hibrid Heteroeklemlerin Fotovoltaik Özellikleri.....	120
4.10.2. p-CuPc/a-Si(Eğik)/n-Si(100) Hibrid Heteroeklemlerin Fotovoltaik Özellikleri...	121
<b>5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....</b>	<b>122</b>
<b>6. KAYNAKLAR.....</b>	<b>128</b>
<b>YAYINLAR.....</b>	<b>131</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>132</b>

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1: Şekilli ince filmlerin elektron mikroskobu görüntüleri. a) Zigzag şeklinde, b) S şeklinde, c) Eğik S şeklinde, d) Spiral şeklinde, e) Spiral-zigzag karışık şekiller (Mahalik, 2006). .....	4
Şekil 2.2: İnce filmlerin birikme sürecinde temel basamakları şematik gösterimi a)Çekirdeklenme, b)Kristal büyümesi, c)Yakın çekirdeklerin birleşmesi, d)Bütün çekirdeklerin birleşerek sürekli film oluşturması e)Oluşan film tabakasının büyümesi (Petrov, Barna, Hultman ve Greene, 2003). .....	6
Şekil 2.3: İnce film büyüme modelleri a)Adacık büyümesi, b)Atomik katmanlar şeklinde büyüme, c)Karışık büyüme (Wasa, Kitabake ve Adachi 2004). .....	7
Şekil 2.4: Yapısal zone modelleri a) Movchan ve Demchishin modeli b) Thornton modeli (Lakhtakia ve Messier 2004). .....	9
Şekil 2.5: Literatürde yer alan başlıca yapı bölgelerinin (zone) temel karakteristik modellemesi (Barna ve Adamik 1998). .....	9
Şekil 2.6: Şekilli film üretimi için ideal olan bölgenin morfolojisinin yapı modeli (Lakhtakia ve Messier 2004). .....	10
Şekil 2.7: Altlık normaline göre buhar geliş açısı ve oluşan film kolon açılarının şematik gösterimi (Robbie, Sit ve Brett, 1998). .....	12
Şekil 2.8: Altlığın dönmediği durumda farklı açılarda biriktirilmiş ve kolon açıları hesaplanmış Cr filmler (Robbie, Sit ve Brett, 1998). .....	12
Şekil 2.9: Aynı biriktirme koşullarında büyütülmüş, a)75° b)85° c)88° geliş açısında ( $\alpha$ ) oluşan SİO şekilli ince filmler (Robbie ve Brett, 1997). .....	13
Şekil 2.10: Sabit altlık açısında, farklı altlık hareketlerinde elde edilen yapılar; a)Eğik kolonsal, b) Zig-zag, c) Burgulu morfolojiler (Robbie ve Brett, 1997). .....	14
Şekil 2.11: Bazı malzemeler için buhar geliş açısının fonksiyonu olarak film yoğunluğu (Robbie ve Brett, 1997). .....	15
Şekil 2.12: Eğik açılı biriktirme yönteminin şematik gösterimi (Robbie ve Brett, 1997). .....	16



Şekil 2.13: Eğik açıyla biriktirme yöntemi ile üretilebilen çeşitli nano boyutlu yapıların şematik gösterimi a)Düz kolonlar, b)Eğik kolonlar, c)-d)-e)Değişik çaplarda sütunlar, f)Dallanmış yapılar, g)-h)Başlıklı kolonlar, i)Sarmal yapı, j)Dalgalı kolonlar, k)-l)Zigzag kolonlar (Robbie ve ark. 2004).....	17
Şekil 2.14: UHV GLAD yöntemi ile üretilmiş şekilli ince filmlerin SEM görüntüleri a) Eğik Si kolonlar, b) Biriktirme sırasında eğik alıtlığın sürekli olarak döndürülmesi ile oluşan sütunlu (pillar) film, c) Si spiral kolonlar, d) Si boğumlu kolonlar, e)Tabanında yansımayı önleyici yüzey bulunan Si boğumlu kolonlar, f)Si kare sarmal yapılar, g)Cu zig-zag kolonlar, h) Si eğimli kare sarmal yapılar, i)Dallanmış yapıda Si kolonlar (Robbie et al., 2004). .....	18
Şekil 2.15: Elektron demeti buharlaştırma yönteminin şematığı (Rockett 2007) .....	20
Şekil 2.16: Farklı elektron demeti kaynak ve yollarının şematik gösterimleri (Bishop 2007). 21	
Şekil 2.17: Elektron demeti ile kaynak malzeme arasındaki etkileşimlerin şematik gösterimi (Rockett 2007) .....	22
Şekil 2.18: Donör akseptör heteroeklemin şematik gösterimi .....	25
Şekil 2.19: Ftalosiyanın molekülünün genel yapısı.....	27
Şekil 2.20: Bakır ftalosiyanın molekülünün yapısı .....	28
Şekil 2.21: Kimyasal buhar biriktirme yöntemleri (Perednis ve Gauckler, 2005). .....	30
Şekil 2.22: Kimyasal sprey püskürtme tekniğinin şematik gösterimi (Patil, 1999). .....	32
Şekil 2.23: Silisyumun atomunun (a)elektron yerleşimi ve (b)bağ yapısı. ....	33
Şekil 2.24:Elmas yapı.....	33
Şekil 2.25: Silisyum örgüsünde serbest elektron ve boşluklar. ....	34
Şekil 2.26: Özden yarıiletkenin (a) Enerji bant diyagramı (Sze ve Kwok 2007) (b) Enerji band diyagramında Fermi seviyesinin yeri (Soga 2007). .....	34
Şekil 2.27: n-tipi Si (donör katkılı) yarıiletkenin bağ yapısı (Sze ve Kwok 2007). .....	35
Şekil 2.28: n-tipi yarıiletkenin (a) Termal dengedeki enerji band diyagramı (Sze ve Kwok 2007), (b)Enerji band diyagramında Fermi seviyesinin yeri (Soga 2007). .....	36
Şekil 2.29: p-tipi Si (akseptör katkılı) yarıiletkenin bağ yapısı (Sze ve Kwok 2007). .....	37

Şekil 2.30: p-tipi yarıiletkenin (a) Termal dengedeki enerji band diyagramı (Sze ve Kwok 2007), (b) Enerji band diyagramında Fermi seviyesinin yeri (Soga 2007). .....	38
Şekil 2.31: (a) Direkt ve (b) İndirekt bant geçişli yarıiletkenlerde iletim ve valans bandı arasındaki elektron geçişinin modeli (Ohring M. 1992).....	39
Şekil 2.32: (a)p ve n tipi yarıiletkenin ve (b)p-n heteroeklemin enerji band diyagramları (Tyagi M.S. 1991) .....	41
Şekil 2.33: p-n eklemin oluşumu (a) p-tipi ve n-tipi bölgelerin eklem oluşmadan önceki durumları (b) p-n eklemin, vakum seviyesinin band profili ve yarıiletkenin band seviyelerinin şematik gösterimi (Umesh ve Singh 2008).....	46
Şekil 2.34: p-n eklemin potansiyel profilinin ve elektron band yapısının şematik gösterimi (Umesh ve Singh 2008). .....	47
Şekil 2.35: Denge durumunda, ileri besleme ve ters besleme durumunda (a) p-n eklemin şematik gösterimi; (b)Enerji band diyagramları. İleri besleme durumunda eklem bölgesindeki potansiyel bariyeri azalırken ters besleme durumunda artar. (c)Yarı-Fermi enerji seviyeleri fakirleşme bölgesinde gösterilmiştir (Umesh ve Singh 2008).....	48
Şekil 2.36: İleri yönde beslenen bir p-n eklemde geçen akımın yönü. ....	49
Şekil 2.37: İleri yönde beslenen bir p-n eklemde geçen akımın yön. ....	50
Şekil 2.38: Schottky eklem güneş pilinin enerji-band diyagramı (Tyagi M.S.,1991).....	55
Şekil 2.39: Boya duyarlı güneş pili hücrelerinin şematik gösterimi. ....	58
Şekil 3.1: Elektron demeti buharlaştırma sistemi ve vakum odası. ....	61
Şekil 3.2: ITO cam altlık üzerine hazırlanan hibrid heteroeklemler. ....	64
Şekil 3.3: n-Si(100) altlık üzerine hazırlanan hibrid heteroeklemler. ....	65
Şekil 3.4: p-Si(111) altlık üzerine hazırlanan hibrid heteroeklemler. ....	65
Şekil 3.5: Temas açısı ve arayüzey enerjilerinin şematik gösterimi. ....	66
Şekil 3.6: Yüzeye gelen ışık demetinin yüzeyden ideal yansıma ve geçişinin şematik gösterimi. ....	69
Şekil 3.7: Diyotun akım gerilim karakteristiği. ....	72

Şekil 4.1: p-Si(111) altlık üzerine büyütülen (a)Düz-300 nm kalınlıktaki a-pSi ve a-nSi, (b)Düz-150 nm kalınlıktaki a-pSi ve a-nSi ince filmlerinin XRD grafikleri. ....	77
Şekil 4.2: p-Si(111) altlık üzerine büyütülen (a)Düz-300 nm kalınlıktaki a-pSi ve a-nSi, (b)Düz-150 nm kalınlıktaki a-pSi ve a-nSi ince filmlerinin Raman spektrumları. ....	78
Şekil 4.3: n-Si(100) altlık üzerine büyütülen (a)Düz-300 nm kalınlıktaki a-pSi ve a-nSi, (b)Düz-150 nm kalınlıktaki a-pSi ve a-nSi ince filmlerinin XRD grafikleri. ....	79
Şekil 4.4: n-Si(100) altlık üzerine büyütülen (a)Düz-300 nm kalınlıktaki a-pSi ve a-nSi, (b)Düz-150 nm kalınlıktaki a-pSi ve a-nSi ince filmlerinin Raman spektrumları. ....	80
Şekil 4.5: a-pSi(Düz-300 nm)/n-Si(100) eklemının (a)kesit, (b)yüzey ve a-pSi(Düz-150 nm)/n-Si(100) eklemının (a)kesit, (b)yüzey görüntüleri.....	81
Şekil 4.6: a-nSi(Düz-300 nm)/n-Si(100) eklemının (a)kesit, (b)yüzey görüntüleri. ....	82
Şekil 4.7: ITO altlık üzerine büyütülen a-pSi ve a-nSi ince filmlerinin XRD grafiği. ....	82
Şekil 4.8: ITO altlık üzerine büyütülen a-pSi ve a-nSi ince filmlerinin Raman spektrumu.....	83
Şekil 4.9: a-nSi(Düz-1023nm)/ITO eklemının (a)kesit ve (b)yüzey görüntüleri; a-pSi(Düz-1015nm)/ITO eklemının (c)kesit ve (d) yüzey görüntüleri. ....	84
Şekil 4.10: p-Si(111) altlık üzerine büyütülen eğik a-pSi ve a-nSi ince filmlerinin XRD grafiği. ....	85
Şekil 4.11: p-Si(111) altlık üzerine büyütülen eğik a-pSi ve a-nSi ince filmlerinin Raman spektrumları.....	85
Şekil 4.12: a-nSi(Eğik-500nm)/p-Si(111) eklemının (a)kesit, (b)yüzey görüntüleri. ....	86
Şekil 4.13: a-nSi(Eğik 500 nm)/p-Si(111) eklemında büyütülen eğik filmin kolon çapı.....	86
Şekil 4.14: n-Si(100) altlık üzerine büyütülen eğik a-pSi ve a-nSi ince filmlerinin XRD grafiği. ....	87
Şekil 4.15: n-Si(100) altlık üzerine büyütülen eğik a-pSi ve a-nSi ince filmlerinin Raman spektrumları.....	87
Şekil 4.16: a-nSi(Eğik-500nm)/n-Si(100) eklemının (a)kesit, (b)yüzey görüntüleri. ....	88
Şekil 4.17: ITO cam altlık üzerine büyütülen eğik a-pSi ve a-nSi ince filmlerinin XRD grafiği. ....	89

Şekil 4.18: ITO cam altlık üzerine büyütülen eğik a-pSi ve a-nSi ince filmlerinin Raman spektrumu.....	89
Şekil 4.19: a-nSi(Eğik-1317nm)/ITO ekleminin (a)kesit, (b)yüzey ve a-pSi(Eğik 1317nm)/ITO ekleminin (c)kesit, (d)yüzey görüntüleri.....	90
Şekil 4.20: a-nSi(Eğik-1315nm)/ITO eklem üzerinden alınmış kesit görüntüsünde kolon çapları ve eğim açısı. ....	90
Şekil 4.21: p-Si(111) altlık üzerine büyütülen (a)Düz-300 nm, (b)Düz-150 nm kalınlıktaki a-pSi ve a-nSi ince filmler ile elde edilen ve a-Si/p-Si(111) heteroeklemlerin yarı-logaritmik akım gerilim karakteristikleri. ....	92
Şekil 4.22: n-Si(100) altlık üzerine büyütülen (a)Düz-300 nm, (b)Düz-150 nm kalınlıktaki a-pSi ve a-nSi ince filmler ile elde edilen a-Si/n-Si(100) heteroeklemlerin yarı-logaritmik akım gerilim karakteristikleri. ....	94
Şekil 4.23: p-Si(111) altlık üzerine büyütülen eğik 500 nm kalınlıktaki a-pSi ve a-nSi ince filmler ile elde edilen a-Si/p-Si(111) heteroeklemlerin yarı-logaritmik akım gerilim karakteristikleri.....	95
Şekil 4.24: n-Si(100) altlık üzerine büyütülen eğik 500 nm kalınlıktaki a-pSi ve a-nSi ince filmler ile elde edilen a-Si/n-Si(100) heteroeklemlerin yarı-logaritmik akım gerilim karakteristikleri.....	96
Şekil 4.25: ITO cam altlık ve ITO üzerine büyütülen a-Si ince filmlerin temas açısı fotoğrafları ve açı değerleri. ....	98
Şekil 4.26: p-Si(111) altlık üzerine büyütülen a-Si ince filmlerin temas açısı fotoğrafları ve açı değerleri.....	98
Şekil 4.27: n-Si(100) altlık üzerine büyütülen a-Si ince filmlerin temas açısı fotoğrafları ve açı değerleri.....	99
Şekil 4.28: p-Si(111) altlık üzerine büyütülen (a)Düz-300 nm, (b)Düz-150 nm kalınlıktaki a-pSi ve a-nSi ince filmlerin yansımaya ve geçirgenlik spektrumları.....	101
Şekil 4.29: n-Si(100) altlık üzerine büyütülen (a)Düz-300 nm, (b)Düz-150 nm kalınlıktaki a-pSi ve a-nSi ince filmlerin yansımaya ve geçirgenlik spektrumları.....	102
Şekil 4.30: p-Si(111) altlık üzerine büyütülen 500 nm kalınlıktaki eğik a-nSi ince filmin yansımaya ve geçirgenlik spektrumları.....	103

Şekil 4.31: n-Si(100) altlık üzerine büyütülen 500 nm kalınlıktaki eğik a-nSi ince filmin yansıma ve geçirgenlik spektrumları.....	104
Şekil 4.32: ITO cam altlık üzerine büyütülen 1000 nm kalınlıktaki düz a-nSi ince filmin yansıma ve geçirgenlik spektrumları.....	104
Şekil 4.33: ITO cam altlık üzerine büyütülen 1300 nm kalınlıktaki eğik a-nSi ince filmin yansıma ve geçirgenlik spektrumları.....	105
Şekil 4.34: (a)a-Si(Düz 300 nm)/p-Si(111) (b)a-Si(Düz 150 nm)/p-Si(111) eklemlerinin üzerine büyütülen p-CuPc ince filmin XRD analizi.....	106
Şekil 4.35: (a)a-Si(Düz 300 nm)/n-Si(100) (b)a-Si(Düz 150 nm)/n-Si(100) eklemlerinin üzerine büyütülen p-CuPc ince filmin XRD analizi.....	106
Şekil 4.36: (a)a-Si(Eğik 500 nm)/p-Si(111) (b)a-Si(Eğik 500 nm)/n-Si(100) eklemlerinin üzerine büyütülen p-CuPc ince filmin XRD analizi.....	107
Şekil 4.37: Düz a-Si/ITO ekleminin üzerine büyütülen p-CuPc ince filmin XRD analizi.....	107
Şekil 4.38: Eğik a-Si/ITO ekleminin üzerine büyütülen p-CuPc ince filmin XRD analizi.....	108
Şekil 4.39: (a)a-Si(Düz 300 nm)/p-Si(111) (b)a-Si(Düz 150 nm)/p-Si(111) eklemlerinin üzerine büyütülen p-CuPc ince filmin Raman spektrumu.....	109
Şekil 4.40: (a)a-Si(Düz 300 nm)/n-Si(100) (b)a-Si(Düz 150 nm)/n-Si(100) eklemlerinin üzerine büyütülen p-CuPc ince filmin raman spektrumu.....	109
Şekil 4.41: (a)a-Si(Eğik 500 nm)/p-Si(111) (b)a-Si(Eğik 500 nm)/n-Si(100) eklemlerinin üzerine büyütülen p-CuPc ince filmin raman spektrumu.....	110
Şekil 4.42: a-nSi/ITO ve a-pSi/ITO eklemlerinin üzerine büyütülen p-CuPc ince filmin Raman spektrumu.....	110
Şekil 4.43: Düz 150 nm kalınlıklı a-Si (a)a-Si/p-Si(111), (b)a-Si(800C)/p-Si(111) ve düz 300 nm kalınlıklı a-Si (c)a-Si/p-Si(111), (b)a-Si(800C)/p-Si(111) eklemleri üzerine büyütülmüş p-CuPc ince filmin yüzey görüntüleri.....	111
Şekil 4.44: Düz 150 nm kalınlıklı a-Si (a)a-Si/n-Si(100), (b)a-Si(800C)/n-Si(100), ve düz 300 nm kalınlıklı a-Si (c)a-Si/n-Si(100), (b)a-Si(800C)/n-Si(100) eklemleri üzerine büyütülmüş p-CuPc ince filmin yüzey görüntüleri.....	112

Şekil 4.45: Eğik 500 nm kalınlıklı a-Si (a)a-nSi/p-Si(111), (b)a-pSi/p-Si(111) eklemleri üzerine büyütülüş p-CuPc ince filmin yüzey görüntüleri.....	113
Şekil 4.46: Eğik 500 nm kalınlıklı a-Si (a)a-nSi/n-Si(100), (b)a-pSi/n-Si(100) eklemleri üzerine büyütülüş p-CuPc ince filmin yüzey görüntüleri.....	113
Şekil 4.47: p-CuPc/a-Si(300nm)/p-Si(111) ve p-CuPc/a-Si(150nm)/p-Si(111) heteroeklemlerinin yarı-logaritmik ( $I_F - V_F$ ) akım-gerilim karakteristikleri.....	114
Şekil 4.48: p-CuPc/a-Si(300nm)/p-Si(111) ve p-CuPc/a-Si(150nm)/p-Si(111) heteroeklemlerinin tam-logaritmik ( $I_F - V_F$ ) akım-gerilim karakteristikleri.....	115
Şekil 4.49: p-CuPc/a-Si(300nm)/n-Si(100) ve p-CuPc/a-Si(150nm)/n-Si(100) heteroeklemlerinin yarı-logaritmik ( $I_F - V_F$ ) akım-gerilim karakteristikleri.....	116
Şekil 4.50: p-CuPc/a-Si(300nm)/n-Si(100) ve p-CuPc/a-Si(150nm)/n-Si(100) heteroeklemlerinin tam-logaritmik ( $I_F - V_F$ ) akım-gerilim karakteristikleri.....	116
Şekil 4.51: p-CuPc/a-Si(500nm)/p-Si(111) ve p-CuPc/a-Si(500nm)/n-Si(100) heteroeklemlerinin yarı-logaritmik ( $I_F - V_F$ ) akım-gerilim karakteristikleri.....	117
Şekil 4.52: p-CuPc/a-Si(500nm)/p-Si(111) ve p-CuPc/a-Si(500nm)/n-Si(100) heteroeklemlerinin tam-logaritmik ( $I_F - V_F$ ) akım-gerilim karakteristikleri.....	118
Şekil 4.53: p-CuPc/a-Si(300nm)/p-Si(111) ve p-CuPc/a-Si(150nm)/p-Si(111) heteroeklemlerinin yarı-logaritmik akım-gerilim karakteristikleri.....	119
Şekil 4.54: p-CuPc/a-Si(300nm)/n-Si(100) ve p-CuPc/a-Si(150nm)/n-Si(100) heteroeklemlerinin yarı-logaritmik akım-gerilim karakteristikleri.....	120
Şekil 4.55: p-CuPc/a-Si(500nm)/p-Si(111) heteroekleminin yarı-logaritmik akım-gerilim karakteristikleri.....	121
Şekil 4.56: p-CuPc/a-Si(500nm)/n-Si(100) heteroekleminin yarı-logaritmik akım-gerilim karakteristikleri.....	121

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1: Şekli ince film biriktirmede kullanılan fiziksel buhar biriktirme yöntemlerinin karakteristik özellikleri. Buhar akışındaki enerji, tek bir partikülün hedef yüzeyine çarpmadan hemen önceki enerjisidir (Lakhtakia ve Messier 2004).....	19
Çizelge 2.2: Silisyum yarıiletkeninin çeşitli parametreleri (Sze ve Kwok 2007). ....	40
Çizelge 3.1: a-Si düz ve eğik ince filmlerin büyütme parametreleri. ....	61
Çizelge 3.2: ITO cam altlıklara uygulanan iyon bombardımanı ile temizleme işlemi parametreleri. ....	62
Çizelge 3.3: Hazırlanan ince filmlere uygulanan ısıl işlem metodunun parametreleri. ....	63
Çizelge 4.1: p-Si(100) altlık üzerine büyütülen düz a-Si/c-Si heteroeklemlerinin elektriksel parametreleri. ....	92
Çizelge 4.2: n-Si(100) altlık üzerine büyütülen düz a-Si/c-Si heteroeklemlerinin elektriksel parametreleri. ....	94
Çizelge 4.3: p-Si(111) altlık üzerine büyütülen eğik a-Si/c-Si heteroeklemlerinin elektriksel parametreleri. ....	95
Çizelge 4.4: n-Si(100) altlık üzerine büyütülen eğik a-Si/c-Si heteroeklemlerinin elektriksel parametreleri. ....	96
Çizelge 4.5: Düz p-CuPc/a-Si(Düz)/p-Si(111) hibrid heteroeklemlerinin elektriksel parametreleri. ....	115
Çizelge 4.6: Düz p-CuPc/a-Si(Düz)/n-Si(100) hibrid heteroeklemlerinin elektriksel parametreleri. ....	117
Çizelge 4.7: p-CuPc/a-Si(Eğik)/p-Si(111) hibrid heteroeklemlerinin elektriksel parametreleri. ....	118

## 1. GİRİŞ

Son yıllardaki teknolojik gelişmelere paralel olarak gelişen ve artan enerji ihtiyacına cevaben ucuz maliyet ile daha fazla üretim elde etmek amacıyla olan enerji sektöründe alternatif malzemeler kullanılmaya başlanmıştır. Geleneksel ve enerji üretimi sınırlı olan malzemelerin yanında farklı malzemeler kullanarak, hem yapı hem de verimi geliştirecek seçenekler gittikçe artmaktadır. Bu ihtiyaç doğrultusunda inorganik yarıiletken malzemelere alternatif olarak organik yarıiletken malzemeler son yıllarda oldukça dikkat çekmiştir. Organik yarıiletkenler, inorganik yarıiletkenlere kıyasla oldukça önemli fiziksel avantajlara sahiptir. Bunlar; (i) Bazı boya ların görünür bölgede oldukça yüksek absorpsiyona sahip olmasından dolayı çok ince yapıda fotoddedektör veya fotovoltai k hücreler hazırlanabilir. Eksitasyon enerjisi, tabakaların ince çok ince olmasından dolayı kimyasal ve yapısal uyumlulu ğa gerek duymadan daha kısa mesafeler katedebilir. (ii) Floresans boya ların birço ğu kırmızıya kaymış bir absorpsiyon yayımlar. Böylece ışık yayan diyotların (LED) temel problemi olan düşük kırılma indisleri ile beraber reabsorpsiyon kaybı organik ışık yayan diyotlarda (OLED) neredeyse yoktur. (iii) Organik yarıiletkenler elektron sistemleri sature olmuş ile moleküler yapılardan oluştu ğundan dolayı düzensiz sistemler içindeki defekt sayıları inorganik yarıiletkenlere oranda daha azdır. (iv) Organik yarıiletkenlerin neredeyse sınırsız sayıda kimyasal bileşimi mümkündür, bu sebeple farklı bileşikler edle edtmeye oldukça uygundurlar (Pfeiffer M. ve ark. 2003). Bu alternatif özelliklerinden dolayı organik yarıiletken malzemeler, enerji üretiminde kullanılmak üzere son yıllarda en çok araştırılan ve ilgi çeken malzemelerin başında gelmektedir. Organik yarıiletken malzemelerin kullanılması ile birlikte klasik güneş pili anlayışı da de ğişmeye başlamıştır. Kullanılan malzemelerin kolay üretilebilmesi ve farklı altlık malzeme kullanımına olanak vermesi ile birlikte, esnek yapıdaki altlık uygulamaları artmıştır. Kullanılacak olan malzemenin, altlık ile uyumu, hazırlanma tekni ği, çevresel faktörlere dayanıklılığı hazırlanacak olan aygıtın performansını doğrudan etkilemektedir, bu yüzden bu etkenlerin kontrolü cihazın özelliklerini belirlemede oldukça belirleyici olabilir.

Ftalosiyeninler organik yarıiletken ailesi içinde yer alan ve güneş pili, optik algılayıcılar, gaz sensörü gibi uygulamalarında sıkça kullanılan ve önem arz eden malzemelerdendir. Ftalosiyeninlerin kolay hazırlanabilmesi, büyük çaplarda kolay uygulanabilirliği, ısı, nem, ışık karşısındaki dayanıklılığı, yakın infrared bölgede yüksek so ğurma özelliklerine sahip



olmalarından dolayı bilim adamlarının dikkatini çekmektedir (Sharma G.D 2006). Ftalosiyanimler organik çözücülerde kolayca çözünebilirken, inorganik çözücülerde hiç çözümezler. Ftalosiyanimler ışık yayan diyot (LED), moleküler termometre, gaz sensörü, fotovoltajik aygıtlar, optik veri depolama aygıtları gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Ayrıca ftalosiyanimler fonksiyonel gruplarının değışkenliği sayesinde, belirli bir kullanım amacı doğrultusunda sentezlenerek moleküler elektronik, sıvı kristal, lineer olmayan optik uygulama, elektrokromik, katalizör ve yarıiletken malzeme olarak kullanılmaktadır (Bıyıkoglu ve ark, 2008). Ftalosiyanimler üzerinde en çok açalışılan organik yarıiletken malzemelerdendir ve bu çalışmaların bir kısmı elektriksel ve optiksel özelliklerin geliştirilmesi üzerinde yapılmaktadır. Elektriksel ve optiksel çalışmalarda kullanılan ftalosiyanimin filmin yapısal ve morfolojik özellikleri geliştirilmek istenilen cihazı özelliklerini doğrudan etkiler. Ftalosiyanimlerin elektriksel ve gaz sensör özellikleri üretim sırasında belirlenen biriktirme oranı, altlık sıcaklığı ve biriktirme sonrası ısıl işlem gibi özelliklere doğrudan bağlıdır (Ambily S, Menon C.S, 1998). Bu sebeple filmlerin en uygun ve en doğru şekilde uygulaması gerekmektedir.

Metal ftalosiyanimler, ftalosiyanimin molekülünün merkezinde bulunan iki hidrojen atomunun periyodik tabloda yer alan her gruptan metaller ile yer değiştirmesi ile oluşan aromatik bir organik bileşiktir. Metal ftalosiyanimler elektriksel özellikleri sayesinde fotoreseptör ve güneş pili gibi fotoelektronik cihaz uygulamalarında büyük ilgiduyulan malzemelerdir. Metal-ftalosiyanimin bileşiklerinin birçoku p-tipi yarıiletken davranışı sergiler. Özellikle, oksijen (O<sub>2</sub>) doplanmış metal-ftalosiyanimler, oksijenin yasak band aralığında akseptör seviyesi gibi davranarak fototaşıyıcı konsatrasyonunu artırır, dolayısı ile fotoelektrik özellikleri etkiler(Naito H. ve ark, 1998).

Bu çalışmada kullandığımız bakır ftalosiyanimin (p-CuPc) bileşiği fotovoltajik uygulamalarda sıkça kullanılan ve yüksek fotoduyarlılığa sahip bir ftalosiyanimin bileşiğidir. p-tipi yarıiletkenliğe sahip olan bakır ftalosiyanimin, direkt band geçişli ve yüksek optik yoğunluğa sahiptir (Rajesh K ve ark, 2007).

Ftalosiyanimin ince filmlerin elektriksel özelliklerinin belirlenmesinde filmin hazırlama yöntemi, altlık malzemenin seçimi önemlidir. Ftalosiyanimin ince filmlerin hazırlanmasında kullanılan yöntemler arasında vakum buharlaştırma, püskürtme, damlatma, spin kaplama ve Langmiur-Blodgett gibi yöntemler sayılabilir. Bu yöntemler arasından kimyasal sprey püskürtme yöntemi kullanılacak olan malzemenin uygun bir çözücü içinde çözünerak,

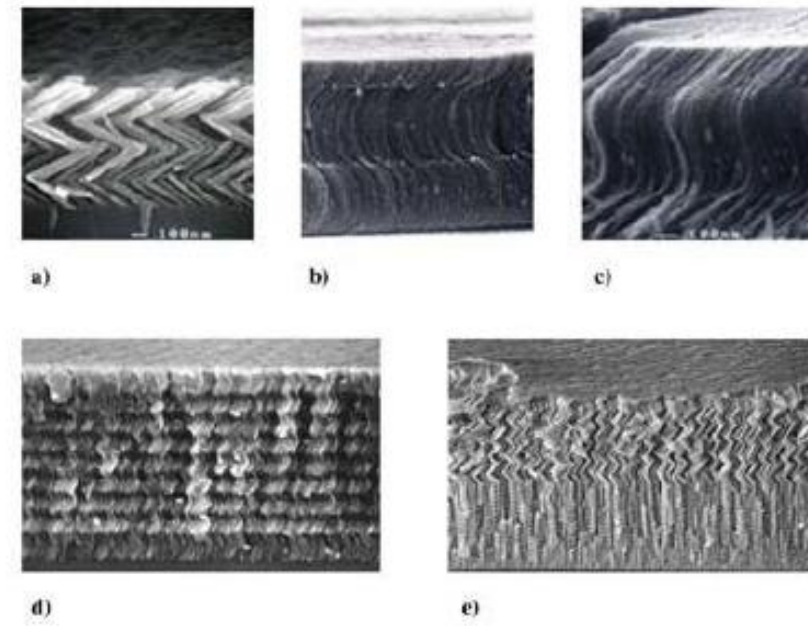
ısıtılmış olan altlık malzemesinin üzerine püskürtülmesi ile ince filmin hazırlama yöntemidir. Bu yöntem kolay uygulanabilirliği ve düşük maliyetli olmasından dolayı tercih edilen bir yöntemdir (Aziz M.S, 2006).

Bu çalışmada ftalosiyanın ailesinde p-CuPc seçilerek fotovoltaik uygulamalarda kullanılmak üzere hibrid-heteroeklem üretiminde kullanılmıştır. CuPc ince filmin üretiminde altlık olarak kullanılması amacı ile öncelikle düz ve eğik a-Si ince filmler üretilmiştir ve ilk defa kullanılmıştır. Ardından p-CuPc kimyasal sprej püskürtme tekniği ile ilk defa bu altlıklar üzerine büyütülmüştür. Üretilen hibrid heteroeklemlerin yapısal ve morfolojik karakterizasyonu yapılmış, elektriksel ve optiksel özellikleri belirlenmiştir.

## 2. KURAMSAL TEMELLER

### 2.1. Şekilli İnce Filmler

Şekilli ince filmler (ŞİF); nano düzeyde kontrollü olarak biriktirilebilen, farklı morfolojilere sahip olan, boşluklu ve kolonsal yapılardır. ŞİF iki boyutlu olarak düz, eğimli kolonlar (kolonsal ince filmler-KİF), zigzaglar ve daha kompleks olan C- ve S- şeklinde yapılar; üç boyutlu olarak ise spiral, süper spiral yapılar olarak üretilebilir (Messier, Venugopal ve Sunal, 2000). KİF yüksek derecede boşluklu ve yönlü kolonlar şeklinde nano boyutta biriktirilirken kolon yönelimleri anlık veya yavaş yavaş değiştirilerek bu yapılardan ŞİF' ler elde edilebilir.



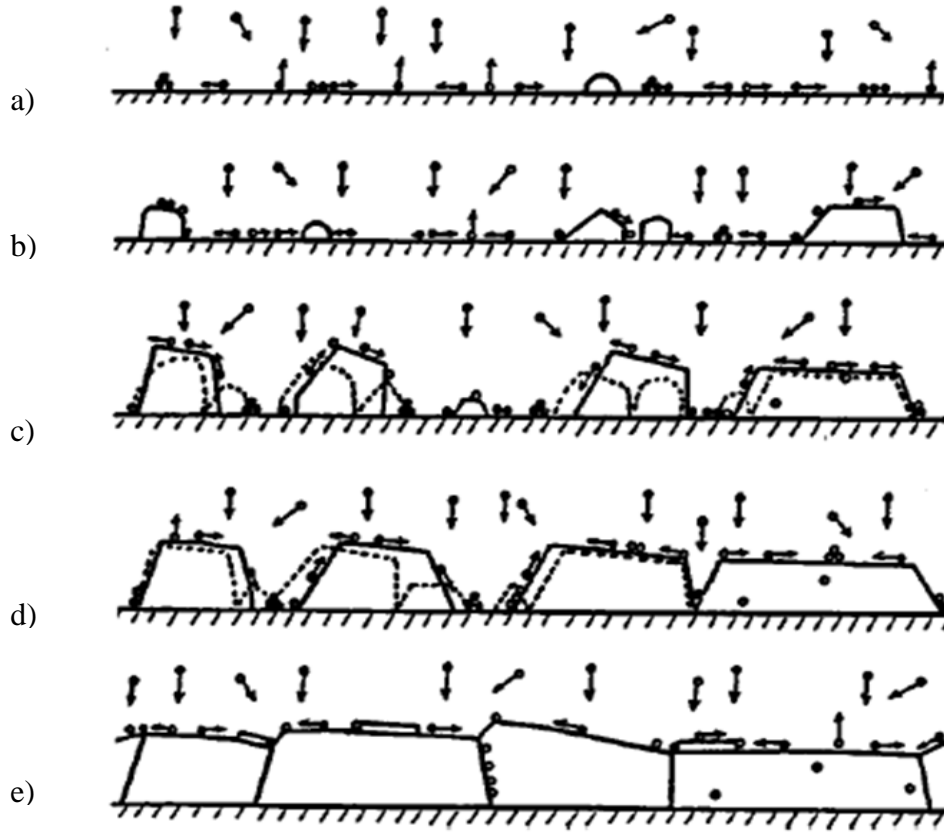
Şekil 2.1: Şekilli ince filmlerin elektron mikroskobu görüntüleri. a) Zigzag şeklinde, b) S şeklinde, c) Eğik S şeklinde, d) Spiral şeklinde, e) Spiral-zigzag karışık şekiller (Mahalik, 2006).

Şekilli ince filmlerin tarihsel gelişimi ilk olarak kolonsal yapıların (KİF) elde edilmesi ile başlamıştır. Eğik açılı kolonsal filmler ilk olarak 1886 yılında Kundt tarafından fiziksel buhar biriktirme yöntemi ile üretilmiştir (Lakhtakia ve Messier 2004). 1959 yılında Young ve Kowal biriktirme sırasında altlığı döndürerek spiral şekilli ince film üretmiş; ardından ince filmlerin kolonsal veya kibrit çöpü yapısında hazırlanarak üretilmesi Wade ve Silicox tarafından 1967 yılında gerçekleştirilmiştir (Rovira ve ark. 1998). Bu tarihten sonra ileri görüntüleme tekniklerinin de yardımı ile oluşan morfolojiler daha yakından incelenmiş ve

1990' lara gelindiğinde ise, çok çeşitli malzeme ve altlıklar kullanılarak geniş çeşitlikte şekilli ince film üretilebilir hale gelmiştir. Böylece şekilli ince filmlerin kullanım alanları da oldukça artmıştır (Lakhtakia ve Messier 2004). Şekilli ince filmler kimyasal, biyolojik ve nükleer malzemelerin belirlenmesi ve miktarlarının ölçülmesi için optik sensör yapımında, boşluklu elektrolimunesans Si yapımında, katalizör desteklerde, moleküler eleklerde, biyoyumlu ve biyoaktif alttabaka yapımında kullanılmıştır (Messier, Venugopal ve Sunal 2000).

## **2.2. İnce Filmlerin Büyüme Morfolojisi**

İnce filmlerin oluşum safhasında morfoloji önemli bir özelliktir. Kaplamaların birçok özelliği, kaplama sırasında gelişen ve süreç parametrelerinden etkilenen ince filmin büyüme morfolojisine bağlıdır. İnce film oluşum süreci, atom buharından veya plazma içerisinde gelen atomların yüzeye ulaşarak, yüzey tarafından soğurulması ile başlar (Ohring, 1992). Altlık malzemenin yüzeyine ulaşan bu atomlara adatom adı verilir. Yüzey tarafından soğurulan adatomlar sahip oldukları enerjiye göre, yüzey ile dengeye gelene kadar veya diğer atomlarla bağ yapıp daha büyük kümecikler oluşturmaya başlayana kadar yüzey üzerinde hareket ederler. Bundan sonra ise atomlar birbirleri ile veya yüzey ile etkileşime girerek bağ oluşturmaya başlar. Bağların oluşması ile birlikte enerji dengesi kurulmuş ve çekirdeklenme başlamıştır. Çekirdeklenmenin ardından film büyümesi bu çekirdeklerin etrafında gerçekleşir (Şener 2005, Sezgin 2010).



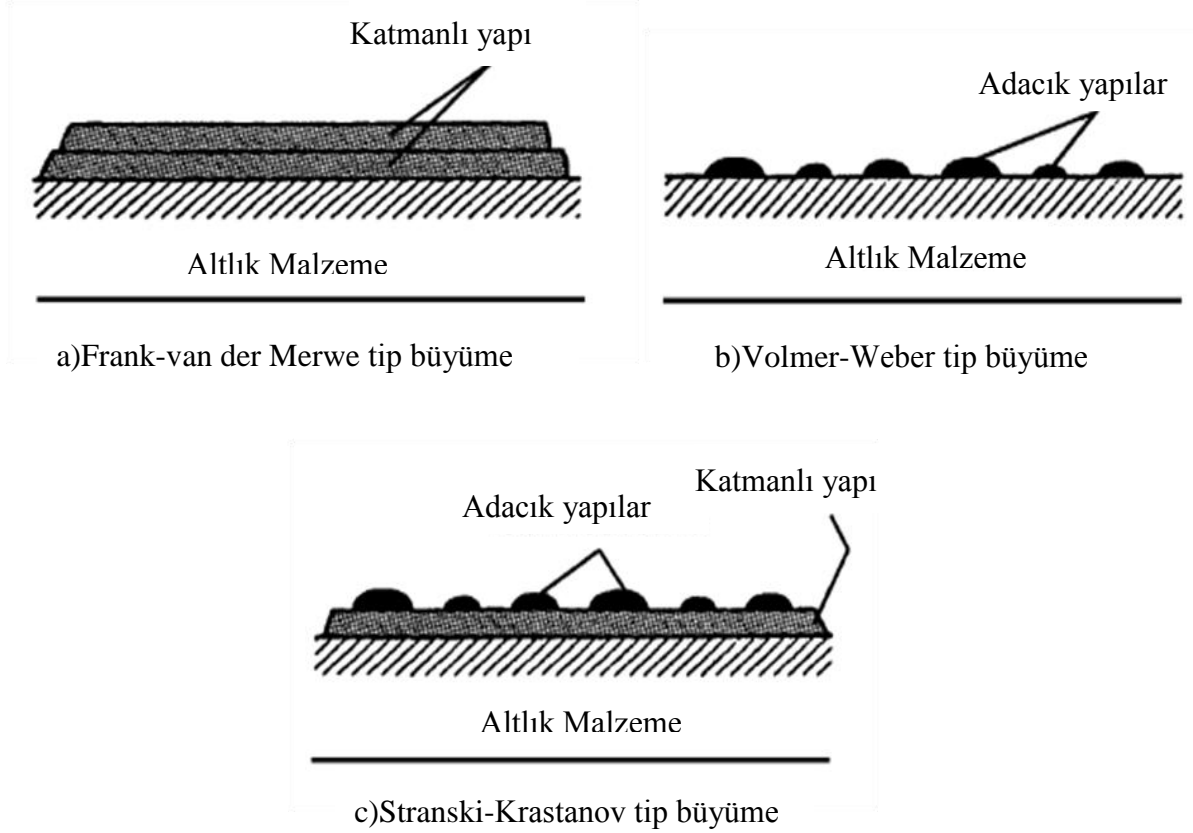
Şekil 2.2: İnce filmlerin birikme sürecinde temel basamakları şematik gösterimi a)Çekirdeklenme, b)Kristal büyümesi, c)Yakın çekirdeklerin birleşmesi, d)Bütün çekirdeklerin birleşerek sürekli film oluşturması e)Oluşan film tabakasının büyümesi (Petrov, Barna, Hultman ve Greene, 2003).

Birikme sırasında yüzey pürüzlülüğüne, minimum yüzey enerjisi kuralına ve atomların geliş açısına bağlı olarak farklı bölgelerde de çekirdeklenmeler başlar. Bu çekirdekler, adatomların daha kolay bağ oluşturabileceği düşük aktivasyon enerjisine sahip kristal kusurları ve yüzey impüritelerin bulunduğu bölgeleri tercih eder. Büyük adacıklar beraber büyüyerek aralarında boşluklar bulunan film yapısı oluşturur. Eğer adatom mobilitesi yeterli ise boşluklar yüzey difüzyonu ile doldurulabilir ve sürekli bir film oluşur; adatom mobilitesi yeterli değil ise boşluklar doldurulmadan yeni adatomlar yüzeye birikerek boşluklar sabit hale gelir. Bu durumda büyümenin bu şekilde devam etmesine sebep olur (Wasa, Kitabake ve Adachi 2004, Şener 2005).

İnce film büyüme modelleri üç grupta toplanmıştır. Bunlar;

1. Frank-Van der Merwe
2. Volmer-Weber
3. Stranski-Krastanov

şeklinde sıralanabilir.



Şekil 2.3: İnce film büyüme modelleri a)Adacık büyümesi, b)Atomik katmanlar şeklinde büyüme, c)Karışık büyüme (Wasa, Kitabake ve Adachi 2004).

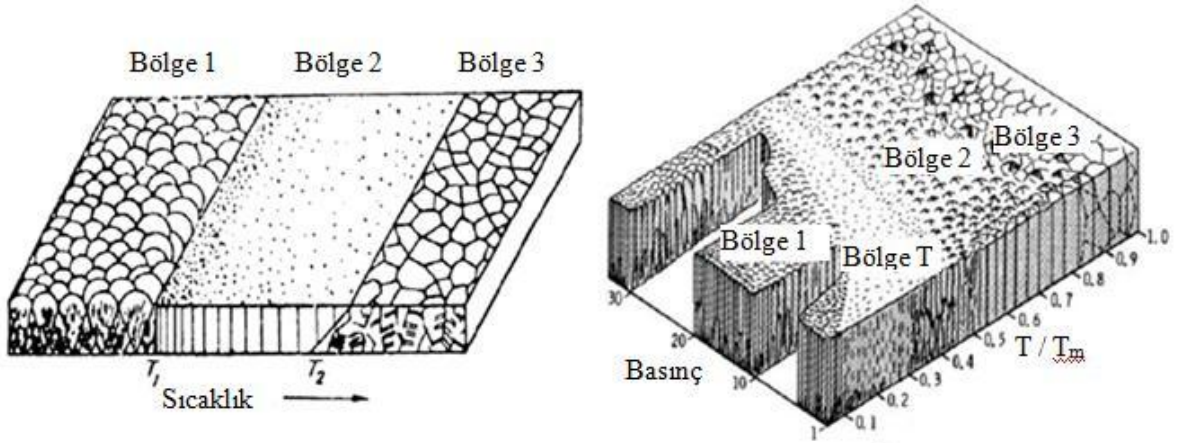
İnce filmin birikmesi esnasında, taban malzemenin yüzey serbest enerjisi, ara yüzey serbest enerjisi ve film yüzey serbest enerjisi etkili olmaktadır. Film büyümesi sırasında, toplam yüzey enerjisi kaplanmamış taban malzemesinin yüzey enerjisinden daha küçük olduğu zaman Şekil 1.3.(a)'daki düzgün katmanlı atomik büyüme modeli Frank-Van der Merve etkin haldedir. Oluşan film ile altlık malzeme arasında güçlü bir bağ varsa, ara yüzey serbest enerjisi minimuma iner (Ohring 1992).

Ara yüzey serbest enerjisi, film yüzey serbest enerjisi ile altlık malzemenin serbest enerjisi toplamına eşit ise, ara yüzeyin serbest enerjisi ile beraber toplam yüzey enerjisi de artacaktır. Bu durumda büyüme Şekil 1.3.(b)'deki gibi adacıklar halinde büyüme olan Volmer-Weber modeli etkin haldedir. Film yüzeyi oluşumu Şekil 1.3.(c)'deki gibi altlık malzeme üzerinde atomik tabakalar halinde katmanların oluşumunun ardından yüzey enerjilerinin değişimi ile büyüme adacıklar halinde büyüme modeline döner (Şener 2005).

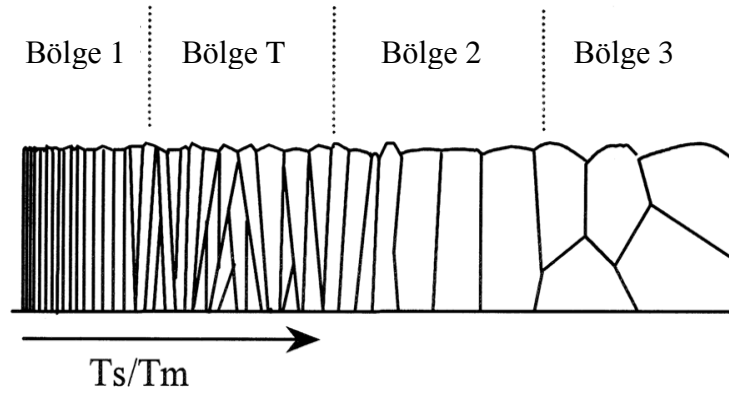
Filmin mikroyapısı, topografik özellikleri büyüme kinetiğine bağlıdır. Dolayısı ile altlık yüzeyinin sıcaklığı, pürüzlülüğü, atomların yüzey hareketliliği ve enerjileri, geometrik gölgeleme etkisi, birikme oranı ve boşluk oluşumu film büyümesini doğrudan etkiler. Sonrasında oluşan filmin yoğunluğu, yüzey alanı, yüzey yapısı, tane boyutu gibi birçok özellik ise film büyümesinden doğrudan etkilenir (Wasa, Kitabake ve Adachi 2004, Sezgin 2010). Bu faktörlerden sıcaklık, yüzey morfolojisinin değişmesinde en etkili olan parametrelerden biridir ve sıcaklığın değişmesine bağlı olarak filmin morfolojisi değişir (Wasa, Kitabake ve Adachi 2004). Sıcaklığa bağlı olarak yüzey morfolojisinin değişimi için Movchan-Demchishin ve Thorton tarafından iki farklı model geliştirilmiştir.

Movchan ve Demchishin, termal buharlaştırma ile elde ettikleri metal ve oksit filmlerin üst yüzey ve arakesit morfolojilerini inceleyerek  $T_s / T_m$  oranının değişimine göre bir model geliştirmişlerdir (Lakhtakia ve Messier 2004). Burada  $T_s$  (°K) kaplama sıcaklığını,  $T_m$  (°K) ise kaplama da kullanılan malzemenin ergime sıcaklığıdır. Movchan ve Demchishin modelinde sıcaklığa bağlı olarak değişen ve gelişen 3 farklı bölge vardır.

Bölge 1 ( $T_s / T_m < 0,2 - 0,3$ ) düşük sıcaklık durumlarında oluşmaktadır. Düşük sıcaklıklarda yüzeye gelen atomların enerjileri ve yüzey üzerindeki difüzyon kabiliyetleri azdır. Bu sebeple atomlar yüzeye çarptıkları noktalara yakın bölgelerde çekirdeklenirler. Film gelişimi 3 boyutlu adacık modeline (Volmer-Weber) uygundur. Meydana gelen bu yüksek çekirdeklenme yoğunluğundan dolayı film büyümesi tane sınırlarında boşluklar olan, tepesi yuvarlak, konik uçlu ince kolonlar şeklinde gerçekleşir. Büyümeler çekirdeklenmeler etrafında olur ve oluşan film gözenekli yapıdadır, hatalı kristallerden oluşur ve pürüzlü bir yüzeye sahiptir. Kristal genişliği Şekil 1.5' te Bölge 1' de görüldüğü gibi  $T_s / T_m$  oranının artması ile genişlemektedir. Bölge 2' deki ( $T_s / T_m < 0,3 - 0,5$ ) mikroyapı, yoğun tane sınırlarına sahip kolonsal yapılardan oluşur ve bu kolonlar Bölge 1' e oranla daha az kristal yapıdadır. Bu bölgede sıcaklık yüzey difüzyonunu ön plana çıkarabilecek kadar yüksektir. Oluşan kolonlar daha düzgün yapıda ve homojen, tane sınırları ise neredeyse film düzlemine diktir. Kolon çapları Şekil 1.5' te görüldüğü üzere Bölge 1'e göre daha büyüktür ve  $T_s / T_m$  oranı arttıkça artar. Bölge 3' teki ( $0,5 < T_s / T_m < 1$ ) mikroyapıda film büyümesi periyodik olarak, üç boyutlu eş eksenli tanecikler tarafından oluşturulur. Bu bölgede sıcaklığın çok yüksek olmasından dolayı kütleli difüzyon mekanizması hâkimdir. 3. bölgede yeniden kristalleşmeler söz konusudur. Şekil 1.5' teki gibi bu kristaller rastgele yönelmiştir ve büyük boyutlardadır. Oluşan filmin yüzeyi metaller için parlak ve düzdür (Boxman, Martin ve Sanders 1995, Barna ve Adamik 1998, Lakhtakia ve Messier 2004, Şener 2005).



Şekil 2.4: Yapısal zone modelleri a) Movchan ve Demchishin modeli b) Thornton modeli (Lakhtakia ve Messier 2004).



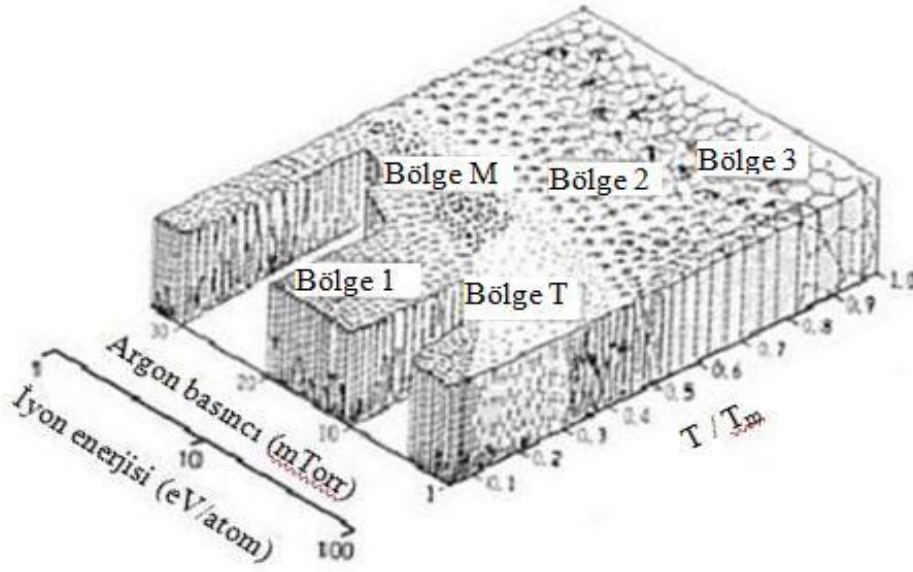
Şekil 2.5: Literatürde yer alan başlıca yapı bölgelerinin (zone) temel karakteristik modellenmesi (Barna ve Adamik 1998).

Magnetron sıçratma ile elde edilen filmler için Thornton, Movchan ve Demchishin' in önerdiği modeli genişleterek modelin  $Ar^+$  basıncına olan bağımlılığını da gösteren Şekil 1.4.(b) modeli geliştirmiştir. Bu modelde 1. ve 2. bölgeler arasında T bölgesi olarak adlandırılan bir geçiş bölgesi bulunmaktadır. Şekil 1.5' te T Bölge' sinde görüldüğü gibi oluşan yapı film kalınlığı boyunca homojen değildir ve altlık yüzeyinde kristallenmeler vardır. V-şeklindeki taneler film kalınlığı arttıkça kolonsal yapıya dönüşür. T bölgesinde, Bölge 1' de görülen hatalı kolonsal yapı görülebilir ancak bu kolonlar arasında boşluklar mevcut değildir. T bölgesine iyon kaplama tekniklerinin birçoğunda rastlanır. Düşük sıcaklığın etkin olduğu iyon kaplamalarda Bölge 1 yerine Bölge T' nin oluşmasının nedeni iyon kaplamanın sahip olduğu kinetik enerjidir (Barna ve Adamik 1998, Lakhtakia ve Messier 2004, Şener 2005).



### 2.2.1. Şekilli İnce Filmlerin Büyüme Morfolojisi

Şekilli filmlerde kolonların oluşması için, altlık sıcaklığı  $T_s$ , malzemenin ergime sıcaklığı  $T_m$ 'nin 0,3 katı değerinden düşük olması gerekir. Bu şekilde adatomların yüzey difüzyonu sınırlandırılır ve kolonsal yapılar oluşabilir. Ayrıca buhar içindeki moleküllerin çarpışmadan önce alacakları yolun uzaması için buhar basıncının düşük tutulması gerekir. Bu şartlar sağlandığında, normal geliş açısında film kibrit çöpü yapısı denilen bir yapıda büyür. Şekil 1.6' da bu yapı M bölgesinde gösterilmektedir (Lakhtakia ve Messier 2004).



Şekil 2.6: Şekilli film üretimi için ideal olan bölgenin morfolojisinin yapı modeli (Lakhtakia ve Messier 2004).

Kibrit çöpü yapısı (M bölgesi), Thornton modeline ek olarak Messier yaptığı çalışmalar ile ortaya çıkmıştır. Messier, T bölgesinin morfolojisinin kontrolünün sadece gaz basıncına değil, ayrıca sıçratma yöntemiyle biriktirmede, büyüyen film yüzeyine yapılan iyon bombardıman sürecine de bağlı olduğunu göstermiştir. T bölgesinin görülebilmesi için, enerjisi ~70-100 eV değerinde olan iyonik atomların yüzeye çarpması gerekmektedir. Bu enerjiye sahip iyon çarpma etkisiyle, ileri sıçratma mekanizmasıyla, gölgeleme ile oluşan boşluklu yapının yerine daha dolgun bir yapının oluşması sağlanmaktadır. Eğer bu enerjiden daha düşük enerjide (<15-25 eV) iyonların çarpması durumunda oluşan bölge ise gölgeleme ile oluşan kibrit çöpü yapısındaki M bölgesi olacaktır (Messier ve ark. 2000, Şener 2005).

Düşük adatom mobilitesi altında hazırlanan filmlerin morfolojilerinin ortalama buhar akısının, sıçratmadaki bombardımanın akı yoğunluğunun, yüzeye dik olarak ulaştığı durumda meydana geldiğini göz önünde bulundurmak gerekir. Bu sebeple gölgeleme ve gelen iyon bombardımanı sırasında adatomların yerleşimi altlık yüzeyine dik olacak biçimdedir. Bu

şekilde büyüyen düz ince filmlerin yoğunluğu, oluşan kolonların yapısı ve boyutlarının tanımlanmasına göre, kitlesel malzemenin yoğunluğunun %80'i ile %100'ü arasında değişecektir (Messier ve ark. 2000). Şekli ince filmlerde bu yoğunluk, düz ince filmlerin aksine gölgeleme ve gelen iyonların açılı çarpması etkisi ile %10 ile %30 arasındadır ve sütunlar daha net bir şekilde birbirinden ayrıdır. Eğik açı ile kaplanmış filmler M bölgesi oluşumuna benzediğinden dolayı, şekilli ince filmlerin yüzey modeli M-bölgesi olarak tanımlanabilir (Messier ve ark. 2000, Lakhtakia ve Messier 2004, Şener 2005).

### 2.2.2. Şekli İnce Filmlerin Özelliklerini Etkileyen Parametreler

Şekli ince filmlerin özelliklerini etkileyen parametreler arasında altlık açısı, altlığın dönüş hızı, buharlaşma hızı, buharlaşan malzemenin cinsi ve altlık yüzeyinin topografyası gösterilebilir (Şener 2005).

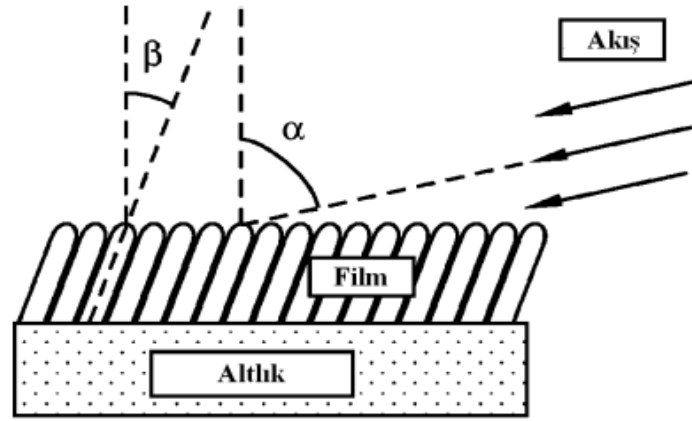
- ❖ **Altlık açısı:** Eğik açıyla biriktirmede altlığın duruş açısı büyük önem kazanmaktadır. Altlık açısının değişimi oluşacak morfolojinin boşluk, yüzey alanı, boyutları gibi fiziksel özelliklerini etkiler. Altlığın dönmediği durumlarda, altlığın eğiklik açısı ile kolonların eğiklik açısı doğrudan birbiri ile ilişkilendirilebilir. Kolonların altlık normaline göre oluşturdukları açı ve atom buharının altlık normaline göre geliş açıları, biriktirilen malzemenin, altlığın ve filmin sıcaklığı, gelen atomların açılal dağılımı, gaz basıncı, kompozisyonu ve atom parçacıklarının enerjileri gibi birçok faktöre bağlıdır. Bununla birlikte, oluşan kolonların açısı ile buharın geliş açısı arasında bir ilişki kurulmuştur ve iki ayrı bağıntı ile ifade edilmiştir. Bunlardan ilki Nieuwenhuizen ve Haanstra tarafından deneysel olarak türetilen ve  $50^\circ$ ' nin altındaki biriktirme açıları için kullanılan Eşitlik 2.1' de gösterilen bağıntıdır.

$$\tan \beta = \frac{1}{2} \tan (\alpha) \quad (2.1)$$

$50^\circ$ ' nin üzerindeki açılar için ise Tait tarafından türetilen ve Eşitlik 2.2' de gösterilen bağıntı daha iyi sonuçlar vermektedir.

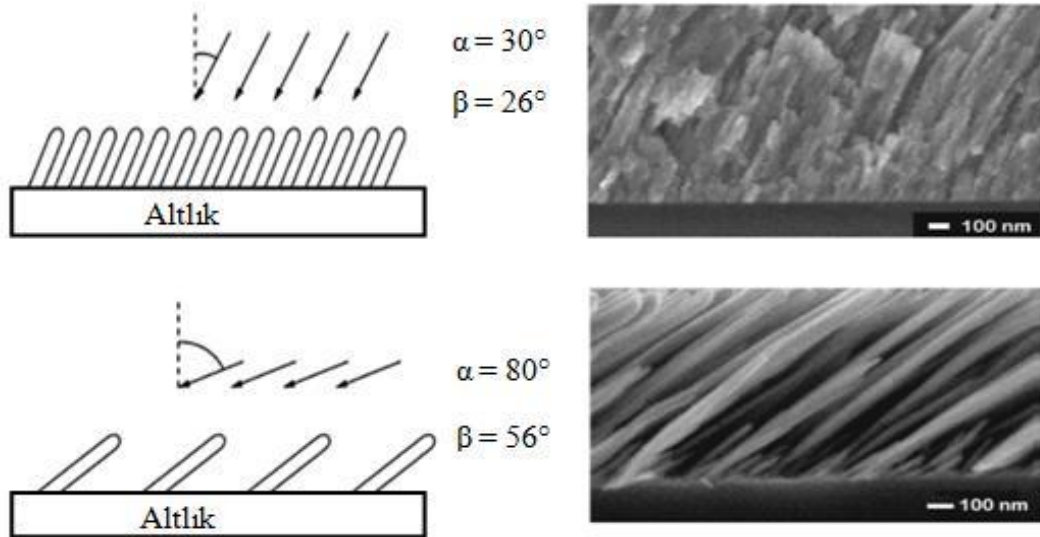
$$\beta = \alpha - \arcsin \frac{1 - \cos \alpha}{2} \quad (2.2)$$

$\alpha$  : Altlık açısı (buhar geliş açısı),  $\beta$  : Kolonların açısı



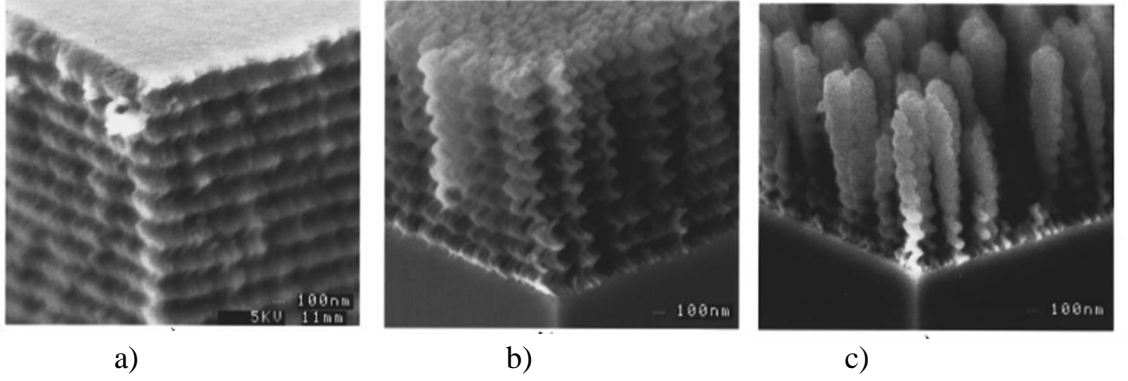
Şekil 2.7: Altlık normaline göre buhar geliş açısı ve oluşan film kolon açılarının şematik gösterimi (Robbie, Sit ve Brett, 1998).

Buhar geliş açısının şekilli ince filmlere etkisi, açı bağıntılarında da anlaşılacağı üzere, kolonların eğiklik açısını değiştirerek film morfolofisinin yoğun yada boşluklu yapıda oluşmasına sebep olmaktadır. Altlık normaline göre buhar geliş açısı ( $\alpha$ ) artması kolonların eğiklik açısı ( $\beta$ )' yı da arttıracığından kolonların eğimi artar ve daha boşluklu bir yapı oluşmasına sebep olur. Şekil 2.8' de altlığın dönmediği durumda  $30^\circ$  ve  $80^\circ$  lik buhar geliş açısı altında Robbie ve arkadaşlarının yaptığı çalışmalarda elde edilen eğik kolonsal yapıdaki filmler gösterilmektedir. Bu büyümelerde sırasıyla  $30^\circ$  ve  $80^\circ$  için Tait' in türettiği eşitlik ile hesaplanan kolon açıları  $26^\circ$  ve  $56^\circ$  iken, ölçülen değerler ise  $22^\circ$  ve  $52^\circ$  dir (Robbie, Sit ve Brett, 1998).



Şekil 2.8: Altlığın dönmediği durumda farklı açılarda biriktirilmiş ve kolon açıları hesaplanmış Cr filmler (Robbie, Sit ve Brett, 1998).

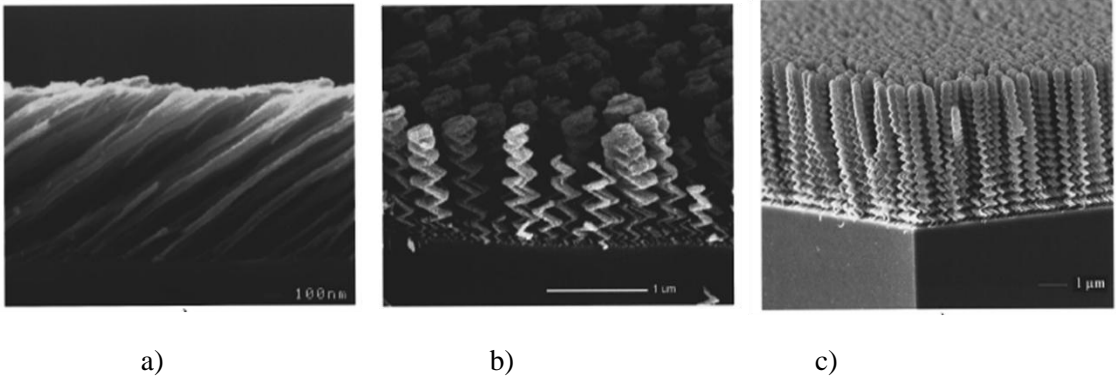
Ayrıca geliş açısı (gölgeleme etkisi) arttıkça oluşan şekillerin yoğunluklarının azaldığı gözlemlenmiştir. Robbie ve Brett'in yapmış olduğu bir başka çalışmada üretilen ve Şekil 2.9' da görülen şekilli filmlerde sırasıyla 75°, 85° ve 88° için, toplam yığının %89, %42 ve %22' si olarak yoğunluk gösterdiği hesaplanmıştır (Robbie ve Brett, 1997).



Şekil 2.9: Aynı biriktirme koşullarında büyütülmüş, a)75° b)85° c)88° geliş açısında ( $\alpha$ ) oluşan SiO<sub>2</sub> şekilli ince filmler (Robbie ve Brett, 1997).

- ❖ **Altlığın dönüş hızı:** Altlığın dönüş hızının kontrolü ile zigzag, C-, S- şekilli gibi hemen hemen her tür şekle sahip 2-boyutlu morfolojiler üretilebilir. Altlık eğik açı altında sabit durumda iken atom buharının geliş yönünde eğik kolonlar elde edilir iken yine bu prensibe uygun olarak altlığın hareket ettiği durumlarda altlık üzerindeki kolonların büyümesi buhar kaynağının pozisyonunu yani atom buharının geliş yönünü takip edecektir. Böylece film morfolojisi istenilen şekilde geliştirilebilir.

Şekil 2.10' da Robbie ve Brett'in altlık hareketinin etkisini göstermek için yaptıkları çalışmada elde edilen ince filmlerin kesit görüntüleri görülmektedir. Öncelikle altlık 85° eğik konumda ve hareketsiz iken Şekil 2.10.(a)' daki eğik kolonları elde etmişlerdir. Ardından yapılan deneylerde, altlık aynı konumda iken eşit zaman aralıklarında düzenli olarak 180° lik döndürmeler ve eşzamanlı biriktirmeler ile Şekil 2.10.(b)' deki zigzag yapılar, Şekil 2.10.(c)' de ise altlık aynı açı değerinde iken sürekli olarak belirli bir hızda döndürüldüğünde elde edilen burgulu yapılar görülmektedir (Robbie ve Brett, 1997).



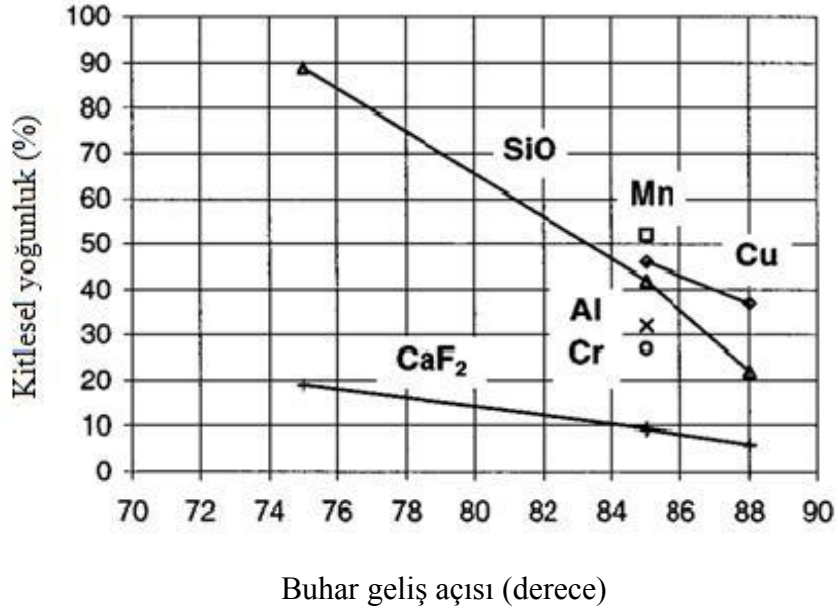
Şekil 2.10: Sabit altlık açısında, farklı altlık hareketlerinde elde edilen yapılar; a) Eğik kolonsal, b) Zig-zag, c) Burgulu morfolojiler (Robbie ve Brett, 1997).

Altlık dönüş hızının değiştirilmesi ayrıca kolonların boy / genişlik oranını da değiştirecektir. Altlığın dönüş hızı arttırıldığı zaman gelen atom buharındaki atomlar nano boyuttaki kümecikleri bir tam dönme süresinde oluşturamayacaktır. Gelen atom buharı altlık düzlemine dairesel bir kaynaktan geliyormuş gibi davranır ve silindirik olarak bir buhar akışı elde edilir. Bu şekilde kolonsal büyüme sürekli olarak kaynak yönünde büyümeye zorlanır. Altlığın dönüş hızı arttıkça gelen buhar akışı daha dar yarıçapta gelecek ve oluşan kolonların yapısını geniş spiral yapıdan dik-ince kolonsal yapıya doğru değiştirecektir (Şener 2005).

❖ **Biriktirme hızı:** Altlığa gelen atom buharının zamana göre geliş miktarının sabit tutulması şekilli ince filmin oluşumunu etkileyen değişken parametrelerden biri azaltılmış olur ve böylece film büyümesi kontrollü bir şekilde olur. Biriktirme hızı sabit olduğunda, her bir çevrimde altlığa eşit miktarda atom gelmesi sağlanır ve film morfolojisi kontrol edilebilir. Kaplama sırasında, birikme hızı zamanla artmasından dolayı birbirinden ayrı kolonların birleştiği; birikme hızının azalması durumunda ise kolonlar arasındaki mesafenin arttığı gözlemlenmiştir. Biriktirme hızı ile ilgili olarak yapılan bir çalışmada, biriktirme hızı arttırıldığında oluşan adacıklar arası mesafe ile adacıklar üzerinde ikinci katmanın çekirdeklenmesi için gerekli çapın dolayısıyla oluşan adacıkların genişliklerinin azaldığı belirlenmiştir (Şener 2005).

❖ **Malzemenin cinsi:** Malzemenin ergime sıcaklığı ile adatom mobilitesi arasında ters bir orantı vardır. Ergime sıcaklığı yüksek olan malzemelerin adatom mobilitesi yani atomik boyutta hareketliliği daha az olur. Benzer şekilde düşük ergime sıcaklığındaki malzemelerin ise adatom mobilitesi yüksektir. Ayrıca farklı kristal yapıları, sahip

olduğu farklı atom mobilitelerinden dolayı farklı büyüme hızı göstermektedir (Şener 2005). Şekil 2.11’ de farklı ergime sıcaklıklarına sahip malzemeler kullanılarak farklı buhar geliş açılarında büyütülmüş filmlerin dolu kütleyle göre yoğunluk oranları verilmiştir. Cu, Mn gibi düşük ergime sıcaklığına sahip malzemelerde atom mobilitesi yüksek olduğundan daha yoğun filmler oluştuğu; düşük atom mobilitesine sahip  $\text{CaF}_2$  ise aynı geliş açısı ile biriktirildiği zaman daha az yoğun, boşluklu bir yapının oluştuğu gözlenmiştir (Robbie ve Brett, 1997).

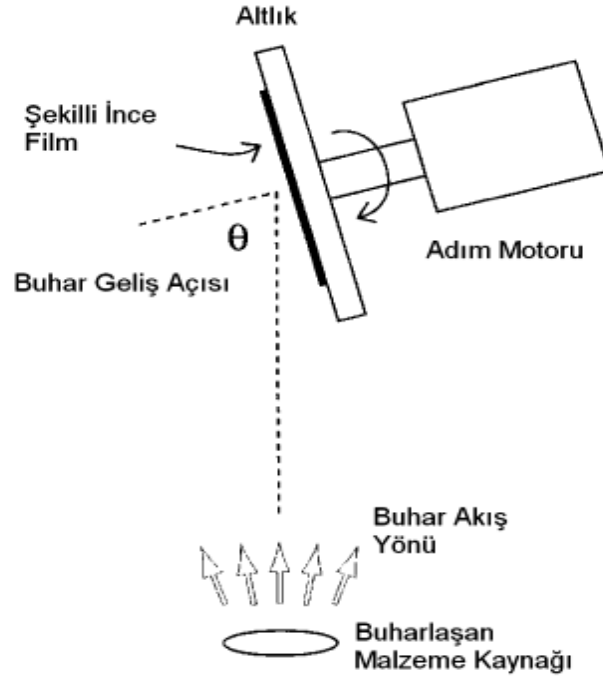


Şekil 2.11: Bazı malzemeler için buhar geliş açısının fonksiyonu olarak film yoğunluğu (Robbie ve Brett, 1997).

- ❖ **Yüzey topografyası:** Altlık üzerine önceden işlem yapılarak (litografik işlem) sanal çekirdeklenme merkezleri oluşturulması sağlanabilir. Böylece ince filmin sadece bu çekirdeklenme merkezleri üzerinde oluşması ile daha kontrollü, daha boşluklu ve düzenli morfolojiler oluşturulabilir. Altlığa gelen atom buharı tercihli olarak bu merkezler üzerinde birikerek, bu yükseltilerin ve onların gölgelerinin oluşacak filmi periyodik olarak çekirdeklenmeye zorladığı bir yapı oluşacaktır. Sonuçta elde edilen bu yapı düzenli bir film morfolojisi oluşmasına sebep olur. Sanal çekirdeklenme merkezleri oluşturulmazsa düz yüzey üzerinde çekirdeklenmeler rastgele yerleşir ve oluşan film yapısı da sanal çekirdeklenme ile biriktirilene göre daha düzensiz bir yapıda olur (Şener 2005).

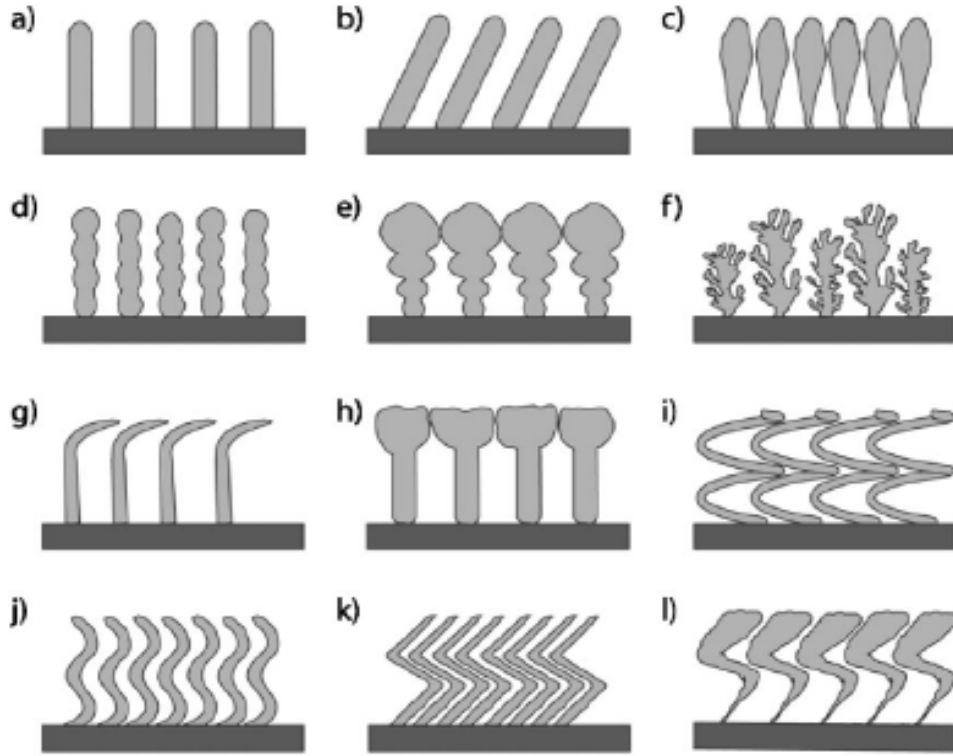
### 2.3. Eğik Açılı Biriktirme Yöntemi

Eğik açıyla biriktirme yöntemi (GLAD), Şekil 2.12' deki şemada görüldüğü üzere, altlık açısı sebebiyle altlığa gelen buhar atomlarının birikme açısına ve adım motorunun hareketine bağlı olarak altlık üzerinde biriktirilen film farklı morfolojilere sahip şekilli film olarak elde edilebilir. Adım motoru ile altlığa gelen atom buharının istenilen açı ile gelmesi ve kaplama sırasında altlığın istenilen hızda hareket ettirilmesi sağlanabilir. Şekil 2.12' de gösterilmeyen ikinci bir adım motoru ile kaplama sırasında altlık açısı değiştirilebilir (Robbie ve Brett, 1997).



Şekil 2.12: Eğik açıyla biriktirme yönteminin şematik gösterimi (Robbie ve Brett, 1997).

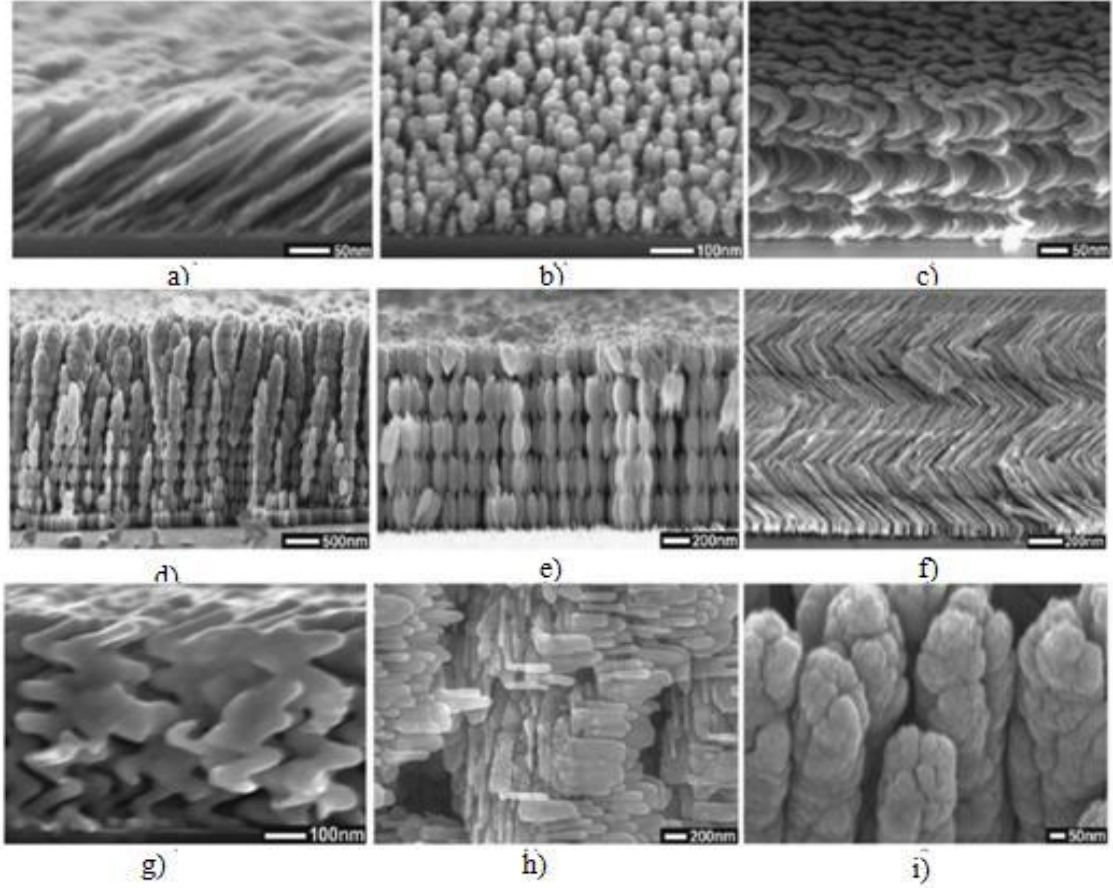
Eğik açıyla biriktirme yöntemi, termal buharlaştırma, sıçratma ve elektron demeti buharlaştırma veya diğer ince film büyütme yöntemlerinde metal, iletken, yarıiletken ve çok çeşitli uygun malzemeler kullanılarak uygulanabilir. Eğik açıyla biriktirme yönteminde, üretilen ince filmlerde altlığın dönüş hızına ve atom buharının geliş açısına bağlı olarak, Şekil 2.13' te şematize edildiği gibi farklı morfolojilere sahip filmler büyütülebilir (Robbie ve ark. 2004).



Şekil 2.13: Eğik açıyla biriktirme yöntemi ile üretilebilen çeşitli nano boyutlu yapıların şematik gösterimi  
a)Düz kolonlar, b)Eğik kolonlar, c)-d)-e)Değişik çaplarda sütunlar, f)Dallanmış yapılar, g)-h)Başlıklı kolonlar, i)Sarmal yapı, j)Dalgalı kolonlar, k)-l)Zigzag kolonlar (Robbie ve ark. 2004)

Robbie ve ark. yüksek vakum sistemli eğik açı ile biriktirme (UHV GLAD) çalışmalarında yüksek vakum şartları altında, değişik malzeme ve altlıklar kullanılarak üretilmiş eğik, spiral ve daha kompleks yapılarda şekilli ince filmlerin SEM görüntüleri Şekil 2.14' te verilmiştir.





Şekil 2.14: UHV GLAD yöntemi ile üretilmiş şekilli ince filmlerin SEM görüntüleri a) Eğik Si kolonlar, b) Biriktirme sırasında eğik altlığın sürekli olarak döndürülmesi ile oluşan sütunlu (pillar) film, c) Si spiral kolonlar, d) Si boğumlu kolonlar, e) Tabanında yansımayı önleyici yüzey bulunan Si boğumlu kolonlar, f) Si kare sarmal yapılar, g) Cu zig-zag kolonlar, h) Si eğimli kare sarmal yapılar, i) Dallanmış yapıda Si kolonlar (Robbie et al., 2004).

#### 2.4. Şekilli İnce Filmlerin Üretim Yöntemleri

Şekilli ince filmler eğik açılı biriktirme yönteminin uygulanabildiği tüm üretim teknikleri ile üretilbilirler (Şener 2005). Üretim yönteminin seçimi ise üretilmek istenilen filmin morfolojisi ve özelliklerine, kullanılan malzemeye ve filmin kullanım alanına bağlı olarak tercih edilir. Şekilli ince filmlerin üretiminde çoğunlukla fiziksel buhar biriktirme yöntemleri kullanılır. Temel olarak kullanılan fiziksel buhar biriktirme yöntemleri ise;

- Termal buharlaştırma
- Sıçratma
- Bombardımanla genişletilmiş buharlaştırma

şeklinde 3 ana başlık altında toplanabilir (Lakhtakia ve Messier 2004).

Çizelge 2.1: Şekilli ince film biriktirmede kullanılan fiziksel buhar biriktirme yöntemlerinin karakteristik özellikleri. Buhar akışındaki enerji, tek bir partikülün hedef yüzeyine çarpmadan hemen önceki enerjisidir (Lakhtakia ve Messier 2004).

Biriktirme Yöntemi	Kaplama Basıncı (Torr)	$d_{s-s}$ (mm)	Buhar akışı		Bombardıman akışı	
			Yönlendirme	Enerji (eV)	Yönlendirme	Enerji (eV)
<b><u>Termal Buharlaştırma</u></b>						
<i>Sıcak Flaman</i>	$10^{-6} - 10^{-2}$	1500-150	Var	<1	-	-
<i>Elektron Demeti</i>	$10^{-6} - 10^{-2}$	1500-150	Var	<1	-	-
<b><u>Bombardıman -Genişletilmiş Buharlaştırma</u></b>						
<i>İyon Kaplama</i>	$10^{-4} - 10^{-1}$	1500-300	Var	<1	Var	Değişken
<i>Aktive Reaktif Buharlaştırma</i>	$10^{-5} - 10^{-3}$	1500-500	Var	<1	Yok	Düşük
<i>Düşük Voltajlı İyon Kaplama</i>	$10^{-4} - 10^{-3}$	1500-500	Var	<1	Var	Değişken
<b><u>Ark</u></b>	$10^{-5} - 10^{-3}$	1500-500	Mümkün	10-100	Mümkün	10-100
<b><u>Sıçratma Yöntemleri</u></b>	$10^{-4} - 10^{-1}$	500-50	Yok	1-5	Mümkün	Değişken
<b><u>İyon Demeti Yöntemleri</u></b>	$10^{-6} - 10^{-2}$	1500-100	Var(İyon demeti sıçratma hariç)	Değişken	Var(İyon demeti sıçratma hariç)	Değişken

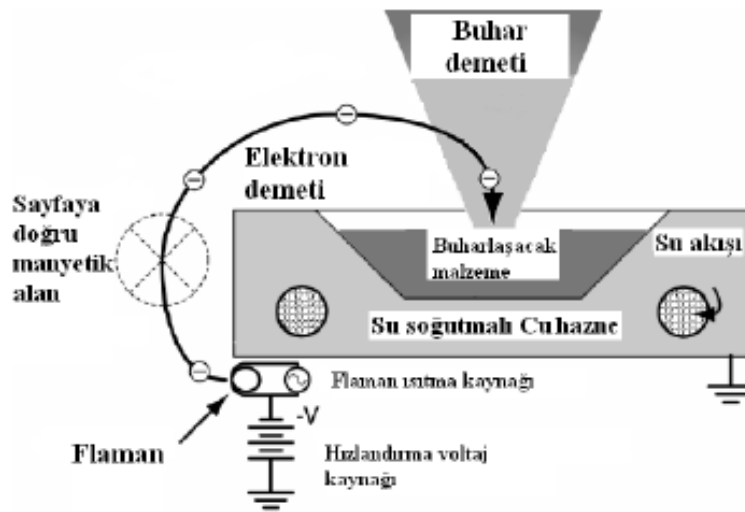
Çizelge 2.1’ de kullanılan buhar biriktirme yöntemleri ile ilgili genel bilgiler verilmiştir. Bu bilgiler arasında kontrol edilmesi gereken parametreler kaplama sırasındaki ortam basıncı, buhar kaynağı ile altlık arası mesafe  $d_{s-s}$ , buhar ve bombardıman akışının yönlendirilmesi ve enerji değerleridir. Şimdiye kadar yapılmış çalışmaların çoğunda termal buharlaştırma yöntemi kullanılmıştır, sıçratma ve darbeli lazer biriktirme yöntemi ile yapılmış yalnızca birkaç çalışma literatürde yer almaktadır. Biriktirme işlemi sırasında ortamın basınç değerleri  $10^{-6} - 10^{-1}$  Torr civarındadır. Buhar kaynağı ile altlık arasındaki mesafe 50-1500 mm arasında değişmektedir. Buhar akışının kontrolü anizotropiyi kontrol edebilme açısından önemlidir ve bu sebep ile akışın kısmen veya tamamen yönlendirilmiş olması gerekir. Çizelge 2.1’ de kullanılan yöntemler ile ilgili genel bilgi verilmiştir. Tez kapsamında deneysel çalışmaların

bir kısmında kullanılan elektron demeti buharlaştırma yöntemi daha detaylı olarak açıklanmaktadır.

#### 2.4.1. Elektron Demeti İle Fiziksel Buhar Biriktirme Yöntemi

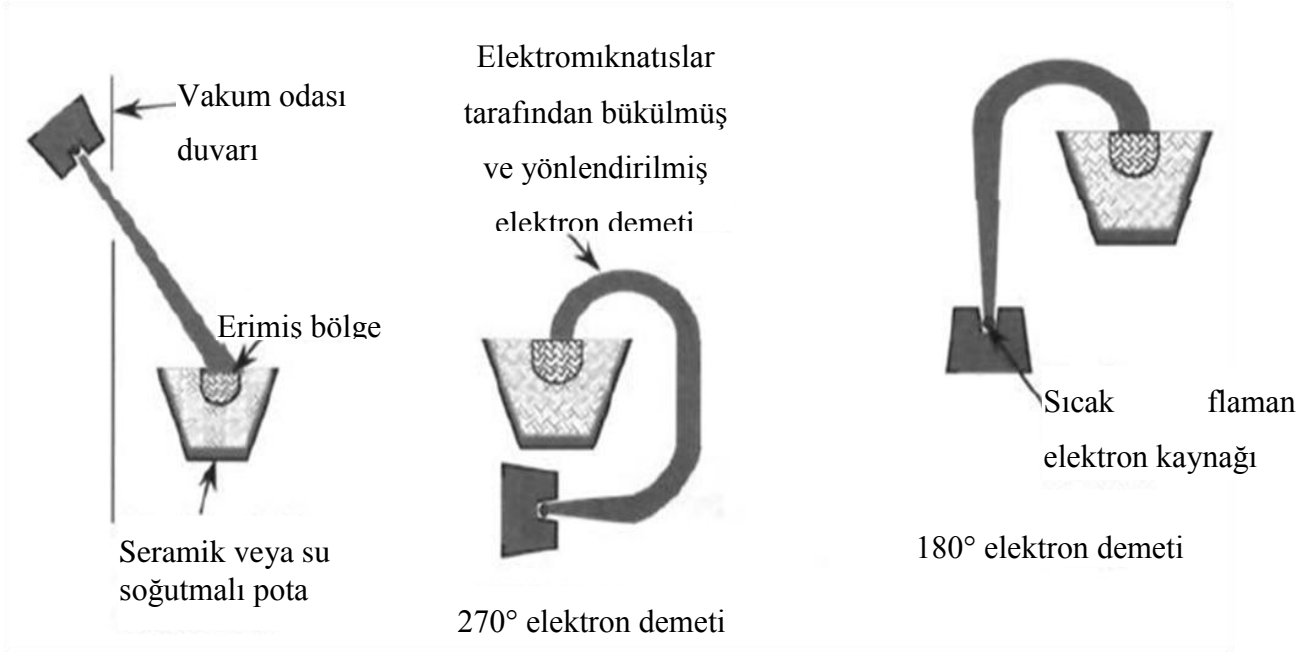
Yüksek ergime sıcaklığına sahip, özellikle seramik, cam, karbon gibi iletken olmayan, malzemelerin termal ve rezistif yöntemler ile buharlaştırılmasında problemler ile karşılaşmıştır (Mattox 1998, Bishop 2007). Elektron demeti ile buharlaştırma yönteminde bu problemlerin üstesinden gelinmiştir. Bu yöntemde elektron demeti sarf malzeme üzerine yönlendirilerek doğrudan malzemenin buharlaşması sağlanır ve böylece diğer yöntemler kullanıldığında ortaya çıkan pota ve ısıtıcılardan kaynaklanan safsızlıklar da giderilmiş olur. Buharlaşan malzeme pota üzerindeki altlık malzemenin yüzeyinde biriktirilir (Bishop 2007).

Bu yöntemde, bir flamana uygulanan yüksek potansiyel fark ve akım ile flaman yüksek sıcaklığa ısıtılır. Isınan flamandan termoiyonik salınım ile elektronlar saçılmaya başlar (Mattox 1998). Bu elektronlar ivmelendirilerek hızlandırılır ve manyetik alan yardımı ile pota içindeki sarf malzemesinin üzerine düşürülerek malzemenin ergiyerek buharlaşması ya da doğrudan süblimleşmesi sağlanır. Şekil 2.15' te görüldüğü gibi sarf malzemesi su soğutmalı pota içine yerleştirilir. Bu şekilde pota ile yüzey arasında bir termal gradyan oluşur ve potaya yakın kısımlarda malzeme katı halde kalırken, elektron demetinin düştüğü kısımda havuz şeklinde bir eriyik oluşur. Bu şekilde sarf malzemesi daha yüksek saflıkta buharlaştırılır (Mattox 1998).



Şekil 2.15: Elektron demeti buharlaştırma yönteminin şematığı (Rockett 2007)

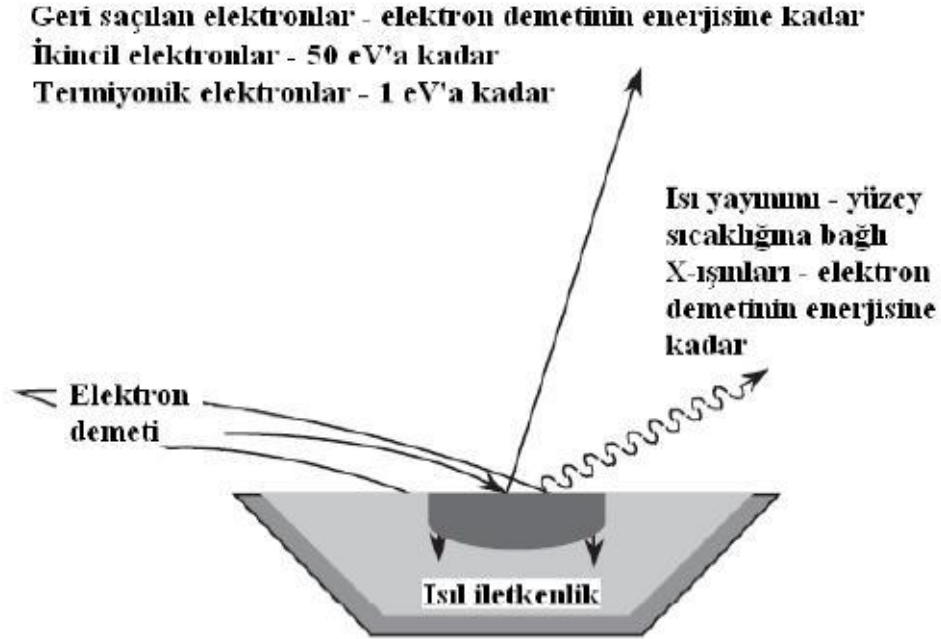
Flamana uygulanan potansiyel farkı 4-20 kV arasındadır. Manyetik alan yardımı ile flamandan saçılan elektronlar farklı açılarda, flaman potanın tam altında ise  $270^\circ$ , yan tarafında ise  $180^\circ$ , saptırılarak buharlaştırılacak malzeme üzerine düşürülebilir (Bishop 2007). Manyetik alanın diğer bir avantajı da buhar kaynağı üzerinde tarama yapmaya olanak vererek daha homojen bir buharlaşmayı ve erimenin malzeme yüzeyinde kalmasını sağlamaktır. Ayrıca biriktirilen filmin stokiyometrisinin sağlanması, buhar akışının yönlülüğü, malzemedeki yararlanma verimliliği, ince filmlerin yapısal ve morfolojik kontrolü, yüksek ergime sıcaklıklarına sahip malzemelerin buharlaştırılabilmesi ve yüzeyde tarama yapılarak homojen buharlaştırma yapmanın mümkün olması sistemin diğer avantajlarıdır (Aydoğan 2010).



Şekil 2.16: Farklı elektron demeti kaynak ve yollarının şematik gösterimleri (Bishop 2007)

Kullanılacak flaman malzemesinin seçiminde; flaman üzerinden akım geçtiği zaman salınacak olan elektronların miktarı, erişilecek olan sıcaklık miktarı ve kullanılan metalin iş fonksiyonu gibi özellikler önemlidir. Bu özelliklerde dikkate alınarak seçilen flaman genellikle tungstendir. Yüksek sıcaklıklarda, belirli bir süre kullanımdan sonra tanelerde gerçekleşen büyümeler ile yarıçap artarak kristal taneler birleşmeye başlar ve impuriteflerin flamanın direncinin artırmasına sebep olur. Bu şekilde flamanın hata yapma olasılığı artar. Bu durumun önlenmesi için tungsten flamanlar toryum ile katkılanabilir (Bishop 2007). Elektron demeti malzeme yüzeyine çarptığında sadece ısıya neden olmaz, aynı zamanda X-ışınları, ikincil, geri

saçılan ve termiyonik elektronların çıkışına da neden olur. Şekil 2.17' de elektron demeti sarf malzemeye geldiğinde gerçekleşen etkileşimler şematize edilmiştir.



Şekil 2.17: Elektron demeti ile kaynak malzeme arasındaki etkileşimlerin şematik gösterimi (Rockett 2007)

## 2.5. Şekilli İnce Filmlerin Kullanım Alanları

Şekilli ince filmlerin kullanım alanlarını genel olarak grupladığımızda; optik, kimyasal, elektronik ve biyolojik olarak 4 ana başlık altında toplayabiliriz. Düz ince filmler homojen ve anizotropik bir sürekliliğe sahip iken, şekilli ince filmler tek yönlü homojen olmayan, anizotropik bir sürekliliğe sahiptir. Şekilli ince filmlerin boşluklu yapıda olmaları sebebiyle, temel özellikleri yapılarına;

- i. Akışkanlar difüz ettiğinde,
- ii. Polimerler, sıvı kristaller, inorganik katılar vs. girdiğinde

homojen olmayan bir şekilde değişir. Bunun sonucunda ise genel olarak;

- I. Biyolojik, nükleer ve kimyasal önemdeki akışkanlar için optik sensörlerde,
- II. Elektronik devreler ile çift oluşturabilen lineer veya lineer olmayan optik devrelerde,
- III. Çok katmanlı elektronik çiplerdeki çok düşük geçirgenliğe sahip bariyerlerde,
- IV. Mikro-elek, virüs tuzakları, biyo-uyumlu altlık gibi biyomedikal aygıtlarda,

belli bir amaca yönelik olan reaktörlerde kullanılabilir (Messier, ve Lakhtakia, 1997).

Birçok farklı katmandan oluşan ve geniş bir tasarım alanına sahip olan, geleneksel kristal optik uygulamaları ile elde edilemeyecek kompakt aygıtlar üretilebilir. Dendritik yapıdaki filmler güneş pilleri uygulamalarında, boşluklu yapıdaki filmler gaz sensörü ve fotokatalist olarak, optik cihaz uygulamalarında kullanılabilir. Özellikle  $TiO_2$  filmleri optik cihazlar için çok uygundur.  $CuIn_xGa_{1-x}Se_2$  güneş pilleri için uygun malzeme olarak görülmektedir. Kimyasal sensör uygulamalarında, yüksek boşluk oranına göre, akışkanlar ŞİF yapısına kolayca girebilir ve tüm genel özelliklerini değiştirir (Mahalik 2006).

Yüksek boşluk oranına ve geniş yüzey alanı özellikleri ŞİF'i kimyasal uygulamalar için aday gösterir. Özellikle gaz sensörü uygulamaları açısından yüksek oranda boşluğa ve geniş yüzey alanına sahip olmaları önemlerini artırır. Optik uygulamaları yanında,  $TiO_2$  şekilli ince film, çok fazla çalışılan (Weinberg ve Garber, 1995; Suzuki ve ark. 2001) ve hem gaz hem sıvı faz reaktanları için geliştirilen fotokatalitik bir malzemedir (Mahalik 2006).

Biyoteknolojide kullanımları ise; mikro kanallar, moleküler biyoloji alanında genetik malzemeler ve proteinlerin ayrıştırılması ve belirlenmesi gibidir. Örneğin; yüzey alanını artırdığı için mikro kanalların şekilli filmler ile kaplanması (Harris ve ark., 2000) buna örnek bir kullanım alanıdır (Ohring 1992). Yüksek yüzey alanına sahip olan mikro kanallarda filtreleme ve birbirinden ayırma işlemlerinden daha hızlı cevap alındığı Gürlük (2009) tarafından belirtilmiştir (Sezgin 2010).

Gürlük (2009) tarafından da belirtildiğine göre; GLAD yöntemi ile kontrol edilebilen morfolojiye sahip olan ince filmlerde boşluklu inorganik yapıya sahip olanlar; üç boyutlu fotonik bant boşluklu kristaller, nem sensörleri, optoelektronik aletlerde kullanılabilirler. GLAD yöntemiyle üretilen ince filmlerin diğer uygulama alanları ise optik polarizörler, yüksek çift kırımlı iki eksenli filmler, manyetik depolama araçları ve aktüatörlerdir (Sezgin 2010).

## **2.6. Organik Yarıiletkenler ve Özellikleri**

Sentetik organik malzemeler, örneğin plastikler, günlük yaşantımızın her alanında kullanılmaktadır. Bilimin ve teknolojinin gelişmesine paralel olarak organik yarıiletken malzemelerin de keşfi sürpriz olmamıştır. Elektronik malzemelerin temel yapıtaşı olan inorganik yarıiletkenlerin yerlerini organik yarıiletkenler ile yer değiştirmesi beklenen bir sonuçtur. Bu değişim kullanılan cihazların hafiflik ve esneklik gibi avantajlar kazanmasını da sağlayacaktır. Yeni organik yarıiletken malzemelerin muhtemel uygulama alanlarından bir

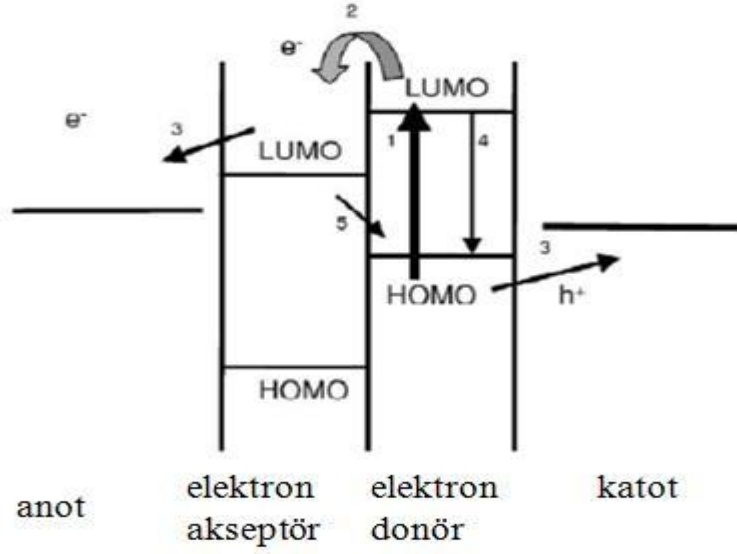
tanesi de güneş pilleri olacaktır (Zafer, 2006). Bu güneş pilleri boya duyarlı güneş pilleri, organik güneş pilleri ve farklı konsantrasyonlarda III/V-tandem yapıları içeren güneş pilleri olarak gruplandırılabilir (Goetzberger ve Hebling, 2003).

Organik güneş pili üretiminin potansiyel esin kaynağı düşük üretim maliyetleri, organik yarıiletkenlerin esnek yapılı ve geniş yüzeylere kaplanabilir olmaları, kolay üretilebilir ve istenilen yüzeye uygulanabilmeleri olmuştur. Bu teknolojinin temeli elektron verici ve elektron alıcı moleküller arasında meydana gelen etkin elektron transferinin gözlenmesi ile başlamıştır.

Organik güneş pilleri ile ilgili mevcut çalışmalarda kullanılan malzemeler, iletken polimerler, boyalar, pigmentler, sıvı kristalleri içermektedir. Bunların içinde en çok ilgiyi çeken iletken polimerler ve sıvı kristalleridir. İletken polimerler birbirlerine ardışık tek ve çift karbon-karbon bağları ile bağlanmış, tekrarlanan gruplardan oluşmuş, uzun zincirli makro yapılardır. Tekli bağ  $\sigma$ - (sigma) bağıdır, çiftli bağ biri  $\sigma$ - bağı diğeri ise  $\pi$ - (pi) bağıdır. Elektronlar bu konjuge sistem üzerinde delokalize durumdadır. Uygun katkılandırma ile iletken hale getirilebilir; yükseltgenerek p-tipi polimer, indirgenerek n-tipi polimer elde edilir. p-tipi malzeme elektronu alınmış ve  $\pi$ -orbitallerinde pozitif boşluk bırakılmış malzemelerdir. Bu boşluk komşu molekülden zıplayan  $\pi$ -elektronları ile doldurulur. Bu elektron transferi polimer malzemelerde iletkenliği gösterir.

Anorganik kristal malzemelerdeki fotovoltaik özellikler, enerji bandı modeliyle açıklanabilirken organik malzemelerde gerçekleşen durum daha farklıdır. Organik güneş pillerinde, inorganik güneş pillerinde olduğu gibi üç boyutlu kristal yapı bulunmaz. Bunun yerine farklı molekül içi ve moleküller arası etkileşimler yer alır. Organik malzemeler en iyi olarak ayrık moleküler orbital (HOMO ve LUMO) enerjileri ile açıklanabilir. Kimyasal reaksiyonlar sonucunda oluşan kovalent bağlı hidrokarbonların  $\pi$ -orbitalleri iki farklı orbitalden meydana gelir. Bunlar düşük enerjili bağlayıcı  $\pi$ -bağlanma orbitali ve yüksek enerjili karşıt bağlayıcı  $\pi^*$ -antibağlanma orbitali olarak adlandırılır. Delokalize olmuş  $\pi$ -orbitali işgal edilmiş en yüksek moleküler orbital (The Highest Occupied Molecular Orbital-HOMO) ve  $\pi^*$ -orbitali ise boş kalmış en alt moleküler orbitaldir (The Lowest Unoccupied Molecular Orbital-LUMO). HOMO ve LUMO arasındaki enerji farkı yarıiletkenin malzemenin enerji bant aralığı olarak kabul edilir. Enerji bant aralığına eşit veya daha büyük enerjiye sahip fotonların malzeme tarafından soğurulması ile  $\pi$ -orbitali ve  $\pi^*$ -orbitallerinde eksitonlar oluşturulur. Eksitonlar elektrostatik etkileşimler ile birbirine bağlı olan uyarılmış

elektron boşluk çiftleridir ve organik yarıiletken malzeme içinde tek bir tür gibi hareket ederler. Eksitonlar farklı yapıdaki malzemeler kullanılarak oluşturulmuş heteroeklemler tarafından oluşturulan etkin elektrik alanlar yardımı ile ayrılır. Elektrik alan etkisi ile elektron, soğurucu molekülün iletim bandından akseptör molekülünün iletim bandına geçer. Akseptör malzemesinin iletim bandı kenarı, soğurucu malzemenin iletim bandından daha aşağıda olması gerekir. Bu şekilde elektronlar ve boşluklar ayrı bölgelerde toplanmış olur. Geri yük transferlerini önlemek amacıyla elektron ve boşluklar farklı malzemelerde toplanır. (Zafer, 2006)



Şekil 2.18: Donör akseptör heteroeklemin şematik gösterimi.

Organik fotovoltaik malzemeler ile inorganik yarıiletkenler arasındaki en önemli farkları şu şekilde sıralayabiliriz;

- Eksitonlar birbirlerine sıkıca bağlıdır ve kendiliğinden ayrışma gerçekleşmez. Bu da yük taşıyıcılarının oluşumunun sadece fotonların soğurulmasına bağlı olmadığını gösterir.
- Yük taşıyıcıları bandlar içerisinde taşınmaz bunların yerine lokalize olmuş durumlar arasında gerçekleşir ve mobiliteleri düşüktür.
- Güneş spektrumu ile karşılaştırıldığında optik absorpsiyonun spektral aralıkları nispeten daha dardır.
- 100 nm'den daha az kalınlıkta olan filmlerde yüksek absorpsiyon katsayıları ( $\sim 10^7 \text{ cm}^{-1}$ ) elde edilebilir ki bu da optik absorpsiyon yoğunluğunu arttıran önemli bir faktördür.



- Organik fotovoltaik malzemeler, tek boyutlu yarıiletkenler olarak optik ve elektronik özellik açısından yüksek derecede anizotropiktir ve bu da aygıt tasarımı için yararlı bir potansiyeldir.
- Birçok malzeme su ve oksijen varlığında bozulmaya karşı hassastır.

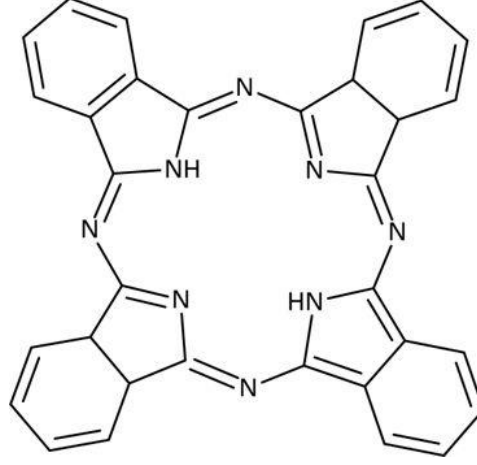
Görünür bölgede foton salınımı için optik eksitonların  $\pi$ - $\pi^*$  geçişlerinde uyarılması gerekir. Konjuge katılarda, kırmızı veya kızılötesi bölgedeki absorpsiyon daha zordur ve bu malzemelerin birçoğu üzerine düşen güneş ışığının mavi veya yeşil bölgelerinde absorpsiyon gerçekleştirir. Bununla birlikte, absorpsiyon bant genişliği konjugasyonun derecesine bağlıdır ve yüksek konjuge boya molekülleri ile geniş bir spektral hassasiyet elde edilebilir.

Organik fotovoltaik malzemeleri üzerinde bazı kısıtlamalar meydana getiren özellikleri ise şu şekilde sıralayabiliriz.

- Eksitonların ayrıştırılması için elektrik alan gibi güçlü itici bir kuvvetin olması gerekir.
- Yük taşıyıcılarının düşük mobiliteleri aygıtın faydalı kalınlığını sınırlar.
- Güneş spektrumdaki absorpsiyonun sınırlı olması fotoakımı sınırlar.
- Orbitallerdeki atlamalardan dolayı fotoakım ısıya duyarlıdır (Nelson, 2002).

### 2.6.1. Ftalosiyanın Yapısal Özellikleri

“Phthalocyanine” kelimesi Yunanca “naphtha (kaya yağı)” ve “cyanine (koyu mavi)” kelimelerinden türetilmiştir. Ftalosiyanın kelimesi ilk olarak Imperial Bilim ve Teknoloji Koleji’nde çalışan Profesör Reginald P. Linstead tarafından 1933 yılında, metalsiz ve metalli ftalosiyaninler ve bunların türevlerinden oluşan organik bileşikler sınıfını adlandırmak için kullanılmıştır. Metal ftalosiyaninler, organik molekülün merkezinde bulunan iki hidrojen atomunun periyodik tabloda yer alan her gruptan metaller ile yer değiştirmesi ile oluşmaktadır.



Şekil 2.19: Ftalosiyanın molekülünün genel yapısı

Ftalosiyanın bir rastlantı sonucu keşfedilmiş bir malzemedir. İlk defa 1907 yılında, Londra'daki South Metropolitan Gas Company' de çalışan Braun ve Tcherniac tarafından ftalimid ve asetik anhidritten yüksek sıcaklıkta o-siyanobenzamid üretimi sırasında mavi renkli bir yan ürün olarak elde edilmiştir. 1927 yılında Frioburg Üniversitesi'nde Diesbach ve von der Weid o-dibromobenzen ile bakır siyanid (CuCN) ile benzen nitrilleri elde etmeye çalışırken %23 verimle mavi renkli bir ürün elde etmişlerdir. İşlem sonucunda elde edilen kararlı bir yapıdaki kompleks ürün, daha sonradan da açıklandığına göre, bakır(II) ftalosiyanın idi. 1928 yılında ise Scottish Dyes Ltd. şirketinin Grangemouth tesislerinde endüstriyel olarak ftalikanhidrit ve amonyaktan ftalimid üretimi esnasında reaksiyon ortamında mavi-yeşil renkte bir safsızlık görülmüştür. İncelemeler sonucunda bu safsızlığın reaktörün cam astarındaki çatlaktan dışarı sızan ftalimidin dış demir gövde ile yaptığı bir ürün olduğu anlaşılmıştır. Demir ftalosiyanın (FePc) olarak adlandırılan bu madde çok kararlı ve çözünmeyen pigment özelliği taşımaktadır.

Ftalosiyanın ilk sentezinden yaklaşık 20 yıl sonra 1929 yılında, Imperial Chemical Industries tarafından desteklenen Professor Linstead ve arkadaşlarının ftalosiyanın molekül yapısını belirlemek için bir dizi araştırmaya başladılar ve 1933-1934 yıllarında bu çalışmaların sonuçları yayınlanmıştır. Ardından Robertson ve arkadaşlarının 1933-1940 yılları arasında metalli ftalosiyanın bileşiklerin (nikel, bakır, platin) X-ışını Kırınım Analizleri ile ilgili çalışmaları yayınlanmıştır (Robertson, 1935; 1936; Robertson ve Woodward, 1937; British Patent 322,169).

1930-1950 yılları arasında ftalosiyanın X-ışınları, absorpsiyon spektrumları ile polimorfizm, manyetik, katalizör, yükseltgenme ve indirgenme, sıvı kristal, fotoiletkenlik,

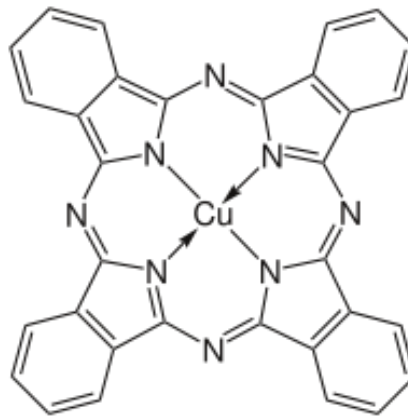
fiziksel, fotokimyasal, dielektrik ve yarıiletken özellikleri üzerinde çalışmalar yapılmıştır (Thomas 1990).

Ftalosiyenin birçok metal iyonu alabilecek büyüklükte, kompleks oluşumuna doğrudan katılabilen pirol halkarındaki dört azot atomu ile iki imino hidrojen atomu içeren iminoizoindolin ünitesinden oluşmuş simetrik bir makrohalkadır. Bu yapı daha sonra X-ışını Kırınım Analizi tekniği ile de doğrulanmıştır.

Ftalosiyenin molekülünün merkezindeki metal atomunun çevresindeki düzenli yapı, kovalent koordinasyon ile benzen ve nitrojen halkarındaki yüksek derecedeki aromatiklik molekülün kararlılığını açıklayabilir. Ayrıca ftalosiyeninler asit, baz, nem, sıcaklık, ışık ve çözücülerin önemli bir kısmına karşı kararlı yapı gösterir ve bozunmaya uğramaz. Çoğunlukla organik çözücülerde çok iyi derecede çözünürken, su içinde çözünmeye uğramazlar (Thomas 1990).

Molekülün bir bütün olarak geometrisini ve elektron yapısını belirleyen bu merkezin yapısı metal komplekslerin oluşumundaki kinetik parametrelerin belirlenmesinde önemli bir yere sahiptir. Molekülün elektronik yapısı N-H bağlarının kararlılığını ve solvent molekülü bağlama yatkınlığını belirler.

Ftalosiyenin molekülünün merkezindeki atomunun periyodik tablonun hemen hemen bütün metal iyonları ile yer değiştirebilmesi sonucu birçok metalli ftalosiyenin sentezlenebilmiştir. 1935 yılında özellikle mavi pigment olarak tanıtılan bakır ftalosiyenin çok miktarda üretilerek piyasaya sürülmüştür. İlk defa üretilen ve patenti alınan ftalosiyenin boyası ise polisülfonattır (British Patent 322,169.). Sonraki yıllarda çok sayıda ve çeşitte ftalosiyenin boyaları üretilmiştir.



Şekil 2.20: Bakır ftalosiyenin molekülünün yapısı

Ftalosiyanimler için genel olarak “pc” kısaltması kullanılır. Metalli ftalosiyanimler için metalin periyodik tablodaki standart kısaltması eklenerek yazılır. Metalli ftalosiyanimde (MPc) bulunan katyon kısmı ftalosiyanimden önce yazılarak kısaltma yapılır (CuPc gibi). Metalsiz ftalosiyanimler “serbest baz ftalosiyanim” (Pc), “dihidrojen ftalosiyanim” (H<sub>2</sub>Pc) yada sadece “ftalosiyanim” (Pc) olarak adlandırılır.

### **2.6.1.1. Ftalosiyanimlerin Genel Yapısı**

Ftalosiyanimlerin termal ve kimyasal olarak kararlı bir yapıya sahiptirler. Havada 400–500 °C’ ye kadar bozunmaya uğramazlar. Vakum ortamında ise metal komplekslerin büyük bir kısmı 900 °C’ den önce bozunmaz. Kuvvetli asitlere ve bazlara karşı dayanıklıdırlar. Bozunmadan süblimleşir ve kolay kristallenebilirler ve böylece çok saf ürünler elde edilebilir. Morötesi (UV) spektrumunda 400-700 nm arasında çok şiddetli absorpsiyona neden olur. Periyodik tabloda yer alan 70’ ten fazla metal ile metalo-ftalosiyanim sentezlenmiştir. Ftalosiyanim molekülünün ortasına yerleşen metal iyonunun metalo-ftalosiyanimlerin fizikokimyasal özellikleri üzerinde önemli bir etkisi vardır. Makrosiklik yapının okside-reduksiyon veya fotokimyasal uyarılmış haldeki özellikleri metalin özelliklerine oldukça bağlıdır.

### **2.6.1.2. Ftalosiyanimlerin Fiziksel Özellikleri**

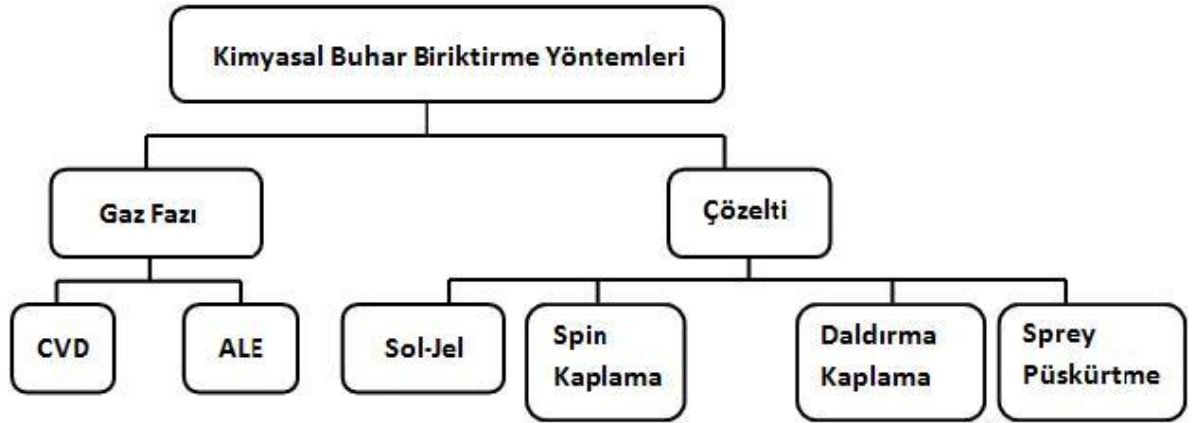
Oldukça kararlı yapıdaki ftalosiyanim bileşikleri moleküler fiziğin önemli bir inceleme alanıdır ve önemli deneylerde kullanılmışlardır. Linstead metalsiz ve birçok metalli ftalosiyanimlerin vakum ortamında süblimleştirme ile büyük tek kristaller oluşturarak yüksek saflıkta elde edilebileceğini göstermiştir. Robertson molekül yapılarını bilinen organik moleküllerin kristal yapılarını belirleme yönünde çalışmış ve metalsiz ftalosiyanim X-ışını analizi yapılan ilk organik yapı olmuştur. Sonuçta elde edilen yapılar Linstead tarafından önerilenler ile uyuşmakta ve aromatik karakteri yansıtan ftalosiyanimin  $\pi$  elektron sisteminin elektronik yer değiştirmesini göstermektedir.

$\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -,  $\pi$ -, R-,  $\rho$ - ve  $\epsilon$ -kristal fazlarının bulunması ile birlikte bakır ftalosiyanim ve diğer metal ftalosiyanimleri polimorfizm özellikleri ön plana çıkmıştır. 1967 yılında elektrofotografi uygulaması ile beraber metalsiz ftalosiyanimlerin  $\chi$ -fazı bildirilirken, 1977 yılında  $\rho$ -fazı, 1980’ lerin sonlarına doğru ise  $\eta$ - ve  $\tau$ - fazları metalsiz ve metalli ftalosiyanimler için elektrofotografik uygulamalarda fotoiletken tabakalardaki fotoreseptör olarak kullanıldığı bildirildi.

1930' lu yıllardan 1960' lı yıllara kadar ftalosiyanimler çeşitli malzemeler için renklendirici olarak kullanıldı (Thomas 1990). Ftalosiyanimlerin kullanım alanları gösterdiği özelliklerin çok çeşitliliği sayesinde giderek artmaktadır. Metalli ftalosiyanimler non-lineer optik, Langmiur-Blodgett (LB) filmlerinde ve elektrokimyasal cihazların yapımında kullanılırlar. Metalli ftalosiyanimlerin gösterdiği çok iyi elektriksel özellikler ve çok kaliteli ince film oluşturma özelliklerinden dolayı geniş araştırma ve çalışma alanları vardır. Ayrıca moleküler ve kristal yapıları kolayca değiştirilerek özellikleri incelenebilir.

## 2.6.2. Ftalosiyanim İnce Filmleri Büyütme Yöntemleri

İnce film üretim yöntemleri; fiziksel buhar biriktirme (PVD) ve kimyasal buhar biriktirme (CVD) olarak iki ana gruba ayrılır. Fiziksel buhar biriktirme yöntemi yüksek vakum altında farklı ısıtma yöntemleri (rezistans, lazer, elektron bombardımanı vs.) ile katı haldeki malzemenin buharlaştırılıp yüksek enerjili plazma elde edilmesi ile kontrollü olarak altlık yüzeyi üzerinde biriktirilmesi ile ince film elde etme yöntemidir. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi ise gaz fazında biriktirme ve çözelti tekniklerini içerir. Bunlar arasında başlıca olarak kimyasal buhar biriktirme (CVD), atomik tabaka epitaksi (ALE), sol-jel, spin ve daldırma kaplama yöntemleri sıralanabilir.



Şekil 2.21: Kimyasal buhar biriktirme yöntemleri (Perednis ve Gauckler, 2005).

### 2.6.2.1. Kimyasal Sprey Püskürtme Yöntemi

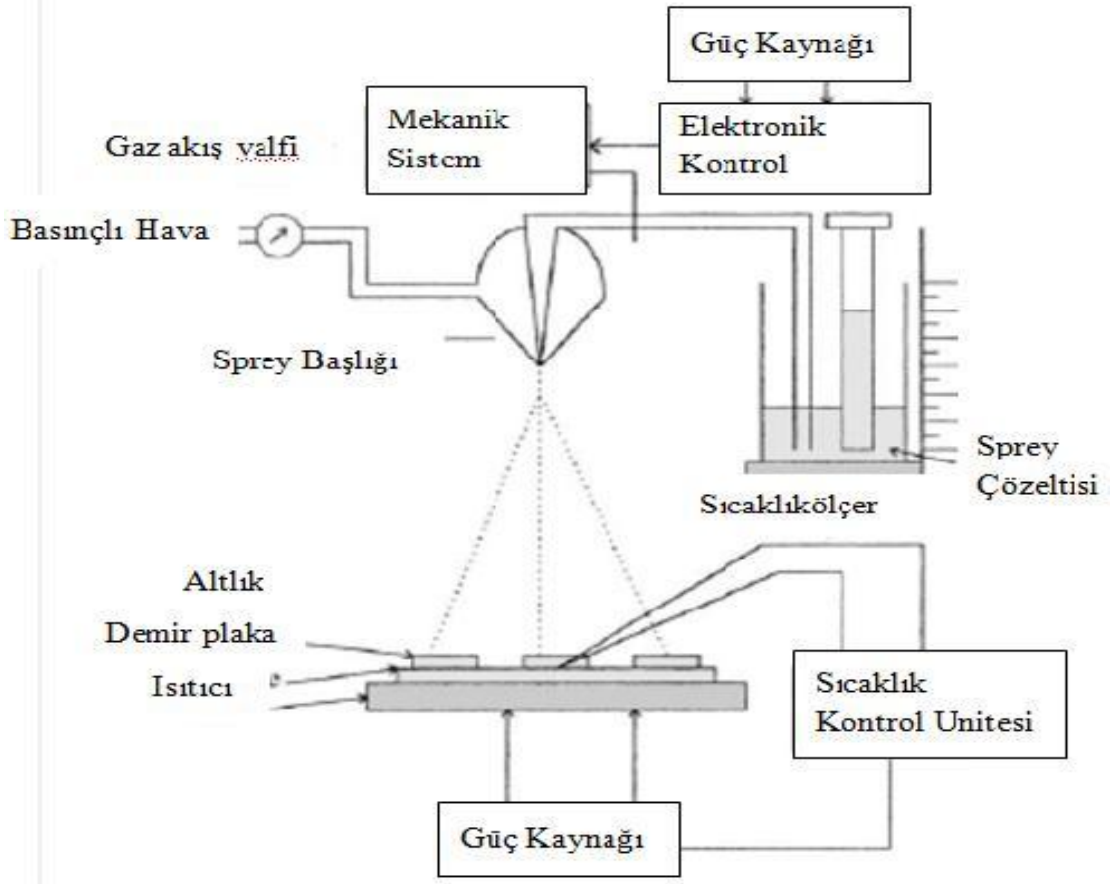
Kimyasal sprej püskürtme yöntemi ile elde edilecek ince film için belirli molaritelerde hazırlanan çözeltilerin farklı hacimlerde karıştırılarak, ısıtılmış altlık malzemenin üzerine püskürtülmesiyle yarıiletken organik filmlerin üretilmesini sağlayan bir kimyasal çöktürme tekniğidir.

Kimyasal sprej püskürtme yöntemi, diğler ince film büyütme yöntemlerinin aksine oldukça basit ve nispeten düşük maliyetlidir. Büyütülen ince filmin istenilen özellikte kolayca hazırlanması mümkündür. Bu yöntem yoğun yapıda filmler, gözenekli filmler ve toz üretimi için geliştirilmiştir. Çok katmalı yapıya sahip filmler bile bu yöntem ile kolayca hazırlanabilmektedir (Perednis ve Gauckler, 2005). Büyük ölçeklerde bile kimyasal sprej püskürtme tekniğı; sadeliğı, kolay uygulanabilirliğı ve verimliliğı ile soy metal, metal oksit, spinel oksit, kalgojenit ve süperiletken bileşik ince filmleri hazırlamada dikkat çekmektedir. Bunların yanında bu yöntem ile güneş pili uygulamalarında, anti-reflekte kaplamalarda, optoelektronik uygulamalarda kullanılmıştır.

Sprej püskürtme yönteminin kolay uygulanabilirliğine bağılı olarak sahip olduğı avantajları şu şekilde sıralayabiliriz.

1. Benzer buhar biriktirme yöntemlerine göre kimyasal sprej püskürtme yöntemi yüksek kalitede hedef ve altlık ihtiyacının olmaması ve hiçbir üretim basamağında yüksek vakum gerektirmemesi.
2. Birçok malzemenin uygun oranlarda sprej çözeltisi şeklinde hazırlanması ile ince filmler oldukça kolay bir şekilde altlık malzeme üzerine büyütülebilir.
3. İnce filmin birikim oranı ve kalınlığı sprej çözeltisinin parametrelerinin değıştirilmesi ile kolayca kontrol edilebilir.
4. Uygun sıcaklıklarda (100°C-500°C) ince filmler üretilebilir.
5. Sprej çözeltisinin büyütme sürecinde değıştirilmesi ile katmanlı filmler elde edilebilir ve kompozisyon gradyanları film kalınlığı boyunca kontrol edilebilir.

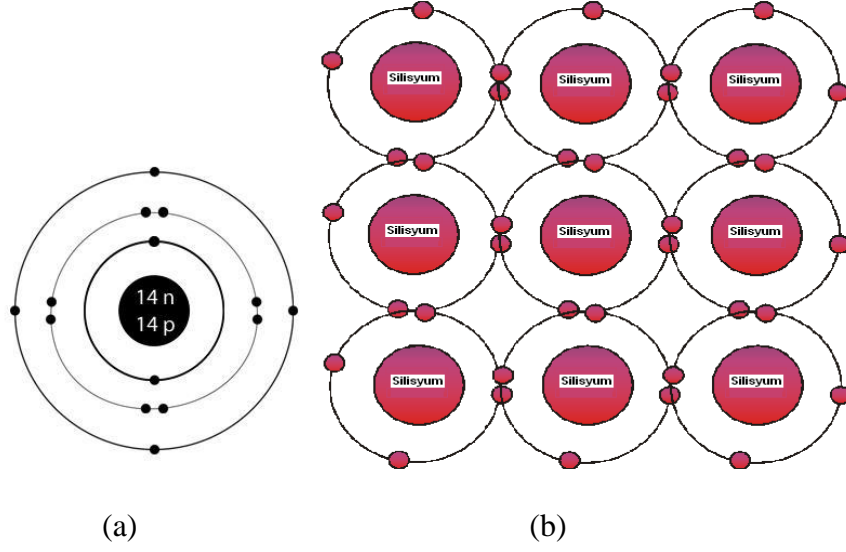
Kimyasal sprej püskürtme yöntemi ile elde edilen ince filmleri özellikleri farklı parametrelere göre değışir. Bunlar püskürtülen çözelti miktarı, çözeltideki anyon ile katyon oranı, sprej miktarı, altlık malzemenin sıcaklığı, püskürtme frekansı, hızı ve süresi, altlık malzemenin cinsi, taşıyıcı gaz ve işlemin yapıldığı ortamın atmosferi, droplet büyüklüğü, akış hızı, hazırlanan çözeltinin molaritesi, film büyütülmesinin ardından yapılan soğutma işleminin oranı şeklinde sıralanabilir. Hazırlanan filmin kalınlığı doğrudan püskürtme başlığı ile altlık malzeme arasındaki mesafe, altlık malzemenin sıcaklığı, çözelti konsantrasyonuna ve sprej miktarına bağılıdır (Patil, 1999).



Şekil 2.22: Kimyasal sprey püskürtme tekniğinin şematik gösterimi (Patil, 1999).

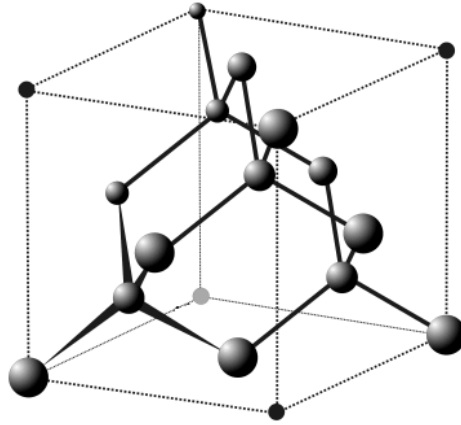
## 2.7. Silisyumun Yapısal Özellikleri

Katıhal fiziğinde önemli bir yere sahip olan silisyum, periyodik tablonun 4A grubunda yer alır ve elektron dağılımı;  $_{14}\text{Si}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$  şeklindedir. Şekil 2.23.(a)' da gösterilen silisyum atomunun valans kabuğunda dört elektron ( $3s^2 3p^2$ ) vardır. Silisyum kristali oluştuğunda, her Si atomunun 4 valans elektronu ( $3s^2 3p^2$ ) durumundan ( $sp^3$ ) durumuna geçer. Silisyum elmas yapı şeklinde kristalleşir ve Şekil 2.23.(b)' de gösterilen bu yapıda her bir Si atomu 4 komşu Si atomu ile kovalent bağ yapar.



Şekil 2.23: Silisyumun atomunun (a)elektron yerleşimi ve (b)bağ yapısı.

Şekil 2.24' te görüldüğü gibi elmas yapıda  $(000)$  ve  $(\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4})$  konumlarında iki atom bulunmaktadır. Elmas yapının ilkel hücresinde tek atom değil iki atom vardır ve birim hücresinde de 8 atom bulunur. Elmas yapının birim hücresinde hacim köşegeninin dörtte biri kadar birbirinin içine girmiş silisyuma ait iki tane yüzey merkezli kübik örgü (fcc yapı) bulunmaktadır.



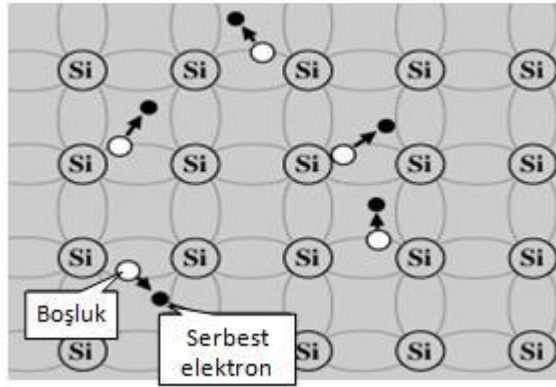
Şekil 2.24:Elmas yapı

Atom içerisinde elektronlar belirli enerji seviyelerine yerleşmişlerdir. Kristal oluşturmak için atomlar birbirine yaklaştığı zaman, atomik etkileşimden dolayı sürekli enerji bandını oluşturacak şekilde bu enerji seviyeleri belirli aralıklara ayrılır. Enerji seviyelerinin yerleşimine göre temel olarak iki bant oluşur. Bunlardan biri yukarıda yer alan iletim bandı, diğeri ise aşağıda yer alan valans bandıdır. İletim bandı ile valans bandını arasında kalan enerji band bölgesine yasak enerji aralığı denir. Yasak enerji aralığına, Fermi enerji seviyesi



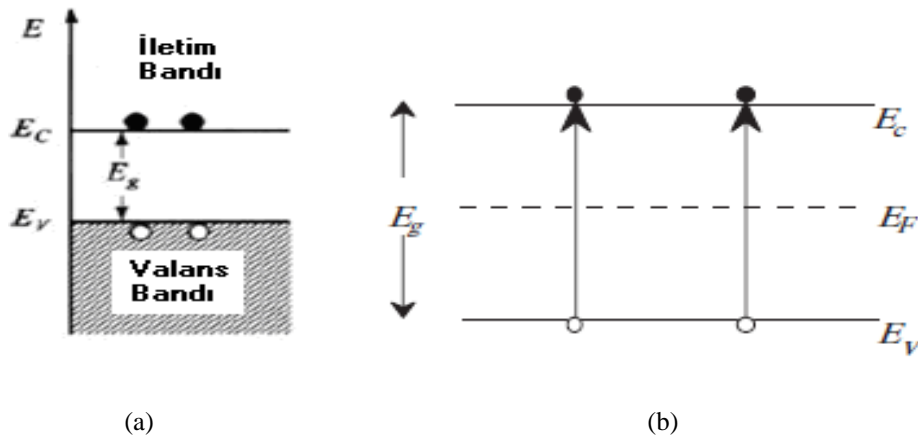
denilen ve Fermi enerjisine ( $E_F$ ) sahip olan izafi bir enerji seviyesi yerleşir. Fermi enerjisi mutlak sıfır sıcaklığında bir metalde, elektronlar tarafından taban durumdan itibaren işgal edilebilecek en yüksekteki dolu seviyenin enerjisidir. Mutlak sıfır sıcaklığında Fermi seviyesi üzerindeki enerji seviyeleri boştur.

Katkısız (özden) yarıiletken silisyumda kristalin iletkenliğini sadece termal olarak üretilen elektronlar ve boşluklar sağlar (Şekil 2.25). Bunlar kristal örgüsüne ait olan elektron-boşluk çiftleridir. Özden yarıiletkenler için enerji band diyagramı ve Fermi enerji seviyesi Şekil 2.26' da gösterilmiştir.



Şekil 2.25: Silisyum örgüsünde serbest elektron ve boşluklar.

Katkısız yarıiletkende oluşan elektron boşluk çiftlerinden elektronlar iletim bandına geçerken, boşluklar valans bandında kalır. Yük taşıyıcılarının eşit sayıda olmasından dolayı Fermi seviyesi yasak enerji aralığının tam ortasına yerleşir.



Şekil 2.26: Özden yarıiletkenin (a) Enerji bant diyagramı (Sze ve Kwok 2007) (b) Enerji band diyagramında Fermi seviyesinin yeri (Soga 2007).

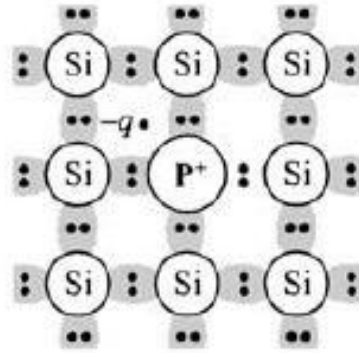
Yarıiletkenin Fermi seviyesi;

$$E_F = \frac{E_V + E_C}{2} + \frac{kT}{2} \ln \frac{N_V}{N_C} \quad (2.3)$$

ile hesaplanır. Burada  $E_v$  valans bandının tavan enerjisi,  $E_c$  iletim bandının taban enerjisi,  $N_v$  valans bandındaki boşlukların etkin durum yoğunluğu,  $N_c$  iletim bandındaki elektronların etkin durum yoğunluğunu ifade eder. Denklemdaki ikinci terim, ilk terime göre çok çok küçük olduğundan özden yarıiletkenin Fermi seviyesini ilk terim belirler (Şekil 2.26).

Yarıiletkenin saf kristal örgüsü, iletkenliği artırmak için bazı katkı atomları ile katkılanabilir. Bu durumda katkılanan metalin periyodik cetveldeki yerine bağlı olarak n- veya p- tipi yarıiletken elde edilir.

Si atomu, periyodik cetvelin 5. grup elementlerinden (N, P, As, Sb gibi) biri ile katkılandığında n-tipi Si elde edilir. 5.grup elementlerinin son yörüngelerinde beş valans elektronu bulunur. Bu elektronların dördü silisyumun dört valans elektronu ile kovalent bağ oluşturur. Geriye kalan tek elektron ise katkı atomuna zayıf bağlar ile bağlıdır ve kolayca serbest kalabilir (Şekil 2.27). Bu durumda katkı atomundan ayrılan elektron Si kristali içinde serbestçe hareket edebilir ve iletkenliğe katkıda bulunur.



Şekil 2.27: n-tipi Si (donör katkı) yarıiletkenin bağ yapısı (Sze ve Kwok 2007).

Katkı atomu elektron verdiği için donör; bu şekilde katkılanan yarıiletken ise n-tipi yarıiletken olarak adlandırılır. Şekil 2.28' da görüldüğü üzere donör atomları yarıiletkenin enerji band diyagramında iletim bandının hemen altına yerleşir ve donör atomlarının konsantrasyonu ile belirlenir. Donör atomlarının enerji seviyesi  $E_d$ ;

$$E_d = \frac{1}{\epsilon_r} \left( \frac{m_e^*}{m_e} \right)^2 E_H \quad (2.4)$$

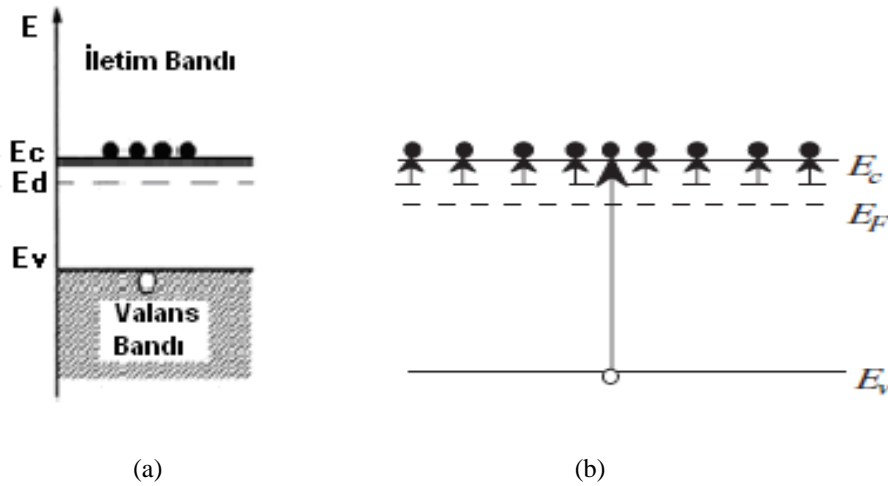
bağıntısı ile ifade edilir. Burada  $\epsilon_r$  yarıiletkenin bağıl dielektrik sabiti,  $m_e$  elektronun kütlesi,  $m_e^*$  elektronun etkin kütlesi,  $E_H$  hidrojen atomunun iyonlaşma enerjisini ifade eder(13,6 eV).

n-tipi yarıiletkenin Fermi seviyesi;

$$E_C - E_F = kT \ln \frac{N_C}{N_D} \quad (2.5)$$

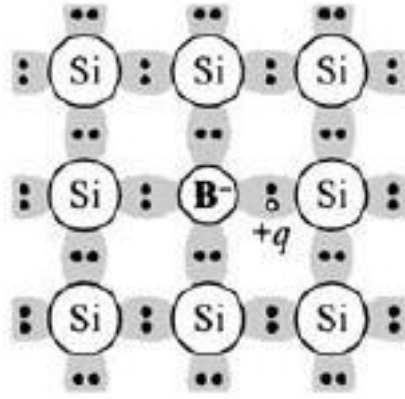
ile ifade edilir. Burada  $N_D$  donör atomlarının konsantrasyonunu ifade eder. n-tipi yarıiletkende Fermi seviyesi iletim Şekil 2.28' de görüldüğü üzere iletim bandını hemen altına yerleşir.

n-tipi yarıiletkende donör atomlarının iyonlaşması ile valans bandında boşluk oluşmadığı için donör konsantrasyonuna bağlı olarak, elektron konsantrasyonu boşluk konsantrasyonundan büyük olacaktır. Yani, n-tipi yarıiletkenlerde çoğunluk yük taşıyıcıları elektronlar, azınlık yük taşıyıcıları ise boşluklardır.



Şekil 2.28: n-tipi yarıiletkenin (a) Termal dengedeki enerji band diyagramı (Sze ve Kwok 2007), (b) Enerji band diyagramında Fermi seviyesinin yeri (Soga 2007).

Si atomu, periyodik cetvelin 3. grup elementlerinden (B, Al, Ga, In, gibi) biri ile katkılandığında p-tipi Si elde edilir. 3.grup elementlerinin son yörüngelerinde üç valans elektronu bulunur. Bu üç valans elektronu silisyumun dört valans elektronunun üçü ile kovalent bağ oluşturur ve silisyum atomunun bir elektronu bağ yapamaz. Silisyum atomunda bağ yapamayan tek elektronun karşısında bir boşluk oluşur. Bu boşluk diğer Si = Si bağlarından bir elektronun bu boşluğa yerleşmesi ile doldurulabilir. Bu defada elektronun kopmuş olduğu yerde bir boşluk meydana gelir, bu boşluk ise komşu atomlardan kopan elektronlar ile doldurulur. Bu süreklilik sonucunda valans bandında boşluk oluşmuş olur. Oluşan bu boşluk örgü içinde bağımsız olarak hareket edebilir (Şekil 2.29). Sonuç olarak katkı atomu Si kristalinden bir elektron almış olur ve örgü içerisinde bir boşluk yaratmıştır.



Şekil 2.29: p-tipi Si (akseptör katkılı) yarıiletkenin bağ yapısı (Sze ve Kwok 2007).

Katkı atomu elektron aldığı için akseptör; bu şekilde katkılanan yarıiletken ise p-tipi yarıiletken olarak adlandırılır. Şekil 2.30' de görüldüğü üzere donör atomları yarıiletkenin enerji band diyagramında valans bandının hemen üzerine yerleşir. Akseptör atomlarının enerji seviyesi  $E_a$ ;

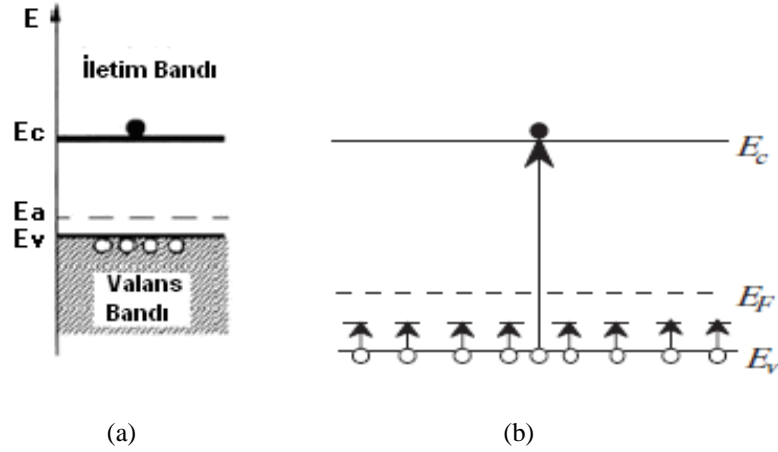
$$E_a = \frac{1}{\epsilon_r} \left( \frac{m_h^*}{m_h} \right)^2 E_H \quad (2.6)$$

bağıntısı ile ifade edilir. Burada  $\epsilon_r$  yarıiletkenin bağıl dielektrik sabiti  $m_h$  elektronun kütlesi,  $m_h^*$  elektronun etkin kütlesini ifade eder.

p-tipi yarıiletkenin Fermi seviyesi;

$$E_F - E_V = kT \ln \frac{N_V}{N_A} \quad (2.7)$$

ile ifade edilir. Burada  $N_A$  akseptör atomlarının konsantrasyonunu ifade eder. p-tipi yarıiletkende Fermi seviyesi iletim Şekil 2.30' da görüldüğü üzere valans bandını hemen üstüne yerleşir.



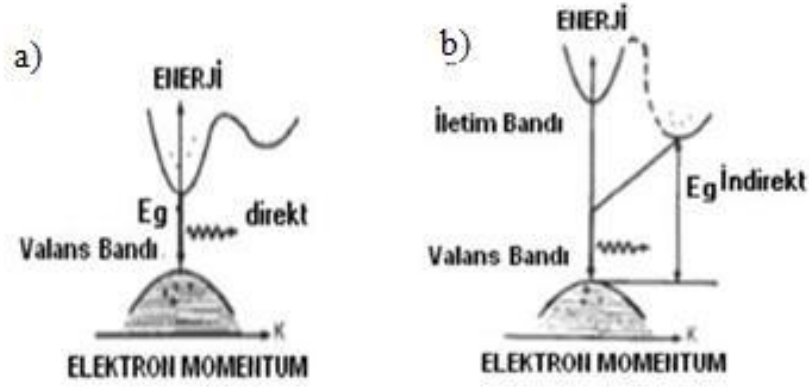
Şekil 2.30: p-tipi yarıiletkenin (a) Termal dengedeki enerji band diyagramı (Sze ve Kwok 2007), (b) Enerji band diyagramında Fermi seviyesinin yeri (Soga 2007).

p-tipi yarıiletkende akseptör atomları valans bandından elektron koparır. Bu sebeple iletim bandında elektron oluşmaz. Valans bandından koparılan elektronların her birinin yerinde birer boşluk oluşur ve akseptör konsantrasyonuna bağlı olarak, p-tipi yarıiletkende bağlı olarak boşluk konsantrasyonu elektron konsantrasyonundan büyük olacaktır. Sonuçta p-tipi yarıiletkenlerde çoğunluk yük taşıyıcıları boşluklar, azınlık yük taşıyıcıları ise elektronlar olacaktır. Bu sebeple elektriksel iletkenlikte boşluklar etkin rol oynar. Yani p-tipi yarıiletkenlerde çoğunluk yük taşıyıcılar boşluklar, azınlık yük taşıyıcıları ise elektronlardır.

Yarıiletken üzerine düşen fotonun yarıiletken tarafından soğurularak, valans bandındaki bir elektronun yasak bandı aşarak iletim bandına geçmesi iki şekilde gerçekleşir.

1. Direkt geçişler
1. İndirekt geçişler

Yarıiletkenin bant yapısı Şekil 2.31' de gösterildiği gibi, iletim bandının tabanı ile valans bandının tavanı aynı doğrultuda ise ( $k = 0$ ) ise bu tip yarıiletkenler direkt bant geçişli yarıiletkenlerdir. Direkt bant geçişli yarıiletkenlerde enerji-momentum uzayında dalga vektörü değişiminin sıfırdır ( $\Delta k = 0$ ). Yani, direkt bant geçişli yarıiletkenlerde elektron valans bandından iletim bandına dalga vektöründe veya momentumunda herhangi bir değişiklik olmadan geçer.



Şekil 2.31: (a) Direkt ve (b) İndirekt bant geçişli yarıiletkenlerde iletim ve valans bandı arasındaki elektron geçişinin modeli (Ohring M. 1992).

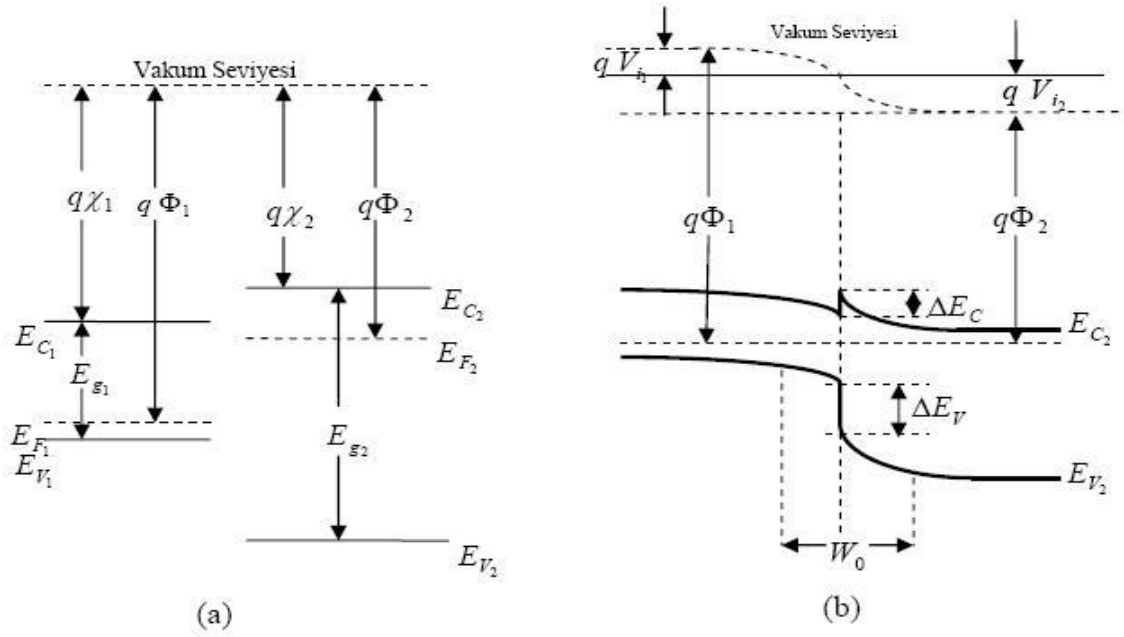
İndirekt geçişli yarıiletkenlerde Şekil 2.31’ de görüldüğü üzere iletim bandının tabanı ile valans bandını tabanı  $k$ - momentum uzayında farklı değerlerdedir. İletim bandı ile valans bandı arasındaki bu fark, enerji-momentum uzayında dalga vektöründeki değişimin sıfırdan farklı olması anlamına gelir ( $\Delta k \neq 0$ ). Bu geçişte enerji korunur ancak soğurulan fotonun momentumu valans bandındaki bir elektronun iletim bandına geçebilmesi için yeterli değildir. Bu geçişin gerçekleşebilmesi için ortamdaki bir fononun (kristaldeki örgü atomlarının titreşim kuantı) soğurulması veya ortama yayılması gerekir. Çizelge 2.2’ de gösterildiği üzere Si kristali indirekt geçişli bir yarıiletkenidir ve yasak enerji aralığı 1.12 eV’ tur.

Çizelge 2.2: Silisyum yarıiletkeninin çeşitli parametreleri (Sze ve Kwok 2007).

Özellikler	Si
Atom yoğunluğu ( $cm^{-3}$ )	$5.02 \times 10^{22}$
Atom ağırlığı	28.09
Kristal yapısı	Elmas
Yoğunluk ( $g/cm^3$ )	2.329
Örgü sabiti ( $^{\circ}A$ )	5.43102
Dielektrik sabiti	11.9
Elektron alınganlığı $\chi(V)$	4.05
Yasak bant aralığı ( $eV$ )	1.12 (indirekt)
İletkenlik bandındaki etkin durum yoğunluğu $N_c (cm^{-3})$	$2.8 \times 10^{19}$
Valans bandındaki etkin durum yoğunluğu $N_v (cm^{-3})$	$2.65 \times 10^{19}$
Asal taşıyıcı konsantrasyonu $n_i (cm^{-3})$	$9.65 \times 10^9$
Elektron etkin kütlesi ( $m^* m_e$ )	$m_l^* = 0.98$ $m_t^* = 0.19$
Boşlukların etkin kütlesi ( $m^* m_h$ )	$m_{lh}^* = 0.16$ $m_{hh}^* = 0.49$
Elektronların sürüklenme mobilitesi $\mu_n (cm^2/V-s)$	1.450
Boşlukların sürüklenme mobilitesi $\mu_p (cm^2/V-s)$	500
Doyum hızı ( $cm/s$ )	$1 \times 10^7$
Bozulma alanı ( $V/cm$ )	$2.5-8 \times 10^5$
Azınlık taşıyıcı ömrü ( $s$ )	$\approx 10^{-3}$
Kırılma indisi	3.42
Optik-fonon enerjisi ( $eV$ )	0.063
Erime noktası ( $^{\circ}C$ )	1414
Isıl iletkenlik ( $W/cm-K$ )	1.56
Isıl yayılma ( $cm^2/s$ )	0.9
Isı kapasitesi ( $J/mol-^{\circ}C$ )	20.07

## 2.8. Heteroeklemler

Farklı enerji band aralıklarına sahip farklı iki yarıiletken malzeme kullanılarak yapılan eklemlere heteroeklem denir. Kimyasal olarak iki farklı yarıiletkenden biri n-tipi geniş yasak enerji aralığına diğeri ise p-tipi dar yasak enerji aralığına sahip olan yarıiletkenler arasında meydana gelen yapıya p-n heteroeklem denir. Heteroeklemler p-n, n-p, p-p, n-n tipi olabilir.



Şekil 2.32: (a)p ve n tipi yarıiletkenin ve (b)p-n heteroeklemin enerji band diyagramları (Tyagi M.S. 1991)

Yarıiletkenin Fermi enerji seviyesindeki bir elektronu sıfır kinetik enerji ile yüzeye çıkarmak için gerekli olan minimum enerjiye iş fonksiyonu denir. Elektronun maddenin dışına çıkması halinde hareketsiz kaldığı, yani kinetik enerjisinin sıfır olduğu, enerji seviyesine ise vakum seviyesi denir. Bu seviye yarıiletkenin dışında kalan bir elektronun enerjisini temsil eder. Yarıiletkene verilen kinetik enerji önce iş fonksiyonu için harcanır. Verilen kinetik enerji iş fonksiyonundan büyük ise bu enerji elektrona kinetik enerji olarak aktarılır. İletkenlik bandının tabanı hareketsiz olan bir elektronun enerjisini temsil eder. İletkenlik bandının tabanı ile vakum seviyesi arasındaki enerji farkı da elektron ilgisi ya da elektron afinitesi olarak tanımlanır ve  $\chi$  ile gösterilir.

Şekil 2.32' de açıklanan dar band bölgesine ( $E_{g1}$ ) sahip p-tipi yarıiletken ile geniş band bölgesine ( $E_{g2}$ ) sahip n-tipi yarıiletken sırası ile  $\Phi_1$  ve  $\Phi_2$  termodinamik iş fonksiyonlarına ve  $\chi_1$  ve  $\chi_2$  elektron afinitesine sahiptirler. İki farklı yarıiletkenin birbiri ile kontağı sağlandığı zaman, heteroeklem termik dengeye gelene kadar eklemde karşılıklı olarak elektron-boşluk akışı olacaktır. p-n eklemdeki gibi n-tipindeki iyonlaşmış donörler ve p-tipindeki iyonlaşmış akseptörler ile heteroeklemde bir arınma bölgesi oluşturacaklardır. Sistem dengeye ulaştığı zaman eklemin her iki tarafında Fermi düzeyi çakışıktır ve vakum seviyesi her yerde bant kenarlarına paralel ve süreklidir. Eklemdeki yarıiletkenlerin yasak enerji aralıkları farklı olması nedeni ile iletim bandı sınırında bir süreksizlik oluşur ve bu iki iletim bandı arasındaki fark  $\Delta E_C$  tanımlanır ve Eşitlik (2.8) ile hesaplanır.



$$\Delta E_C = q \chi_1 - \chi_2 \quad (2.8)$$

Valans bandındaki kesinti ise benzer olarak Eşitlik (2.9) yardımı ile hesaplanabilir.

$$\Delta E_V = E_{g2} - E_{g1} - q \chi_1 - \chi_2 = \Delta E_g - \Delta E_C \quad (2.9)$$

İdeal şartlar altında p-n heteroeklemlerde doğru yön akımı büyük oranda azınlık yük taşıyıcılarının bariyerden enjeksiyonu sonucu oluşur. Şekil 2.35.(b)' de görüldüğü gibi geniş band bölgesine sahip yarıiletkendeki (n-tipi) elektronlar, dar bölgesine sahip yarıiletkendeki (p-tipi) boşluklardan daha düşük bir bariyer ile karşılaşırlar. Eğer iki yarıiletkenin band bölgeleri yeteri kadar farklı değilse dar band bölgesine sahip yarıiletkenden kaynaklanan enjeksiyon akımı ihmal edilebilir. Bu durumda akım n-tipi yarıiletkenden p-tipi yarıiletkene doğru olur. Bu durum heteroeklemlerin lazerler ve çift kutuplu transistörler gibi cihazlarda kullanımında büyük avantaj sağlar. Şekil 2.32' deki p-n heteroeklem için akım voltaj karakteristiği Eşitlik (2.10)' da verildiği haliyle uygun olabilir.

$$I = \frac{qAD_n n_{p0}}{L_n} \exp \frac{K_2 V_a}{V_T} - 1 \quad (2.10)$$

Denklemden  $n_{p0}$  termal dengede p-tipi yarıiletken içindeki elektron konsantrasyonudur ve  $K_2 V_a = V_{a2}$  dir. Denklem bu şekilde p-n heteroeklemlerin diğer akım bileşenlerinin ihmal edilmesinden dolayı deneysel sonuçlar ile yeterince uyumsuz. Örneğin bazı durumlarda arınma bölgesindeki jenerasyon ve rekombinasyon akımları olabilir. Çoğu zaman eklem geniş bölgesindeki ara yüzey durumlarından ve band bölgesinin devamsızlığından dolayı elektronların kuantum mekaniksel tünellemesinden oluşan akım da baskın olabilir.

n-n veya p-p heteroeklemler için baskın akım taşıma mekanizması bariyeri geçen termoyonik emisyon taşıyıcılarıdır ve akım gerilim karakteristiği Eşitlik (2.11) ile belirlenir.

$$I = I_s \left( 1 - \frac{V_a}{V_i} \right) \exp \frac{V_a}{V_T} - 1 \quad (2.11)$$

$$I_s = \frac{qAR^*TV_i}{k} \exp \frac{-V_i}{V_T} \quad (2.12)$$

Burada  $R^*$  etkin Richardson sabitidir.

Heteroeklemlerde kullanılan farklı iki yarıiletkenin örgü sabitlerinin ve termal genişleme katsayılarının kusursuz bir şekilde örtüşmesi pek mümkün değildir. Dolayısıyla aynı kristal yapıya sahip olsalar bile örgü sabitlerindeki farktan dolayı örgü içinde kusurlar oluşacaktır. Oluşan bu kusurlar ara yüzey dislokasyonları şeklindedir ve kusur yoğunlukları örgüler

arasındaki uygunluk derecesine bağlıdır. Kristal yapısındaki bu kusurlar yasak enerji bandındaki izinli enerji seviyelerinin artmasına sebep olur. Kusurlardan dolayı oluşan bu seviyeler eklem bölgesindedir ve rekombinasyon merkezi gibi davranırlar. Bu bölgenin dar olması nedeniyle akım, elektronların tünelleme olayı sonucunda eklem bir tarafından diğer tarafına doğru akar. Bu durum güneş pillerinin veriminin azalmasına sebep olur. Örgü yapıları mümkün olduğu kadar benzer yarıiletkenler kullanılarak heteroeklemlerin özelliklerini idealleştirmek mümkündür.

Heteroeklemler çeşitli yöntemler kullanılarak elde edilebilir. Bunlardan bazıları ara yüzey alaşım tekniği (interface-alloy), epitaksiyel büyütme tekniği, vakumda çökeltme tekniği ve benzeri yöntemlerdir. Bu yöntemlerden epitaksiyel büyütme yöntemi son yıllarda çok sık kullanılmaktadır. Bu yöntemle büyütülmüş filmlere epitaksiyel filmler ve heteroeklemlere ise epitaksiyel heteroeklemler denir. Bu yöntem ile tek kristal heteroeklem büyütülmesi şartları şu şekildedir.

- a) Büyütülen filmin ve altlığın kristal örgüleri aynı yapıda olmalıdır (kübik-kübik vs.)
- b) Büyütülen filmin ve altlığın örgü parametrelerinin değerleri ( $a_1$ ,  $a_2$ ) çok yakın olmalıdır. Örgü parametrelerinin farkları uygunsuzluk parametresi ( $\varepsilon$ ) ile karakterize edilir.

$$\varepsilon = \frac{a_1 - a_2}{a} 100 = 2 \frac{a_1 - a_2}{a_1 + a_2} 100 \quad (2.13)$$

Epitaksiyel yöntemle tek kristal filmi tek kristal altlığın üstünde büyütme için  $\varepsilon \leq \%3$  olmalıdır, aksi takdirde film-altlık sınırında deformasyon ve dislokasyonlar oluşur ve bu nedenle polikristal yapıya sahip filmler büyütülmektedir.

- c) Filmin ve altlığın genleşme katsayılarının değerleri çok yakın olmalıdır.  $\alpha_1 \approx \alpha_2$

Heteroeklemlerin, fotodedektör, güneş pili, yarıiletken lazer, ışık yayan diyot ve çift kutuplu transistör gibi birçok cihazın yapımında çok büyük öneme sahiptir ve heteroeklemler ile ilgili birçok uygulamaya rastlamak mümkündür (Tatar 2007).

### 2.8.1. P-n Eklemler

p-n eklemleri, tüm yarıiletken düzeneklerin (diyot, transistör, FET, güneş pili, değişken kapasitör vs.) temel yapısıdır. Güneş pillerinde oluşturulan p-n eklemlerinde, p-tipi ve n-tipi malzemelerin birleştiği yüzeyler büyük tutulmuştur. Bu arakesitlere düşen fotonların enerjilerinin bir kısmı, yarıiletkendeki serbest elektronları hareket ettirir. Bu sayede elektrik

akımı üretilmiş olur. p-n eklemi teorik olarak, akseptör atomları ile katkılanmış p-tipi yarıiletken ve donör atomları ile katkılanmış n-tipi yarıiletkenin birleştirilmesinden oluşur. p-n eklemi, kristalin büyütülmesi sırasında p-tipi bölge ile n-tipi bölgeleri arasında oluşturulur. Basit bir p-n eklemi, uygun şartlar altında n-tipi bir yarıiletken içerisinde oluşturulacak p-tipi bir bölge veya p-tipi yarıiletken içerisinde oluşturulacak n-tipi bir bölgeyle elde edilir. p-n eklemi, yarıiletkenin iletkenliğinin bir tipten başka bir tipe değiştiği bölgedir (Küpeli 2005).

p-n eklem incelenirken, p-tipi bir yarıiletken ile n-tipi bir yarıiletkenin fiziksel olarak birbirine eklendiği düşünülür. p-n eklem oluşturulduğunda; temas bölgesinin yakınındaki serbest yükler, yoğunluklarının az olduğu bölgeye doğru hareket ederler. n-tipi bölgesindeki çoğunluk yük taşıyıcıları olan serbest elektronlar p-tipi bölgeye, p-tipi bölgesinin çoğunluk yük taşıyıcıları olan boşluklar ise n-tipi bölgeye doğru hareket ederler. Bu geçişin sonucu olarak, eklemin her iki tarafındaki atomlar iyonlaşır. Eklemin p-tipi bölgesi negatif, n-tipi bölgesi ise pozitif yüklenir. Çoğunluk yük taşıyıcılarının yoğunluklarının az olduğu bölgeye doğru geçişleri, n-tipi ve p-tipi bölgeler arasında termodinamik denge kuruluncaya kadar devam eder. Termodinamik denge kurulup her iki bölgede Fermi enerji seviyeleri aynı olduğunda yük geçişi durur ve eklem çevresinde bir elektrik alan oluşur. Bu elektrik alanın yönü n-tipi bölgeden p-tipi bölgeye doğru olurken, büyüklüğü kullanılan yarıiletkenlere ve bunların katkılanmalarına bağlı olarak değişir (Oktik 2001).

p-n eklemin oluşum mekanizmasını anlamak için öncelikle yük taşıyıcıları olan elektron ve boşlukların madde içindeki dağılımlarını ve oluşan yapıda meydana gelen akım mekanizmalarının oluşum süreçleri incelenmelidir.

Şekil 2.33.(a)' da p-tipi ve n-tipi yarıiletken bölgelerin bant diyagramları verilmiştir. Burada  $e\chi$  iletim bandı ile vakum seviyesi arasındaki enerji farkıdır ve elektron afinitesi olarak;  $e\Phi_{sp}$  veya  $e\Phi_{sn}$  ise elektronu yarıiletkenden kopararak vakum seviyesinde serbest elektron haline getirecek olan enerjidir ve iş fonksiyonu olarak adlandırılır.

p-n eklem olduğu zaman, Şekil 2.33.(b)' de görüldüğü gibi, dışarıdan uygulanan herhangi bir potansiyel farkı yok ise eklemden geçen akım net bir akım yoktur ve Fermi seviyesi p-tipi ve n-tipi bölgelerin Fermi seviyelerinin çakışması eklem bölgesi boyunca düz bir çizgi halinde oluşur.

Eklemin kenarlarında bulunan çoğunluk yük taşıyıcıları, p-tipi bölgedeki boşluklar ve n-tipi bölgedeki elektronlar, temas bölgesinin yakınındaki p-tipi ve n-tipi bölgelerdeki

elektron ve boşluk yoğunluklarının birbirinden farklı olmasından dolayı hareketlenirler. p-tipi bölgeye geçen elektronların çoğu boşluklar ile çift oluşturup yok olurken, n-tipi bölgeye geçen boşluklar ise elektronlar çift oluşturur. Bunun sonucu olarak eklem bölgesinin etrafında yük taşıyıcıları açısından fakirleşmiş bir bölge oluşur. Bu bölgeye fakirleşme bölgesi (*depletion region*) veya uzaysal yük bölgesi (*space charge region*) denir. Fakirleşme bölgesinde n-tipi bölgeden p-tipi bölgeye doğru bir elektrik alan oluşur. Eklem bölgesi boyunca oluşan bu iç elektrik alan çoğunluk yük taşıyıcılarının hareketini engeller. Şekil 2.33.(b)' de görüldüğü gibi oluşan p-n eklemde üç temel bölge bulunur. Bunlar sırası ile;

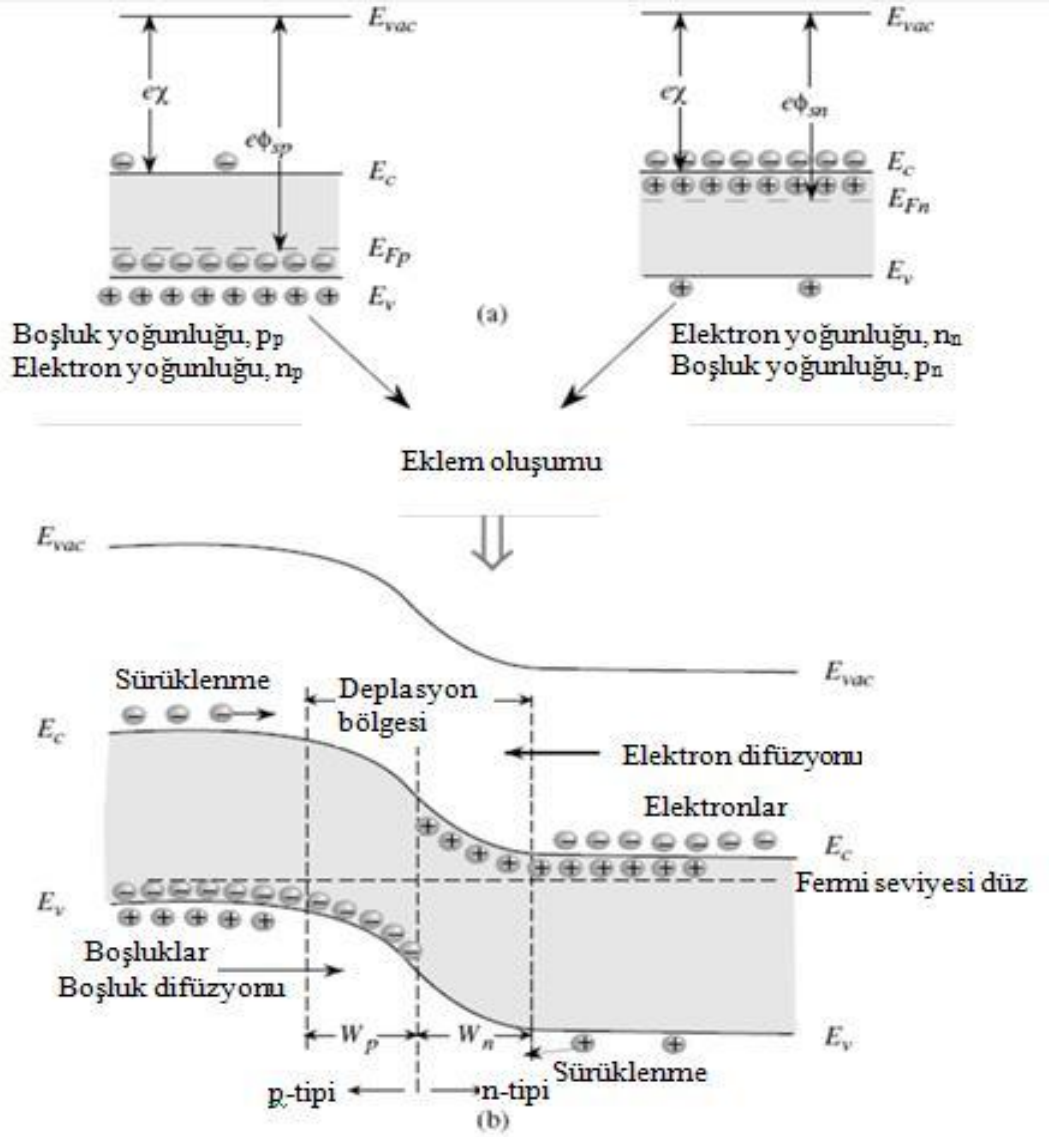
- a) Boşluklar tarafından dengelenmiş olan akseptör atomlarının bulunduğu p-tipi bölge ile elektronlar tarafından dengelenmiş hareketsiz donör atomlarının bulunduğu n-tipi bölgedir. Her iki bölgedeki bantlar düz hale gelmiştir. p-tipi bölgedeki akseptör atomları ve n-tipi bölgedeki donör atomlarının tamamının iyonize olduğunu kabul edersek her iki bölgede elektriksel açıdan nötr durumdadır. Bu şekilde çoğunluk yük taşıyıcılarının sayısı iyonize olan katkı atomlarının sayısına eşit olur ve azınlık yük taşıyıcıları ihmal edilebilir.
- b) p-n eklem bölgesi etrafında oluşmuş ve hareketli yükler açısından fakir olan fakirleşme bölgesi bir diğer bölgedir. Burada iletim ve valans bantları bükülmüştür ve eklem bölgesi boyunca oluşan bir elektrik alan vardır. Fakirleşme bölgesinin genişliği p-tipi bölgede  $W_p$  ve n-tipi bölgede  $W_n$  ile ifade edilir (Umesh ve Singh 2008).

p-n eklem oluşumu sırasında iyonlaşan donör ve akseptör atomları arasında kontak potansiyeli (*built in potential*) denilen bir potansiyel farkı meydana gelir. Kontak potansiyelini meydana getiren yükler sabit olduğu için kontak potansiyeli ortadan kaldırılamaz. Bu potansiyel farkı, p-tipi bölgeye geçecek elektronlar için bir potansiyel duvarı oluşturur.

Bununla birlikte kontak potansiyeli farkı, p-n eklem her iki tarafındaki azınlık yük taşıyıcılarının karşı bölgeye geçmesini sağlar. Bu şekilde n-tipi bölgedeki holler p-tipi bölgeye, p-tipi bölgedeki elektronlar n-tipi bölgeye geçerek sürüklenme akımlarını oluştururlar.

p-n eklemde çoğunluk yük taşıyıcılarının oluşturduğu difüzyon akımları, azınlık yük taşıyıcılarının oluşturduğu sürüklenme akımları ile dengelenir. p-n eklemdeki temas potansiyel farkı, bir voltaj kaynağı değildir. Bu yüzden p-n ekleminden bir akım geçmesini sağlayamaz. Eğer temas potansiyel farkı bir voltaj kaynağı olsaydı, p-tipi bölgeden n-tipi bölgeye doğru bir akım geçerdi. Bunun için çoğunluk yük taşıyıcılarının bölgeler arasındaki

potansiyel duvarını aşmalarını gerektirdi. Ayrıca herhangi bir akımın varlığında, omik kontakın iç direncinden dolayı ısınması beklenir. Yapılan deneylerde, omik kontakın ısınması sonucu devreden herhangi bir akımın geçmediği anlaşılmıştır. p-n eklemının kısa devre yapılması yük taşıyıcılarına enerji sağlamaz; eklem dengede kalır ve p-n ekleminden herhangi bir akım geçmez (Oktik 2001).



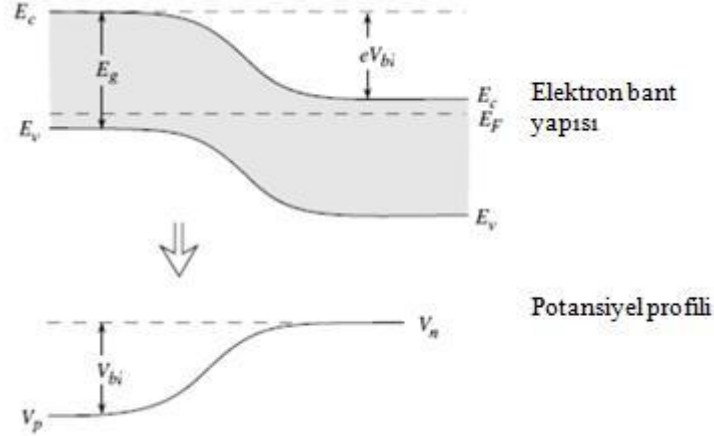
Şekil 2.33: p-n eklemının oluşumu (a) p-tipi ve n-tipi bölgelerin eklem oluşmadan önceki durumları (b) p-n eklemının, vakum seviyesinin band profili ve yarıiletkenin band seviyelerinin şematik gösterimi (Umesh ve Singh 2008).

Kontak potansiyel farkı, enerji seviyelerinin n-tipi bölgede aşağıya doğru, p-tipi bölgede yukarıya doğru yer değiştirmelerine ve bunun sonucu olarak da, her iki bölgenin  $E_F$  Fermi enerji seviyelerinin eklem boyunca yatay ve sürekli olmalarına sebep olur. Termik denge

durumundaki bir sistemde, Fermi enerji seviyeleri tüm sistem boyunca sabittir. p-n eklemde temas potansiyeli;

$$eV_{bi} = E_g - E_c - E_{F_n} - E_F - E_v - E_{F_p} \quad (2.14)$$

eşitliği ile hesaplanır.



Şekil 2.34: p-n eklem potansiyel profilinin ve elektron band yapısının şematik gösterimi (Umesh ve Singh 2008).

p-n eklemde n- tarafındaki donör iyonları difüzyon yolu ile p-tipi bölgeden n-tipi bölgeye geçen boşluklar ile; p- tarafındaki akseptör iyonları da, difüzyon yolu ile n-tipi bölgeden p-tipi bölgeye geçen elektronlar ile birleşerek yok olurlar.

p-n eklem termal dengeye ulaştığı zaman, elektron ve boşlukların oluşturduğu akım yoğunlukları sürüklenme akım yoğunluğu ve difüzyon akım yoğunluklarının toplamı ile ifade edilir. Elektronlar için toplam akım yoğunluğu;

$$J_n = nq\mu_n E + qD_n \frac{dn}{dx} \quad (2.15)$$

boşluklar için toplam akım yoğunluğu;

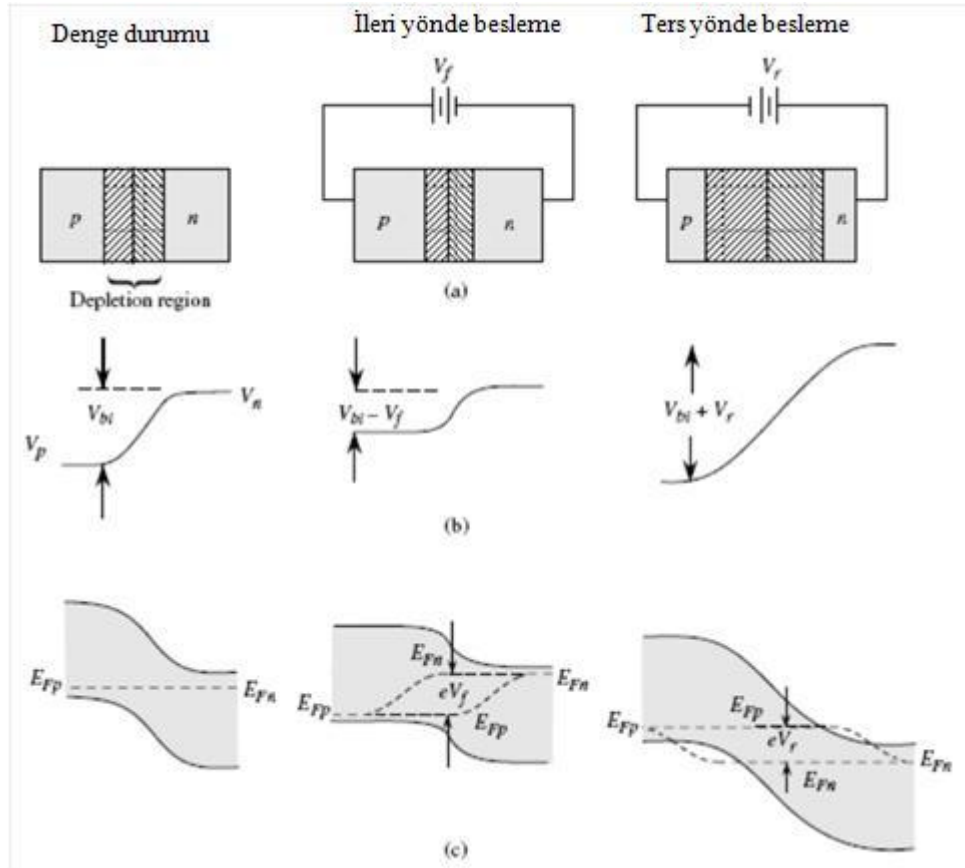
$$J_p = nq\mu_p E - qD_p \frac{dp}{dx} \quad (2.16)$$

eşitlikleri ile verilir. Eşitliklerdeki ilk terimler sürüklenme akımlarından dolayı oluşan akım yoğunluğunu, ikinci terimler ise difüzyon akım yoğunluklarından dolayı oluşan akım yoğunluğunu verir (Umesh ve Singh 2008).

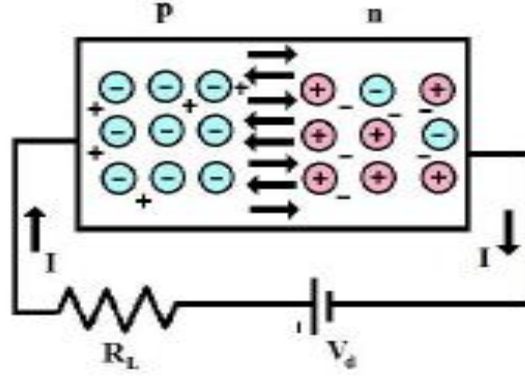
p-n eklemde en belirgin özelliği, akımı yalnızca bir doğrultuda iletmesidir. Fakat çoğunluk yük taşıyıcılarının difüzyonu sonucu p-n eklem bölgesinde meydana gelen iç elektrik alan,

hareketli yükler için bir potansiyel engeli oluşturur. Bu yüzden bir dış devre gerilimi uygulanarak, bu potansiyel engeli ortadan kaldırılır ve eklemden akım geçmesi sağlanır. p-n eklemine bir dış devre gerilimi uygulanması işlemine, p-n eklem beslenmesi ya da kutuplandırılması (polarizasyonu) denir. Bu işlem doğru yönde ve ters yönde olmak üzere iki şekilde yapılabilir.

p-n eklem ileri yönde beslenmesi, Şekil 2.35.(a)'da gösterilen denge durumunda, bir dış voltaj kaynağının pozitif kutbu eklem p- bölgesine; negatif kutbu da n- bölgesine bağlanarak yapılır. Bu durumda dış voltaj kaynağının p-tipi bölgeye boşluk, n-tipi bölgeye elektron sağladığı düşünülür. Kaynak tarafından sağlanan bu yükler p-n eklem bölgesinde oluşan potansiyel engelini alçaltır (Şekil 2.35.(b)). Bunun sonucu olarak da, çoğunluk yük taşıyıcılarının difüzyonu kolaylaşır. Difüzyon akımıyla sürüklenme akımı arasındaki denge bozulur. p-n ekleminden Şekil 2.36' de gösterilen yönde akım geçer.



Şekil 2.35: Denge durumunda, ileri besleme ve ters besleme durumunda (a) p-n eklem şematik gösterimi; (b) Enerji band diyagramları. İleri besleme durumunda eklem bölgesindeki potansiyel bariyeri azalırken ters besleme durumunda artar. (c) Yarı-Fermi enerji seviyeleri fakirleşme bölgesinde gösterilmiştir (Umesh ve Singh 2008).

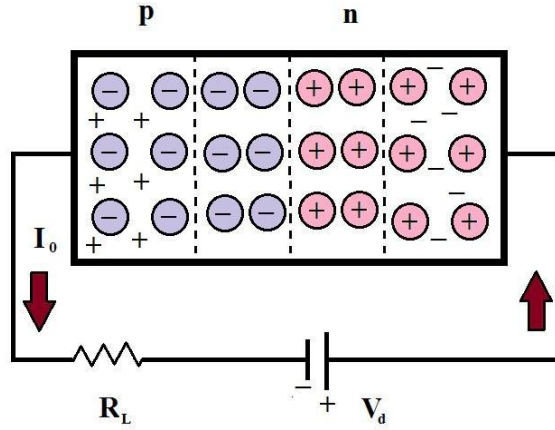


Şekil 2.36: İleri yönde beslenen bir p-n ekleminden geçen akımın yönü.

İleri doğru beslenen bir p-n eklemnin enerji bant diyagramı Şekil 2.35.(c)' de görüldüğü gibi olur. p-n eklemnin ileri doğru beslenmesi durumunda geçiş bölgesindeki potansiyel engeli,  $qV_d$  kadar azalır. Burada  $q$  elektron yükü,  $V_d$  ise p-n eklemine bağlanan dış voltaj kaynağının uçları arasındaki potansiyel farkıdır.

p-n eklemnin ters yönde beslenmesi Şekil 2.35.(a)' da gösterilen durumda, bir dış voltaj kaynağının pozitif kutbu eklemnin n- bölgesine; negatif kutbu da p- bölgesine bağlanarak yapılır. Bu durumda dış voltaj kaynağının p-tipi bölgeye elektron, n-tipi bölgeye ise boşluk sağladığı düşünülür. Kaynak tarafından sağlanan bu yükler p-n eklem bölgesinde oluşan potansiyel engelini  $qV_d$  kadar yükseltir(Şekil 2.35.(b)). Ters yönde beslenen p-n eklemnin enerji bant diyagramı Şekil 2.35.(c)' de görüldüğü olur. Bu durum çoğunluk yük taşıyıcılarının p-n ekleminden geçişini zorlaştırırken, azınlık yük taşıyıcılarının geçişini kolaylaştırır. Difüzyon akımı ile sürüklenme akımı arasındaki denge bozulur ve yarıiletken içinde azınlık yük taşıyıcılarından dolayı, mikroamper seviyesinde olsa da, ters akım veya sızıntı akımı (*leakage current*) denilen bir akım geçer.  $I_0$  ile gösterilir ve sızıntı akımı, p-n eklemine uygulanan ters besleme gerilimiyle ve sıcaklıkla doğru orantılı olarak değişir. Ters yönde beslenen p-n ekleminden Şekil 2.37' de gösterilen yönde akım geçer (Küpeli 2005).





Şekil 2.37: İleri yönde beslenen bir p-n eklemden geçen akımın yön.

## 2.9. Güneş Pilleri

Güneş pilleri, güneş enerjisinden yararlanma yöntemlerinden yalnızca birisi ve en verimli olanıdır. Güneş ışınlarını doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren güneş pilleri son yıllarda tüm dünyada önemli araştırma alanlarından birisini oluşturmaktadır.

Güneş pilleri fotovoltaik aygıtlardır, bir başka deyişle ışık-gerilim dönüştürücü düzeneklerdir. Yarıiletken malzeme üzerine gelen ışığın doğrudan elektrik enerjisine dönüştürülmesine fotovoltaik olay denir. Malzeme üzerine düşen güneş ışığının soğurulması ile yarıiletken içinde elektron-boşluk çiftleri oluşur. Oluşan bu yük taşıyıcıları malzeme içindeki elektrik alan yardımı ile hareketlenerek elektrik akımının oluşmasına sebep olurlar.

Fotovoltaik olay 1839 yılında Henri Becquerel tarafından bulunmuştur. Becquerel deney sırasında elektrolit içindeki elektrotun üzerine düşen ışığın akım oluşturduğunu gözlemlemiştir. Ardından 1873 yılında, Selenyum' un (Se) fotoiletkenlik özelliği gösterdiği Smith tarafından ortaya çıkarılmış ve 1877 yılında ise Adams ve Day bir katı olan selenyumda da benzer bir fotovoltaik etki gözlemlemiştir. İlk güneş pili Schottky, Lange ve Grondahl tarafından bakır oksit ( $\text{CuO}_2$ ) ve selenyumdan (Se) yapılmıştır. İlk modern güneş pili ise Bell Laboratuvarları'nda 1954 yılında D.M. Chapin, L. Pearson ve C.S. Fuller tarafından Si tek kristalinden p-n eklem oluşturularak yapılmış ve %6'lık verim elde edilmiştir. Devam eden çalışmalar ile Bell Laboratuvarları'nda çalışan araştırmacılar birçok yarıiletkende gözlemlendiği gibi silisyumun ışığa karşı olan hassasiyetinin katkıları ile arttırılabileceğini keşfetmişlerdir ve aynı yıllarda ABD Hava Kuvvetleri Havacılık Araştırma Laboratuvarlarındaki araştırmacılar ise metal-kadmiyum sülfür eklemi ile ürettikleri güneş pilinden %6'lık verim almışlardır.

Güneş pili yapımında o yıllarda CuS/CdS ve GaAs' tan da çoğunlukla yararlanılmıştır. GaAs' tan yapılan güneş pillerinde 1956 yılında %4' lük bir verim elde edilirken yeni teknolojilerin gelişmesi ile birlikte %24' lük verime, Si tek kristalinden yapılan güneş pillerinde ise %19' luk verime ulaşılmıştır (Küpeli 2005, Reddy 2010).

Güneş pilleri için yapılan ilk araştırmalar ve tasarımlar, güneş pili uygulamalarındaki maliyetin çok yüksek olması sebebiyle, uzay araçlarında kullanılacak güç sistemleri için yapılmıştır. Güneş pillerinin yeryüzünde de elektriksel güç kaynakları olarak kullanılabilmesine yönelik araştırma ve geliştirme çabaları 1954 yılında başlamış olmasına rağmen 1970' lerin başlarına kadar oldukça sınırlı kalmıştır. Ancak 1973 yılında ortaya çıkan "1. petrol bunalım"ını izleyen yıllarda konvansiyonel (alışılmış) enerji kaynaklarından alternatif enerji kaynaklarına yönelim hızlanmıştır. Güneşin önemli bir alternatif enerji kaynağı olmasından dolayı özellikle Amerika, Avrupa ve Japonya' da geniş kapsamlı araştırma ve geliştirme projeleri başlatılmıştır. Bu çalışmalarda temel amaç daha ekonomik ve daha yüksek verim değerlerine sahip güneş pillerinin planlanması ve üretimi yönünde olmuştur. Bir taraftan uzay çalışmalarında verimliliği ispatlanmış olan silisyum kristaline dayalı güneş pillerinin verimliliği arttırılmaya çalışılırken, diğer taraftan alternatif olması amacıyla çok daha az yarıiletken malzemeye gerek duyulan ve bu neden ile daha ucuza üretilebilecek ince film güneş pilleri üzerindeki çalışmalara hız verilmiştir. Böylece güneş pillerinin watt başına maliyeti 1956 yılında 350 dolar iken, 1966 yılında 100 dolara, 1977 yılında 15 dolara ve 1983 yılında watt başına 2 dolara kadar düşürülmüştür. Si tek kristalin büyütülme, safsızlık yerleştirilmesi, büyütülen kristal çubuktan dilimler kesilmesi sırasındaki madde kaybı ve tek kristal kalınlığının çok az kısmının kullanılması maliyet yönünden çok büyük sınırlamalar getirmiştir. Bu sınırlamayı kaldırmak için güneş pilleri konusunda oldukça yoğun çalışmalar başlatılmış ve amorf silisyumun yukarıdaki sınırlamaları karşılayabileceği belirlenmiştir. Bir güneş pilinde 1µm kalınlığında silisyum tabakasına gerek duyulması, bunun güneş ışığının bütün spektrumundan yararlanacak şekilde çok katlı güneş pilleri yapımına imkân vermesi amorf silisyuma büyük önem kazandırmıştır.

Yapılan çalışmalarda ideal bir güneş pili malzemesinin gerektirdiği özellikleri şu şekilde sıralayabiliriz.

- 1,1-12,3 eV arasında band aralığına sahip olması,
- Direkt band aralıklı olması,
- Kolaylıkla ve ekonomik olarak üretilebilmesi,

- Zehirsiz maddeler içermesi,
- İyi bir fotovoltaik dönüşüm verimine sahip olması,
- Malzemenin yapısal ve elektriksel özelliklerinin geliştirilmesi,
- Heteroeklem seçiminde en uygun kombinasyonun kullanılması,
- Yüksek soğurma katsayısına sahip olması,
- Uzun süreli dayanıklılık göstermesi gerekir (Küpeli, 2005).

Güneş enerjisini elektrik enerjisine çevirmenin, basit, çevre dostu olan fotovoltaik sistemlerin araştırılması ve geliştirilmesi, maliyetinin düşürülerek yaygınlaştırılması görevi uzun yıllar üniversitelerin yüklendiği ve yürüttüğü bir görev olmuş ve bu nedenle kamuoyunda hep laboratuvarında kalan bir çalışma olarak kalmıştır. Ancak son yirmi yılda dünya genelinde çevre konusunda duyarlılığın artmasına bağlı olarak kamuoyundan gelen baskı, çok uluslu büyük şirketleri fosile dayalı olmayan yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları konusunda çalışmalar yapmaya zorlamışlardır. Büyük şirketlerin devreye girmesiyle fotovoltaik piller konusundaki teknolojik gelişmeler ve güç sistemlerine artan talep ve buna bağlı olarak büyüyen üretim kapasitesi, maliyetlerin hızla düşmesini de beraberinde getirmiştir. Yakın geçmişe kadar alışılabilir elektrik enerjisi üretim yöntemleri ile karşılaştığında çok pahalı olarak değerlendirilen fotovoltaik güç sistemleri, artık yakın gelecekte güç üretimine katkı sağlayabilecek sistemler olarak değerlendirilmektedir. Özellikle elektrik enerjisi üretiminde hesaba katılmayan ve görünmeyen maliyet olarak değerlendirilebilecek ‘sosyal maliyet’ göz önüne alındığında, fotovoltaik sistemler fosile dayalı sistemlerden daha ekonomik olarak değerlendirilebilir (Engin 1995).

Ayrıca güneş pillerinin; son on yılda pazarını cep telefonlarından sonra, en hızlı büyüyen endüstriyel mallardan biri olduğu vurgulanmaktadır. Artan üretim hacmi ve düşen fiyatlar, güneş pillerini önceleri şebekenin olmadığı bölgelerde müstakil uygulamalar için uygun hale getirmiştir. Özellikle 90’ lı yılların ortalarına kadar güneş pillerinin esas pazarları, çeşitli uluslar arası yardım uygulamalarının hedefi olan 3. Dünya ülkelerindeki gelişmemiş altyapı destek programları olmuştur. Bu değişimin temel nedeni, gelişmiş ülkelerde 90’ lı yılların ortalarından itibaren uygulanmaya başlanan teşvik programlarıdır. Bu alanda örnek gösterilen Federal Alman Yenilenebilir Enerji Yasası ile Alman pazarı, en hızlı büyüyen pazar olmuştur. Güneş pillerinin Alman kentlerdeki mimari uygulamaları her geçen gün artmaktadır. Devlet

teşvikleri ile büyüyen üretim hacimleri, hemen tüm endüstriyel teknolojilerde rastlanan maliyet düşüşlerini beraberinde getirmektedir.

Güneş pilleri, elektrik enerjisinin gerekli olduğu her uygulamada kullanılabilir. Güneş pili modülleri uygulamaya bağlı olarak; akümülatörler, invertörler, akü şarj aygıtları ve çeşitli elektronik destek devreleri ile birlikte kullanılarak bir güneş pili sistemi (fotovoltaik sistem) oluştururlar. Bu sistemler, özellikle yerleşim yerlerinden uzak, elektrik şebekesi olmayan yörelerde, jeneratöre yakıt taşımının zor ve pahalı olduğu durumlarda kullanılırlar. Bunun dışında dizel jeneratörler ya da başka güç sistemleri ile birlikte karma olarak kullanımları da mümkündür. Kullanım alanları ve kullanıcı kitleleri büyük bir hızla artan güneş pilleri konusundaki araştırmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir. Bu pillerin üstün yanları arasında uzun ömürlü olması (yaklaşık 20-30 yıl), çevre kirliliği yaratmaması, hareketli kısımlar içermediğinden aşınmaması sayılabilirken; zayıf yanları arasında düşük güçlü olması, yalnız gündüzleri çalışması ve ekonomik olmaması sayılabilir.

Güneş pillerinin çalışma ilkesi, fotovoltaik dönüşüm olayına dayanır. Fotovoltaik dönüşümde güneş ışığını soğuracak malzeme, yasak enerji aralığı güneş spektrumu ile uyumlu olan ve elektrik yüklerinin bir birinden ayrılabilmesine izin verebilecek özellikte bir yarıiletken olmalıdır (Oktik 2001). Fotovoltaik olay, birer taşıyıcı yük çifti olan elektron-boşluk çiftinin oluşturulması ve bu yük çiftlerinin birbirinden ayrılması olayıdır. En basit olarak bir güneş pili yapımı; herhangi bir yarıiletkende n-tipi ve p-tipi bölgeler oluşturarak gerçekleştirilebilir. Oluşturulan bu n-tipi ve p-tipi bölgelerin geçiş bölgesindeki p-n eklemi kesiminde, doğal olarak bir elektrik alanı kurulur. Bu bölgede oluşan elektrik alan, yapısal elektrik alan olarak adlandırılır. Yarıiletken eklemine güneş pili olarak çalışması için eklem bölgesinde fotovoltaik dönüşümün sağlanması gerekir. Bu dönüşüm sırasında önce eklem bölgesine ışık düşürülerek, elektron-boşluk çiftleri oluşturulur. Sonra bunlar, bölgedeki elektrik alan yardımıyla birbirlerinden ayrılır (Engin 1995, Küpeli 2005).

### **2.9.1. p-n Homoeklem Güneş Pilleri**

Homoeklemlili bir güneş pilinde, p-n eklemine her iki tarafı aynı kristal yapıları yarıiletken içermektedir. Fakat bu tip güneş pillerinde katkılama yöntemleri çeşitlilik göstermektedir. Katkılama yöntemlerine göre, dört ayrı p-n homoeklemlili güneş pili yapısı vardır. Bunlar sıg homoeklemlili güneş pilleri, yüksek alçak yayınlayıcı (*high-low emitter*) güneş pilleri, ön yüzey alanlı güneş pilleri ve düşey homoeklemlili güneş pilleridir (Engin 1995). Tek kristalli veya polikristal olarak aynı cins yarıiletken materyal kullanılarak üretilebilirler. Polikristallerin elde

edilmesi zor ve pahalıdır. Polikristalden yapılan homoeklemlı güneş pilleri, tek kristalden yapılanlara göre sıcaklığa karşı daha dayanıklı, daha yüksek verimli ve daha uzun ömürlüdürler. p-n homoeklemlı güneş pillerinin ideal verimlilikleri yaklaşık olarak %28' dir. p-n homoeklemlı güneş pillerinin yapımında en yaygın olarak kullanılan malzemeler, silisyum (Si) ve galyum arseniktir (GaAs). Güneş pillerinin yapımında daha çok silisyum tercih edilir. Çünkü silisyum kullanılarak elde edilen p-n ekleminin açık devre gerilimi daha büyüktür. Silisyumun spektral cevabı, germanyumda olduğu gibi kızılötesi ışınlarla kadar uzanamaz. Fakat bu sınırlama, ışık kaynağı olarak güneş kullanıldığı zaman ciddi bir sorun oluşturmaz. Çünkü güneş ışığında en yüksek enerjili ışınım, görünür bölgede yeşil ışınım ve bu her iki madde içinde uygundur. Akkor ışık kaynağı kullanılması halinde; germanyumun uçları arasındaki gerilim küçük olmasına rağmen, çıkışından elde edilen güç silisyuma göre daha büyüktür. Çünkü germanyumun yasak bant genişliği silisyumdan daha küçüktür ve daha küçük enerjilerde fotoakım elde edilmesine olanak verir (Oral 1979, Küpeli 2005).

### **2.9.2. p-n Heteroeklem Güneş Pilleri**

Son zamanlarda p-n homoeklemlı güneş pillerine göre daha kolay ve daha ucuza elde edilebilmesi, birim ağırlık başına daha yüksek güç sağlanması, sıcaklığa ve radyasyona karşı daha fazla dayanıklılık göstermesi gibi üstün özelliklerinden dolayı; heteroeklem adı verilen ince film güneş pilleri kullanılmaya başlanmıştır. Bu üstün özelliklerine karşın, verimleri homoeklemlı güneş pillerine göre düşüktür.

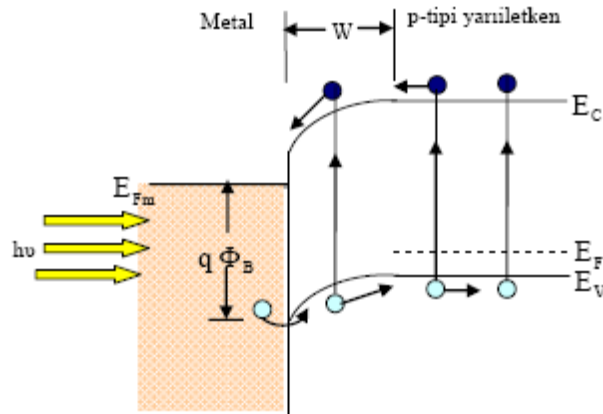
Heteroeklemlı bir güneş pilinde p-n ekleminin her iki tarafı farklı iki yarıiletken oluşur. p-n ekleminin her iki tarafının iş fonksiyonları (Fermi düzeyinden bir elektronu boşluk düzeyine geçirmek için gerekli enerji), elektron ilgileri (elektron afiniteleri, iletim bandı kenarında bulunan bir elektronu boşluk düzeyine geçirmek için gerekli enerji), bant aralıkları ve katkı konsantrasyonları farklıdır.

İki yarıiletken birleştirilip termal dengeye geldiğinde, Fermi düzeyleri sistemin her yerinde aynı olur. Fakat sistemde iş fonksiyonlarının farkına eşit olan bir elektrostatik potansiyel enerji, dolayısıyla bir potansiyel engeli ortaya çıkar. Aynı zamanda p-n eklemin iletim bandı kenarında, kullanılan yarıiletkenlerin elektron ilgileri farkına eşit olan ve valans bandı kenarında, bant aralıkları farkına bağlı olan süreksizlikler oluşur. Bantlarda oluşan bu süreksizlikler fotovoltaiik olay için istenmeyen özelliklerdir. Bu tür süreksizlikler, uygun katkılamamanın yapılması ve uygun elektron ilgisi olan yarıiletkenlerin seçilmesiyle kaldırılabilir.

Heteroeklemlı bir güneş pilinde p-n eklemının her iki tarafını, tamamen aynı kristal yapıda yapmak imkânsızdır. Bu uyumsuzluk, yasak bant aralığında izinli enerji durumlarının ortaya çıkmasına ve geçiş bölgesinde birleşme merkezlerinin oluşmasına sebep olur. Bu tuzaklar aynı zamanda, p-n ekleminde tünelleme olayının olmasını sağlar. Bu durumların her ikisi de, güneş pilinin işleyişini olumsuz yönde etkiler. Heteroeklemlı güneş pillerinde, eklemın her iki yanındaki yarıiletkenlerin örgü sabitlerinin birbirine çok yakın olmasına çalışılır. Bundan başka heteroeklem güneş pili yapımında, soğurucu olarak kullanılacak materyalin 1-1,7 eV aralığı içinde, direkt bir yasak bant aralığına sahip olmasına dikkat edilmelidir. Soğurucu, yaklaşık 2,5 eV' luk yasak bant aralığına sahip bir pencere katmanı içerisinde aydınlatılmalıdır. Pencere materyali fazlaca katkılanmış, soğurucu materyal ise orta derecede katkılanmış olmalıdır. Bundan başka, soğurucu materyal ile pencere materyalinin yarıiletken tipleri karşıt tipte seçilmelidir (Küpeli 2005).

### 2.9.3. Schottky Eklem Güneş Pilleri

Schottky eklem güneş pilleri için yarıiletken malzeme üzerine çok ince (100 Å° dan daha ince) bir metal filmle kaplanmalıdır. Şekil 2.38' de p-tipi yarıiletken ile hazırlanan bir güneş pili için enerji band diyagramı verilmiştir. Işık ön yüzeye geldiğinde yani metale girdiğinde  $h\nu > q\Phi_B$  enerjisine sahip olan fotonların metal içindeki boşlukları uyararak metal ile yarıiletkenin ara yüzeyindeki Schottky bariyerini aşara yarıiletkene geçmesini sağlayabilir.



Şekil 2.38: Schottky eklem güneş pilinin enerji-bant diyagramı (Tyagi M.S.,1991).

Bununla birlikte çok ince bir metal film olduğundan dolayı ışık yarıiletken içerisinde geniş bir bölgeye kadar girebilir ve bu  $h\nu > E_g$  enerjisine sahip olan fotonlar arınma bölgesinden ve yarıiletkenin içerisinde elektron-boşluk çiftleri üretir. Oluşan boşluklar arka kontakta doğru hareket ederlerken elektronlar ise eklemde toplanırlar. Bunun sonucu olarak da diyottakinin

tam tersine bir fotoakım oluşur. Metalden yarıiletkene geçen boşlukların termoiyonik emisyonu sonucu oluşan diyotun karanlık akımı fotoakıma karşıdır.

Bir Schottky bariyer diyotta oluşan karanlık akım p-n eklemdekinden yaklaşık birkaç kat fazladır. Bundan dolayı da Schottky güneş pilinde açık devre gerilimi ( $V_{oc}$ ) p-n eklem güneş pilinden daha düşüktür. Schottky güneş pilleri tek tip altlığa gereksinim duyulması, açık devre geriliminin metalin iş fonksiyonuna bağlılığı nedeniyle daha büyük iş fonksiyonlu metaller kullanılarak açık devre gerilimlerinin büyütülebilmesi, diyot ideallik faktörlerinin bire yakın olması ve düşük sıcaklıklarda işlem yapılabilmesi bakımından önemlidir. Sonuç olarak bu pillerdeki verim p-n eklem güneş piline göre çok daha düşüktür. Schottky güneş pillerinin en büyük avantaj, yapım aşamasında difüzyon işleminde olduğu gibi yüksek sıcaklıklar gerekmediğinden dolayı üretim maliyetinin düşüklüğüdür (Tatar, 2007).

#### **2.9.4. İnce Film Güneş Pilleri**

Birinci nesil güneş pili teknolojisi deyimi genellikle kristal silisyum güneş pilleri için kullanılmaktadır. İkinci nesil güneş pilleri denildiğinde ise, amorf silisyum (a-Si), kadmiyum tellür (CdTe), bakır indiyum galyum disellenür (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 maliyetlerine sahip olmalarıydı. Üretim maliyetini düşmesini sağlayan faktörler arasında;

- Kullanılan silisyum miktarında yaklaşık bin kat azalma,
- Elde yapılan hücrelerarası bağlantılar yerine tümleşik devre teknolojisi ile ve otomatik olarak yapılan ara bağlantılar,
- Silisyum kristalleri ergitme için ihtiyaç duyulan yüksek enerji tüketimine gerek kalmaması sayılabilir.

Silisyum güneş pili panelleri  $100 \text{ cm}^2$  alana sahip bağımsız güneş gözelerinden meydana gelirken, ince film güneş pilleri ise çok daha geniş alanlarda üretilebilmektedir, bu da büyük ölçekli üretimler için maliyeti düşüren bir faktördür. İnce film silisyum güneş pilleri cam, paslanmaz çelik veya plastikten bir düz yüzey üzerinde oluşturulan yaklaşık  $1 \mu\text{m}$  kalınlığında silisyum hidrojen alaşımı ince bir hidrojen tabakasından oluşur. Malzeme ve enerji gereksimi monokristal ve polikristal teknolojilerine göre çok daha düşük olduğu gibi seri üretime son derece uygundur.

Ayrıca, direk bant aralıklı yarı iletken malzemelerde olduğu gibi, ince film yarıiletken malzemeler silisyuma göre çok daha yüksek soğurma katsayısına sahiptirler. Bu nedenle de 1 µm kalınlığında bir yarı iletken 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 (Halme 2002)

### **2.9.5. Organik İnce Film Güneş Pilleri**

Güneş pillerinden daha düşük maliyet ile daha yüksek verim elde etmek için yapılan son çalışmalar, güneş pili endüstrisini üçüncü nesil güneş pillerine taşımıştır. Üçüncü nesil güneş pillerinde, inorganik katıhal yapılar yerlerini temelini organik malzemelere bırakmaya başlamıştır. Bu organik malzemeler arasında n-tipi veya p-tipi yarıiletken özellik gösteren konjuge polimerler, boyar maddeler veya moleküler organik camlar sayılabilir. Yüksek absorpsiyon katsayısına sahip bu malzemeler az miktarda sarf malzemesi kullanarak çok ince filmler üretmeye olanak sağlar. Bunun yanında, organik malzemelerin kullanımı ile büyük ölçekli üretimler kolayca yapılabilir ve düşük sıcaklıktaki üretim prosesleri ile maliyet düşürülebilir (Goetzberger ve Hebling, 2003). Ayrıca organik yarıiletken malzemelerin esnek yapılı yüzeylere kolayca kaplanabilmesi, istenilen yüzeye uygulanabilirlikleri bu malzemeleri daha ilgi çekici hale getirmiştir.

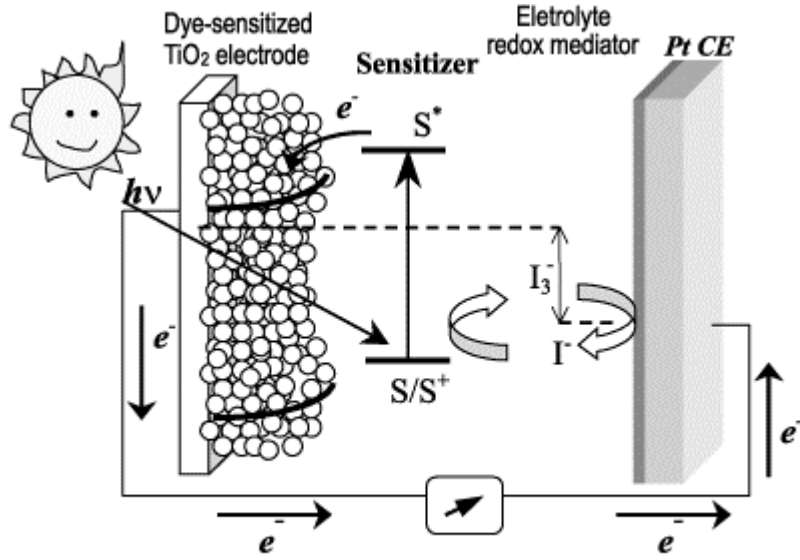
#### **2.9.5.1. Boyar Madde Güneş Pilleri**

Boyar madde güneş pilleri, organik güneş pillerinin ön plana çıkan ve en çok çalışılan kısımlarından birini oluşturur. Bu sistemlerin yapısı temelde absorpsiyonu sağlayan yüzeye geniş bir şekilde yayılmış olan geniş bant aralıklı boya duyarlı bir yarıiletkenine dayanır. Yük taşıyıcıları, yarıiletkenin iletim bandından taşınarak toplayıcıya iletir. Nanokristal yapısına sahip oksit filmlerin geniş absorpsiyon bandına sahip boya duyarlı madde ile birlikte kullanımı güneş ışığından geniş bir aralıkta yararlanılmasını sağlar. Bu şekilde, elektrik akımının oluşmasına katkıda bulunan fotonlar UV bölgeden yakın IR bölgeye kadar geniş bir spektral aralıkta absorbe edilebilir (Grätzel, 2003).

Boya duyarlı güneş pilleri temel olarak nanokristal yapıya sahip oksit filmlerin geniş absorpsiyon bandına sahip boyar madde ile doldurulması sonucu oluşturulur. Nanoyapıda ki gözenekler arasına yerleşen boyar madde ışık absorpsiyonunu sağlarken, nanokristal yapı ile elde edilen yüksek temas yüzeyi eklem bölgesinin alanını genişleterek yük taşıyıcılarının iletim bandına kolaylıkla taşınmasını sağlar. Şekil 2.39' da boyar madde güneş pillerine ait



şematik gösterim verilmiştir. Oluşturulan yapının merkezinde elektronik iletimin yer aldığı sinterlenmiş nanometre ölçekli parçacıklar ile kompoze olmuş gözenekli oksit film yer almaktadır. Oksit malzeme çoğunlukla  $\text{TiO}_2$  (anataz) seçilmesine rağmen geniş bant aralığına sahip  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  gibi malzemelerde araştırılmıştır. Yük taşınımını sağlayan boya nanokristal yapının yüzeyine tek katman olarak yayılmıştır. Yük taşıyıcılarının oluşumunu sağlayan boyar madde, genellikle elektron veren ve redoks tepkimelerinin gerçekleşmesini sağlayan iyodid-triiodid gibi çiftleri barındıran organik çözücüler elektrolit malzemesi olarak kullanılır. Duyarlı maddenin rejenerasyonu, okside olmuş boyanın içindeki iyodidin iletim bandındaki elektronu yakalaması ile gerçekleşir. Karşıt elektrotta triiodidin indirgenmesi ile oluşan elektron, iletken teller vasıtası ile taşınarak iyodidin tekrar oluşmasını sağlar. Işık altında oluşan potansiyel değeri, katı malzeme içindeki elektronların Fermi enerji seviyesi ile elektrolitin redoks potansiyel değeri arasındaki farka eşittir. Böylece, herhangi bir kalıcı kimyasal taşınım olmaksızın ışık altında elektrik akımı oluşur (Grätzel, 2003) .



Şekil 2.39: Boya duyarlı güneş pili hücresinin şematik gösterimi.

### **3. MATERYAL ve YÖNTEM**

Bu çalışmada, n-tipi Si(100), p-tipi Si(111) ve ITO kaplı cam altlıklar üzerine hazırlanan düz ve eğik açılı Si ince filmlerin organik yarıiletken CuPc ile hazırlanan güneş pilleri için altlık olarak kullanılması amaçlanmıştır. Öncelikle düz ve eğik açılı silisyum ince filmler yüksek vakum altında elektron demeti buharlaştırma yöntemi ile büyütülmüş, ardından CuPc ince filmler kimyasal sprey püskürtme yöntemi ile oda sıcaklığında bu tip altlık malzemeler üzerine ilk kez büyütülmüştür. Çalışmanın ilk adımında düz ve eğik açılı silisyum ince filmler hazırlanarak yapısal analizleri yapılarak, yüzey morfolojileri, elektriksel ve optik özellikleri belirlendi; ikinci aşamada ise hazırlanan silisyum ince filmler üzerine kimyasal sprey püskürtme tekniği ile büyütülen CuPc ince filmlerin yapısal analizleri yapıldı ve yüzey morfolojileri, elektriksel ve optik özellikleri incelenmiştir.

Deneysel çalışmanın tamamı İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya-Metalurji Fakültesi Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Yüzey İşlemleri Laboratuvarı ve Korozyon Laboratuvarları'nda yapılmıştır.

#### **3.1. CuPc/a-Si/c-Si Hibrid Heteroeklemlerin Hazırlanması**

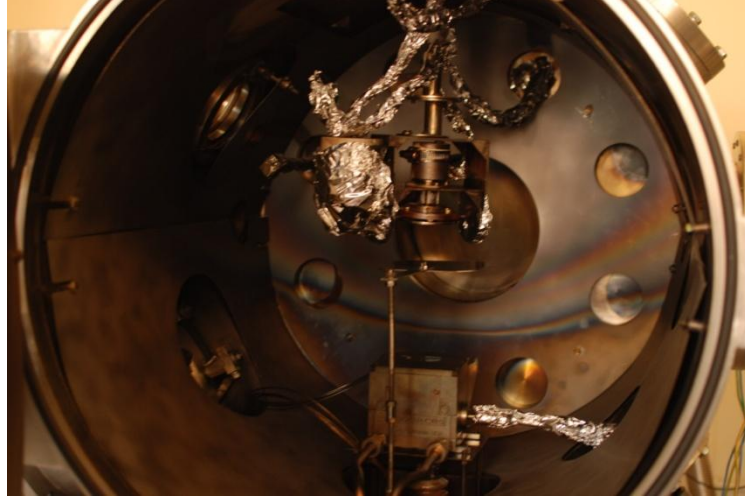
##### **3.1.1. Altlık Malzemelerinin Hazırlanması**

Heteroeklem yapısının ilk adımı olarak, düz ve eğik morfolojili a-Si ince filmlerin biriktirileceği n-tipi Si(100), p-tipi Si(111) ve ITO kaplı cam altlıklar hazırlandı. Altlık malzeme olarak kullanılacak olan kristal silisyum 1x1 cm, ITO kaplı camlar ise 1x2 cm boyutlarında kesildi. Hazırlanan numuneler ultrasonik banyoda aseton içerisinde 10 dakika süre ile temizleme işleminin ardından, her bir numune Al folyo kullanılarak maskelendi. Maskeleme işleminin ardından her biri numunenin tutucuya sabitlenmesinin ardından pota içerisine konulan sarf malzemenin bulunduğu buharlaştırma yuvasının üzerine numune tutucu yerleştirildi.

### 3.1.2. Düz ve Eğik Morfolojili a-Si İnce Filmlerin Büyütülmesi

a-Si ince filmler İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya-Metalurji Fakültesi Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Yüzey İşlemleri Laboratuvarı'nda bulunan yüksek vakum elektron demeti buharlaştırma sisteminde hazırlanmıştır.

a-Si ince filmler düz ve eğik morfolojili olarak iki farklı yapıda büyütülmüştür. Düz a-Si ince filmlerin, p-Si(111) ve n-Si (100) altlıklarda 150 nm ve 300 nm olmak üzere iki farklı kalınlık değerinde büyütülmesi tercih edilirken, ITO kaplı cam altlık için kalınlık değeri 1000 nm olarak belirlendi. Eğik a-Si ince filmler için kalınlık değeri, p-Si(111) ve n-Si(100) altlıklar için 500 nm, ITO kaplı cam altlık için ise 1300 nm olarak belirlendi. Düz ve eğik a-Si ince filmlerin büyütülmesi sırasında numune tutucu Şekil 3.1' de verilen kaplama odasında, vakum ortamında bulunan elektron demeti buharlaştırıcı sistemin tam üst kısmında yer alacak şekilde yerleştirilmiştir. Film büyötmek için buharlaştırılacak olan sarf malzeme tantal pota içerisine konularak elektron demeti buharlaştırıcı sistemin, buharlaştırma yuvası içerisine koyuldu. Flamana uygulanan hızlandırma voltajı ve emisyon akımı ile çıkışı sağlanan elektronlar manyetik alan yardımı ile pota üzerine düşürölerek pota içindeki sarf malzemenin buharlaşması sağlanır. Düz a-Si ince filmlerin büyütölmesi sırasında numune tutucu potaya paralel olacak şekilde yerleştirilmiştir. Bu şekilde potanın içerisinden buharlaşan sarf malzeme altlık yüzeylerine dik olarak gelir ve ince filmin düz olarak büyümesi sağlanır. Eğik a-Si ince filmlerin büyütölmesi sırasında ise numune tutucu tam pota üzerinde ve pota ile 85°' lik açı yapacak şekilde yerleştirilmiştir. Bu şekilde buharlaşan atomlar altlık yüzeyine belirli bir açı değeri ile gelir ve altlık yüzeyinde eğik kolonlar oluşturacak birikir. Düz ve eğik a-Si ince filmlerin kaplama parametreleri Çizelge 3.1' de verilmiştir. ITO cam altlıklar kaplama öncesinde yüzeydeki kirliliğin azalması ve tutunmanın daha fazla olabilmesi için iyon bombardımanı ile temizlenmiştir. Temizleme işlemi için kullanılan parametreler Çizelge 3.2' de verilmiştir. a-Si ince filmlerin büyütölmesi sırasında yüksek vakum elektron demeti sistemi içinde yer alan kuartz kristal ve kristal kalınlık monitörü kullanılarak ince filmin kalınlığı işlem süresine ve biriktirme hızına göre kontrol edilmiştir. Ancak kuartz kristal üzerinde her deney süresince biriken ince filmin kalınlığına ve kristalin ömrüne bağlı olarak büyütölünen ince filmin kalınlık değeri okumada belli bir yüzde hata payı göz önünde bulundurulmuştur.



Şekil 3.1: Elektron demeti buharlaştırma sistemi ve vakum odası.

Çizelge 3.1: a-Si düz ve eğik ince filmlerin büyütme parametreleri.

Elektron demeti sistemi kaplama parametreleri	Düz a-Si ince filmler için değerler			Eğik a-Si ince filmler için değerler	
	p-Si(111) ve n-Si(100)	p-Si(111) ve n-Si(100)	ITO cam	p-Si(111) ve n-Si(100)	ITO cam
Basınç	$5,5 \times 10^{-4}$	$5,3 \times 10^{-4}$	$4,1 \times 10^{-4}$	$5,4 \times 10^{-4}$	$5,6 \times 10^{-4}$
Numune-pota mesafesi	15 cm	15 cm	15 cm	15 cm	15 cm
Pota malzemesi	Tantal	Tantal	Tantal	Tantal	Tantal
Buharlaştırılan malzeme	n-Si toz veya p-Si toz	n-Si toz veya p-Si toz	n-Si toz veya p-Si toz	n-Si toz veya p-Si toz	n-Si toz veya p-Si toz
Hızlandırma voltajı	8,37 kV	8,30 kV	8,40 kV	8,33 kV	8,33 kV
Elektron emisyon akımı	0,044 - 0,050 A	0,050 - 0,060 A	0,050 - 0,060 A	0,050 - 0,056 A	0,044 - 0,065 A
Buharlaşma Hızı	2,2-2,5 Å/s	2-2,5 Å/s	2-3,5 Å/s	1,5-2,6 Å/s	2-3,5 Å/s
Kaplama kalınlığı	300 nm	150 nm	1017 nm	500 nm	1317 nm
Kaplama süresi	24-26 dk.	12-15 dk.	70-75 dk.	32-36 dk.	75-85 dk.

Çizelge 3.2: ITO cam altlıklara uygulanan iyon bombardımanı ile temizleme işlemi parametreleri.

	<b>Düz a-Si ince filmler için değerler</b>	<b>Eğik a-Si ince filmler için değerler</b>
<b>Basınç</b>	$6,4 \times 10^{-4}$ Pa	$6,7 \times 10^{-4}$ Pa
<b>Gaz akış hızı</b>	64 sccm	67 sccm
<b>Hızlandırma voltajı</b>	160 V	180 V
<b>Akım</b>	3,8 A	4 A

### 3.1.3. Organik Yarıiletken CuPc İnce Filmlerin Büyütülmesi

Heteroeklem yapısının ikinci adımı olarak organik yarıiletken bir malzeme olan CuPc ince filmler kimyasal sprej püskürtme tekniği ile İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya-Metalurji Fakültesi Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Korozyon Laboratuvarları'nda, bir önceki adımda hazırlanan Si ince filmlerin üzerine büyütülmüştür.

CuPc çözücüsü olarak amonyak ve etanol kullanılmıştır. Çözeltinin hazırlanması için 20 mg CuPc, 200 mL amonyak ve 200 mL etanol kullanılmıştır. Toz halindeki CuPc öncelikle amonyak ile çözdürüldü ve amonyak içerisindeki çözünmenin artması için manyetik karıştırıcı da 10 dakika karıştırıldı. Ardından etanol eklenerek oluşan çözelti 30 dakika daha karıştırıldı.

CuPc ince filmler kimyasal sprej püskürtme tekniği ile bir önceki aşamada hazırlanan a-Si (Düz)/c-Si, a-Si(Düz)/ITO, a-Si(Eğik)/c-Si ve a-Si(Eğik)/ITO eklemlerinin üzerine büyütülmüştür. Büyütülecek CuPc ince filmin sınırlarının belirlenmesi için, daha önceki aşamada hazırlanan ince filmlere Al folyo kullanılarak maskeleyme işlemi yapıldı. CuPc ince filmin büyütülmesi için uygun altlık sıcaklık değeri  $150^{\circ}\text{C}$  olarak belirlendi. Hazırlanan numuneler ısıtıcı taban üzerine belirli aralıklar ile yerleştirilerek 10 dakika süre ile ısıtıldı ve ardından film büyütülme işlemine başlandı. CuPc çözeltisi 1 saat sürecek şekilde belirli bir frekans değerinde, yaklaşık 6 mL/dak olacak şekilde, altlıklar üzerine püskürtüldü. Hazırlanan ince filmler püskürtme işleminin hemen ardından ısıtıcı plaka üzerinden alınarak kendiliğinden soğumaya bırakıldı.

### 3.1.4. İnce Filmlere Uygulanan Isıl İşlem Metodu

İlk aşamada hazırlanan a-Si(Düz)/p-Si(111), a-Si(Düz)/n-Si(100) ve a-Si(Düz)/ITO eklemlerin yapısal, morfolojik ve elektriksel özelliklerinin belirlenmesinin ardından bazılarını yüksek vakum ortamında ısıl işlem uygulanmıştır. a-Si(Düz)/p-Si(111), a-Si(Düz)/n-Si(100) eklemler 10°C/dk ısıtma hızı ile 800°C’ de 30 dakika süre ile; a-Si(Düz)/ITO eklemlere ise 4°C/dk ısıtma hızı ile 300°C’ de 150 dakika süre ile ısıl işlem uygulanmıştır. İkinci aşamada hazırlanan p-CuPc/a-Si(Düz)/c-Si, p-CuPc/a-Si(Düz)/ITO, p-CuPc/a-Si(Eğik), p-CuPc/a-Si(Eğik)/ITO hibrid heteroeiklemlerin yapısal, morfolojik ve elektriksel özellikleri belirlendikten sonra yüksek vakumda 2°C/dk ısıtma hızı ile 200°C’ de 60 dakika boyunca ısıl işlem uygulanmıştır. Isıl işlem sürecinin parametreleri Çizelge 3.3’ te verilmiştir.

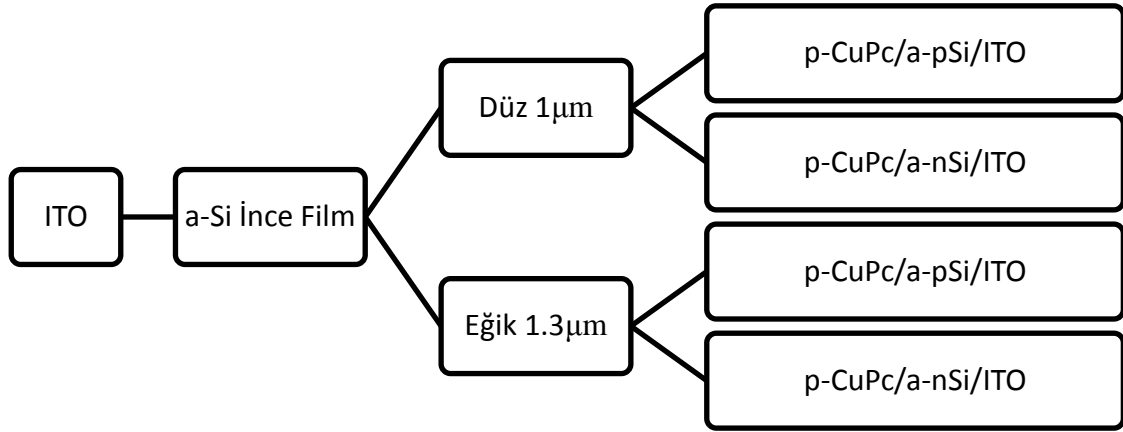
Çizelge 3.3: Hazırlanan ince filmlere uygulanan ısıl işlem metodunun parametreleri.

Numune	Isıtma hızı	Isıl işlem sıcaklığı	Isıl işlem süresi
a-Si(Düz)/p-Si(111)	10°C/dk	800°C	30 dk
a-Si(Düz)/n-Si(100)	10°C/dk	800°C	30 dk
a-Si(Düz)/ITO	4°C/dk	300°C	150 dk
p-CuPc/a-Si(Düz)/p-Si(111)	2°C/dk	200°C	60 dk
p-CuPc/a-Si(Düz)/n-Si(100)	2°C/dk	200°C	60 dk
p-CuPc/a-Si(Eğik)/p-Si(111)	2°C/dk	200°C	60 dk
p-CuPc/a-Si(Eğik)/n-Si(100)	2°C/dk	200°C	60 dk
p-CuPc/a-Si(Düz)/ITO	2°C/dk	200°C	60 dk
p-CuPc/a-Si(Eğik)/ITO	2°C/dk	200°C	60 dk

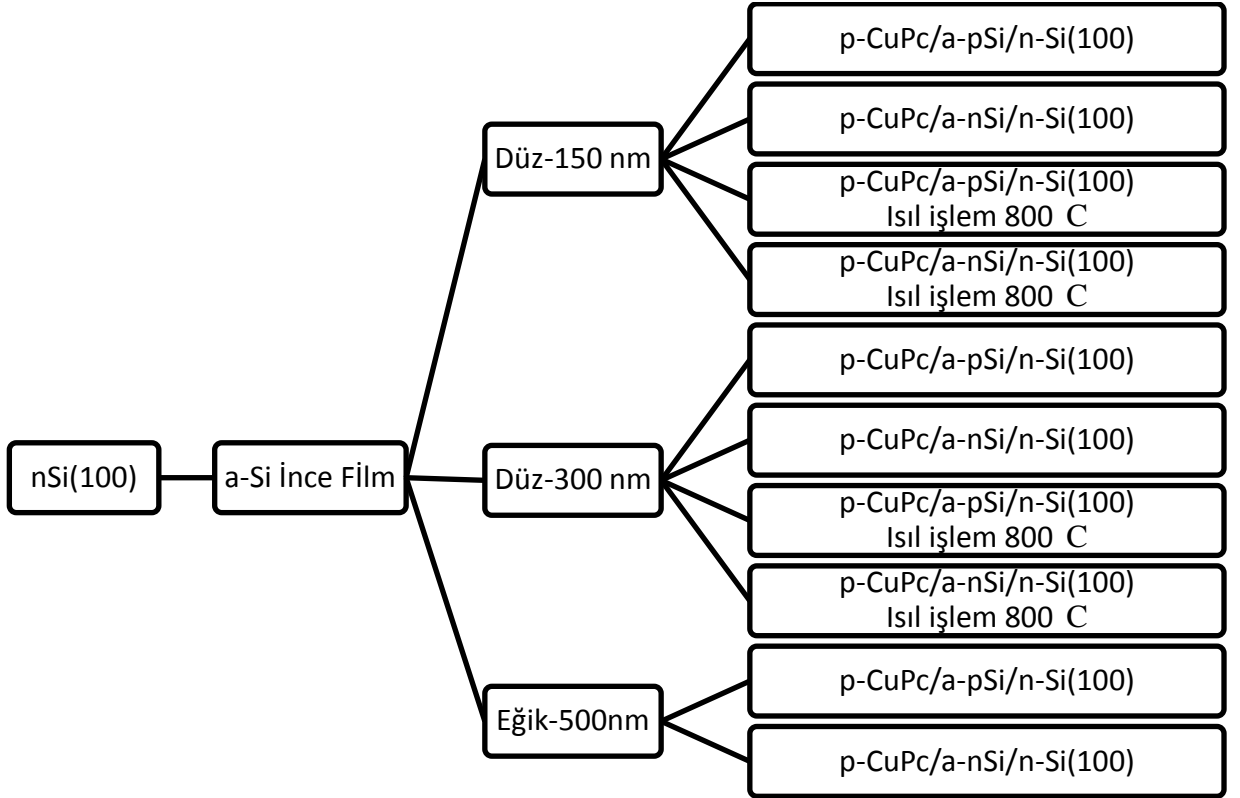
### 3.1.5. Hazırlanan Organik-İnorganik Hibrid Heteroeiklemlerin Sınıflandırılması

a-Si ince filmler büyütülürken, p-Si(111), n-Si(100) ve ITO kaplı cam olmak üzere seçilen 3 tip altlık malzemesi vardır. p-Si ve n-Si yüksek vakumda elektron demeti buharlaştırma yöntemi ile buharlaştırılarak, kristalin p-Si(111) ve n-Si(100) altlıkların üzerine amorf olarak düz 300 nm kalınlıkta, düz 150 nm kalınlıkta ve eğik 500 nm kalınlıkta, ITO kaplı cam altlıkların üzerine ise düz 1 µm ve eğik 1.3 µm kalınlıkta biriktirilmiş ve a-Si ince filmler elde edilmiştir. Sınıflandırmada kullanılan kalınlık değerleri a-Si ince filmlerin üretimi sırasında kristal monitörden okunana kalınlık değerleridir. Düz a-Si ince filmler her bir numunedan 2

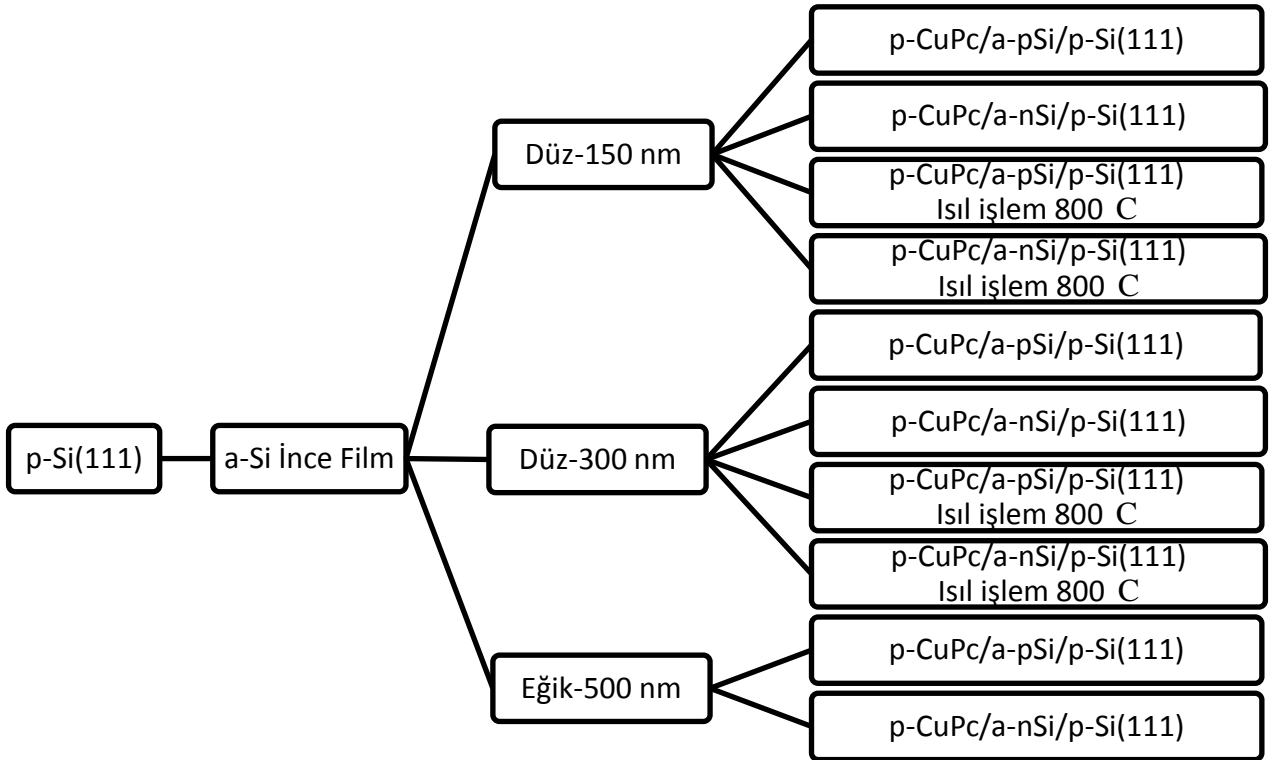
adet olacak şekilde üretilmiş, bunlardan birer tanesine 800°C’ de 30 dakika boyunca ısıtım işlem uygulanmıştır. a-Si ince filmlerden ise birer numune hazırlanmıştır. p-CuPc ince filmler ise kimyasal sprey püskürtme tekniği ile a-Si ince filmler üzerine büyütölmüş ve organik-inorganik hibrid heteroeklem yapısı elde edilmiştir. Elde edilen organik-inorganik hibrid heteroeklemlerin tamamına 200°C’ de 1 saat boyunca ısıtım işlem uygulanmıştır. Bu şekilde kristalin p-Si(111) ve n-Si(100) altlık üzerinde 10 adet numune, ITO cam altlıklar üzerinde ise 4 adet birbirinden farklı numune elde edilmiştir. Sırası ile Şekil 3.2’ de ITO cam üzerine büyütölen, Şekil 3.3’ te n-Si(100) üzerine büyütölen ve Şekil 3.4’ te p-si(111) üzerine büyütölen hibrid heteroeklemlerin sınıflandırılması verilmiştir.



Şekil 3.2: ITO cam altlık üzerine hazırlanan hibrid heteroeklemler.



Şekil 3.3: n-Si(100) altlık üzerine hazırlanan hibrid heteroeklemler.



Şekil 3.4: p-Si(111) altlık üzerine hazırlanan hibrid heteroeklemler.



### 3.2. Kimyasal Sprey Püskürtme Tekniğinde Kullanılacak Altlıkların İslanabilirliği ve Temas Açılarının Tayini

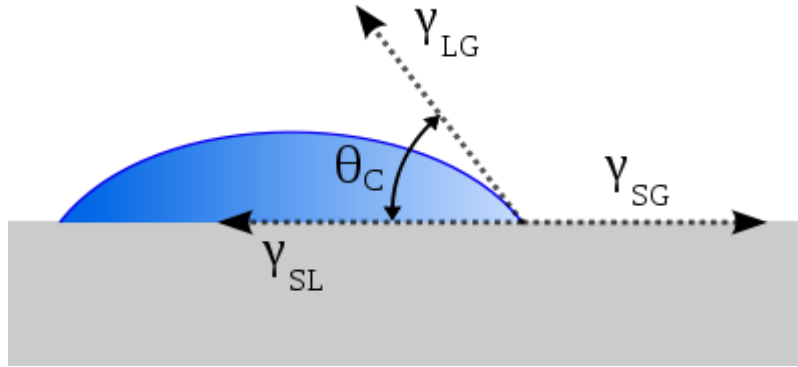
Temas açısı, yüzeye sıvı damlatılarak ölçülen ve yüzey ile sıvı arasındaki değme açısıdır. Temas açısı katı yüzeyin sıvı tarafından ıslanabilirliğini belirleyen bir özelliktir ve sıvı ile katı moleküllerinin sahip olduğu adezyon kuvveti ve kohezyon kuvvetleri ile belirlenir. Sıvı damlasının şeklini belirleyen ve sıvı ile yüzey arasındaki sınır bir durumu temsil eden temas açısı Young-Laplace denklemi ile hesaplanır.

Damla şekli, sıvının yüzey gerilimin ve sıvı ile sıvıyı çevreleyen ortam arasındaki yoğunluk farkının bir fonksiyonudur ve Young denklemi ile hesaplanır. Temas açısının teorik olarak hesaplanması için fazlar arasındaki etkileşimlerin incelenmesi gerekir. Temas açısı ölçülürken; sıvı damlasının fazı (L), katı altlığın fazı (S) ve ölçümün yapıldığı ortamın fazı (V) önemlidir. Bu üç değişken arasındaki kimyasal potansiyel eşit olmalıdır ve sonuca her birinin birbirleri ile arasındaki serbest yüzey enerjileri üzerinden ulaşılabilir. Katı yüzeylerde, damla şekli ve temas açısı katının serbest yüzey enerjisine bağlıdır. Temas açısı, yüzey gerilimi, ara yüzey gerilimi ve serbest yüzey enerjilerinin belirlenmesi; ıslanabilirlik, sıvı emilimi, sıvıyı yüzeyde tutma, sıvı yayılması, yüzey temizliği ve heterojenliği vb. malzeme özellikleri hakkında bilgi sağlar.

Young denklemi;

$$0 = \gamma_{SG} - \gamma_{SL} - \gamma_{LG} \cos \theta_C \quad (3.1)$$

ile verilir. Burada  $\gamma_{SG}$  katı-gaz ara yüzey enerjisini (yüzey enerjisi);  $\gamma_{SL}$  katı-sıvı ara yüzey enerjisini;  $\gamma_{LG}$  sıvı-gaz ara yüzey enerjisini (yüzey gerilimi);  $\theta_C$  temas açısını göstermektedir.



Şekil 3.5: Temas açısı ve arayüzey enerjilerinin şematik gösterimi.

Hazırlanan a-Si ince filmlerin temas açıları optik gonyometre (temas açısı/yüzey gerilimi ölçüm cihazı) ile ölçülmüştür. Ölçümler İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya Metalurji Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü' nde Polimer Araştırma Laboratuvarında yapılmıştır. Gonyometre ile katı-sıvı faz sisteminden oluşan durgun damla yöntemi kullanılarak ince filmlerin temas açısı değerleri belirlenmiştir. Bu yöntemde gonyometre üzerine yerleştirilen numunen yüzeyine mikro şırınga ile sıvı damlası damlatılır. Su damlasının yüzey ile yaptığı açı doğrudan veya damlanın yüzey ile bilgisayar kontrollü kameraya kaydedilmesi ile hesaplanır.

### **3.3. Hazırlanan İnce Filmlerin Yapısal ve Morfolojik Özelliklerinin Belirlenmesi**

Her iki aşamada hazırlanan a-Si ince filmler ve CuPc ince filmlerin yapısal özelliklerini belirlemek amacı ile XRD analizi ve Raman spektrum ölçümü, morfolojik özelliklerini belirlemek için ise FEG-SEM analizi yapılmıştır.

#### **3.3.1. a-Si İnce Filmlerin Yapısal ve Morfolojik Özelliklerinin Belirlenmesi**

a-Si ince filmlerin yapısal özelliklerini belirlemek için İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya-Metalurji Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Kaplama Karakterizasyon Laboratuvarı'nda bulunan "Philips PW3710" model XRD cihazı ile 40 kV-40 mA'de üretilen 0.154 dalgaboylu Cu-K<sub>α</sub> ışını kullanılmıştır. Yüksek vakum elektron demeti buharlaştırma sistemi ile p-Si(111), n-Si(100) ve ITO altlıklar üzerine büyütülen a-Si ince filmlerin XRD spektrumları 10°-90° aralığında ve 0,5° giriş açısı ile 0.02°' lik adımlar ile 0,5 saniye bekleme süreleri ile taranmıştır. a-Si(Düz)/p-Si(111), a-Si(Düz)/n-Si(100), a-Si(Düz)/ITO eklem yapıları oluşturulduktan sonra, a-Si(Düz) ince filmlerin XRD analizleri ısıtma işlem öncesi ve sonrası olmak üzere aynı koşullarda iki defa yapılmıştır. a-Si(Eğik)/p-Si(111), a-Si(Eğik)/n-Si(100) ve a-Si(Eğik)/ITO eklemlerinin yine aynı koşullar ile XRD analizleri yapılmıştır.

Yapısal karakterizasyonun bir diğer aşaması olarak a-Si filmlerin Raman spektrumları ölçülmüştür. Raman spektrumları, İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya-Metalurji Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde bulunan "Horiba Jobin Yvon Labram HR-UV Spektrometre HR800UV" marka mikro Raman cihazı ile incelenmiştir. Raman spektrumu için çıkış gücü 20 mW olan 632.817 nm dalga boyuna sahip Helyum Neon lazer kullanılmıştır. a-Si ince filmlerin Raman spektrumları 200-800 cm<sup>-1</sup> aralığında, 3x5 saniye süre ile yapılmıştır.

a-Si ince filmlerin yüzey ve arakesit görüntülerinin alınması için İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya Metalurji Fakültesi Malzeme ve Metalürji Mühendisliği Biyomalzeme Araştırma ve Karakterizasyon Laboratuvarı'nda bulunan JEOL JSM 7000F model alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FEG-SEM) kullanılmıştır. FEG-SEM görüntüleri için 5 kV enerjili elektron demeti kullanıldı ve yüzey görüntüleri için 50.000x, kesit görüntüleri için ise 15.000x ve 50.000x, kolon çap ve eğim açıları için alınan görüntülerde ise 100.000x büyütme kullanılmıştır.

### **3.3.2. CuPc İnce Filmlerin Yapısal ve Morfolojik Özelliklerinin Belirlenmesi**

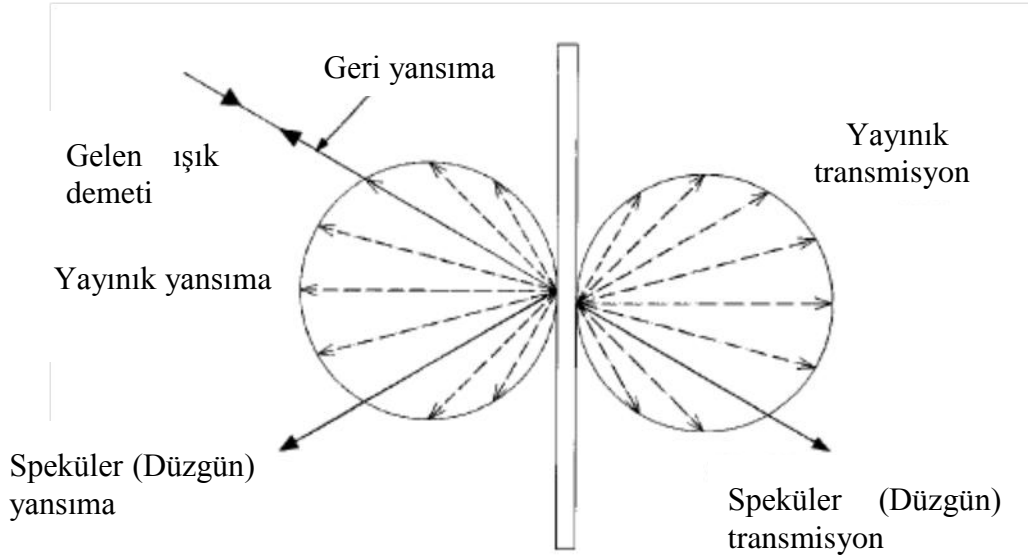
Kimyasal sprej püskürtme tekniği ile a-Si(Düz)/p-Si(111), a-Si(Düz)/n-Si(100), a-Si(Düz)/ITO, a-Si(Eğik)/p-Si(111), a-Si(Eğik)/n-Si(100) ve a-Si(Eğik)/ITO eklemlerin üzerine büyütülen p-CuPc ince filmlerin XRD spektrumları  $5^{\circ}$ - $30^{\circ}$  aralığında ve  $0,5^{\circ}$  giriş açısı ile  $0,02^{\circ}$  lik adımlar ile 1 saniye bekleme süreleri ile taranmıştır. p-CuPc/a-Si(Düz)/p-Si(111), p-CuPc/a-Si(Düz)/n-Si(100), p-CuPc/a-Si(Düz)/ITO, p-CuPc/a-Si(Eğik)/p-Si(111), p-CuPc/a-Si(Eğik)/n-Si(100) ve p-CuPc/a-Si(Eğik)/ITO hibrid heteroeklem yapıları oluşturulduktan sonra, p-CuPc ince filmlerin XRD analizleri ısıtma işlem öncesi ve sonrası olmak üzere aynı koşullarda iki defa yapılmıştır.

Yapısal karakterizasyonun bir diğer aşaması olarak p-CuPc ince filmlerin Raman spektrumları ölçülmüştür. Raman spektrumları, p-CuPc ince filmler için  $200$ - $2000$   $\text{cm}^{-1}$  aralığında,  $3 \times 15$  saniye süre ile yapılmıştır.

CuPc ince filmlerin yüzey görüntülerinin alınması için JEOL 5410 SEM taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır. SEM görüntüleri için 5 kV enerjili elektron demeti kullanıldı ve  $3500x$  büyütme tercih edilmiştir.

### **3.4. a-Si İnce Filmlerin Optik Özelliklerinin İncelenmesi**

Işık bir yüzeye veya bir ortama geldiği zaman meydana gelen 3 tip olay vardır; bunlar (geçirgenlik) transmisyon, absorpsiyon (emilim) ve yansımadır. Şekil 3.6' da gelen ışığın geçirilme ve yansıma olaylarındaki bileşenlerini, yansıyan ya da difüz eden ışık, göstermektedir.



Şekil 3.6: Yüzeğe gelen ışık demetinin yüzeyden ideal yansıma ve geçişinin şematik gösterimi.

Yansıma yüzeye gelen ışığın iki ortamı ayıran ayırıcı yüzeyde veya yüzeyin iç kısmında gerçekleşen bir olaydır; geçirgenlik ise ışığın diğer ortama geçişi ile ilgilidir ve yüzeye düşen ışığın dalga boyuna bağlı olarak değişir. Yansıma ve geçirgenlik gibi optik özellikler polarizasyon, yüzeyin özellikleri, yüzeye gelen ışığın geometrik dağılımı, yüzeyin kalınlığı, sıcaklık ve ışığın yüzeye geliş açısına bağlıdır.

Yansıma yüzeye gelen ışık demetinin bir kısmının yüzeyden aynı yarımküreye geri dönmesi olayıdır ve aynı radyasyonu içerir. Yansıma speküler (ayna doğrultusu gibi), yayınık (tüm yarımküreye dağılmış) veya ikisinin bir kombinasyonu şeklinde gerçekleşebilir. Şekil 3.6' da speküler ve yayınık yansıma gösterilmiştir. Genel olarak yansıma  $\rho$ , yansıyan demetin yayılma miktarı  $\Phi_r$ , gelen ışık demetinin  $\Phi_i$  oranı ile tanımlanır ve;

$$\rho = \frac{\Phi_r}{\Phi_i} \quad (3.2)$$

eşitliği ile hesaplanır. Spektral yansıma ise gelen ışığın dalgaboyu ile karakterize olur ve gelen ışığın dalgaboyunun belirtildiği benzer şekliyle;

$$\rho(\lambda) = \frac{\Phi(\lambda_r)}{\Phi(\lambda_i)} \quad (3.3)$$

hesaplanır.

Transmisyon (iletim) ise yüzeye veya bir ortama gelen ışık demetinin üzerine geldiği yüzeyin geliş tarafından ayrılarak diğer tarafa geçmesi olayı olarak tanımlanır. Ortamın spektral transmisyonu  $\tau(\lambda)$ , geçirilen ışığın spektral akısının  $\Phi_{\lambda t}$  ve gelen ışığın spektral akısının  $\Phi_{\lambda i}$  oranıdır ve;

$$\tau(\lambda) = \frac{\Phi_{\lambda t}}{\Phi_{\lambda i}} \quad (3.4)$$

denklemleri ile hesaplanır. Transmittans  $\tau$  geçirilen ışık akısının  $\Phi_t$  gelen ışık akısına oranıdır  $\Phi_i$  ve;

$$\tau = \frac{\int_0^{\infty} \tau(\lambda) \Phi_{\lambda i} d\lambda}{\int_0^{\infty} \Phi_{\lambda i} d\lambda} \neq \int \tau(\lambda) d\lambda \quad (3.5)$$

denklemleri ile verilir. Burada integrasyonu alınmış transmittansın spektral transmittans dalgaboyunun tümü üzerinden integre edilmediğine fakat gösterildiği gibi de  $\Phi_{\lambda}$  nın da bir fonksiyonu olduğuna dikkat edilmelidir.

Yüzeye veya bir ortama gelen ışık transmisyon, yansımaya veya absorpsiyona (emilim) uğrar. Enerjinin korunumuna göre gelen ışık akısının transmisyon ( $\tau$ ), yansımaya ( $\rho$ ) veya absorpsiyon ( $\alpha$ ) değerlerinin toplamı;

$$\alpha + \tau + \rho = 1 \quad (3.6)$$

şeklinde olmalıdır.

Hazırlanan a-Si ince filmlerin üzerine düşen ışığın ne kadarını geçirdiği veya ne kadarını geri yansıttığı üretilecek istenilen heteroeklem için önemli bir özelliktir. Bu sebeple a-Si ince filmlerin geçirgenlik ve yansımaya spektrumları alınmıştır.

Transmisyon, yansımaya ve absorpsiyon spektrofotometre yardımı ile ölçülür. Spektrofotometre ışık kaynağı, monokromatör, prizma, diyafram, detektör ve fotometreden oluşmuş bir optik özellik ölçüm cihazıdır. Basitçe ışık kaynağından çıkan polikromatik ışık monokromatörden geçerek monokromatik (belli bir dalgaboyuna ait) ışık elde edilmesini ve numuneye gönderilmesini sağlar. Monokromatör olarak kullanılan prizmaya, gelen ışığın prizmaya girişte ve çıkışta farklı miktarlarda kırılması ile monokromatik ışık elde edilir. Monokromatörden çıkan ışık, diyafram içindeki mercekle ve ışın toplayıcı optik parçalar ile ışığın geçişini sağlar ve numune üzerine gönderir. Numune üzerine düşen ışık ise dedektör yardımı ile toplanarak belirlenir ve göstergeye gönderilir.

a-Si ince filmlerin optik özellikleri için, Şişecam Cam Araştırma Merkezi İnce Film Laboratuvarında'nda bulunan Perkin Elmer Lambda 900 (UV-VIS-NIR) model spektrofotometre ile oda sıcaklığında ölçülmüştür. a-Si ince filmlerin geçirgenlik ve yansıma spektrumları 280-2500 nm aralığında incelenmiştir.

### **3.5. Organik-İnorganik Hibrid Heteroeklemlerin Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi**

#### **3.5.1. Elektriksel Omik Kontaktların Hazırlanması**

p-CuPc/a-Si/c-Si, p-CuPc/a-Si/c-Si ve p-CuPc/a-Si/ITO hibrid heteroeklemlerin elektriksel özelliklerini ölçmek için omik kontaktlar yapılmıştır. Yapılan omik kontaktlar doğrultucu özellik göstermemelidir, kontak direnci akım ile orantılı olarak değişmemeli, kontakta akım geçerken gürültü olmamalıdır. Kontak yapmak için kullanılan malzeme yüzeye mekanik olarak iyi tutunmalı ve yapışmalıdır. Ayrıca omik kontak yapımı için seçilen malzemenin;

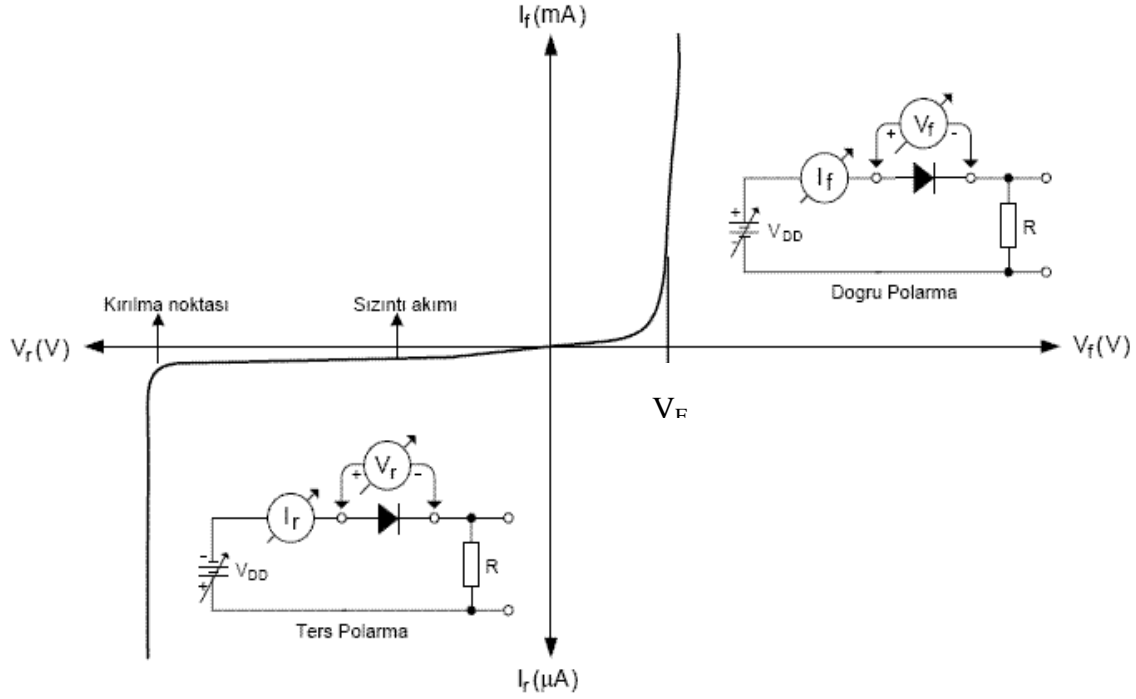
- Kontak olacak metalin çıkış işi yarıiletkenin tipine göre onun termodinamik iş fonksiyonundan büyük ya da küçük olmalıdır (n-tipi için  $\Phi_s > \Phi_m$  ve p-tipi için  $\Phi_s < \Phi_m$  olmalıdır).
- Kontak için kullanılan metal n-tipi yarıiletken için donör özelliği ve p-tipi yarıiletken için akseptör özelliği göstermelidir.

Elektriksel özelliklerin ölçümü için hazırlanan kontaktlar Ag iletken boya kullanılarak yapılmıştır. Heteroeklemin alt kontağı (Si altlık yüzeyine yapılan kontak) halka şeklinde, üst kontağı ise (a-Si ve CuPc ince film üzerine) nokta şeklinde hazırlanmıştır. ITO camlar üzerine hazırlanan numunelerde alt kontak ITO film üzerinden üst kontak ise yine aynı şekilde a-Si veya CuPc üzerinden Ag iletken boyayla hazırlanan kontak ile alınmıştır.

#### **3.5.2. Akım-Gerilim Karakteristiklerinin Elde Edilmesi**

Diyot doğru ve ters potansiyel beslemesi altında farklı davranışlar sergilemektedir. Doğru yön potansiyel beslemesinde akım belli bir noktadan doyum akımına ulaşır ve bu noktadan sonra akım iletimine başlar. Bu noktada Şekil 3.7' de görülen  $V_F$  olarak işaretlenmiştir ve bu noktadan sonra ileri yön akımı ( $I_F$ ) artarken diyot üzerindeki gerilim sabit kalır. Ters yön potansiyel beslemesinde ise diyot üzerinden geçen akım miktarı çok küçüktür ve bu akıma sızıntı akımı denir. Ters yön beslemesi altında ise belirli bir potansiyel değerinden sonra

iletime geçer, kırılmanın gerçekleştiği bu noktaya kırılma noktası potansiyel değerine ise kırılma potansiyeli denir.



Şekil 3.7: Diyotun akım gerilim karakteristiği.

Hazırlanan a-Si(Düz)/p-Si(111), a-Si(Düz)/n-Si(100), a-Si(Eğik)/p-Si(111), a-Si(Eğik)/n-Si(100) eklemlerin ve p-CuPc/a-Si/c-Si, p-CuPc/a-Si/c-Si ve p-CuPc/a-Si/ITO hibrid heteroeklemlerin akım gerilim karakteristiklerini belirlemek için Keithley 2400 marka elektrometre kullanarak karanlık durumda akım-gerilim ölçümleri alınmıştır. Eklemlerin akım gerilim (I-V) karakteristiklerini elde etmek için heteroeklemin iki ucuna gerilim uygulayarak, bu değerlere karşılık gelen ve heteroeklem üzerinden geçen akım değerleri ölçülmüştür. a-Si(Düz)/p-Si(111), a-Si(Düz)/n-Si(100), a-Si(Eğik)/p-Si(111), a-Si(Eğik)/n-Si(100) eklemlerin ve p-CuPc/a-Si/c-Si, p-CuPc/a-Si/c-Si ve p-CuPc/a-Si/ITO hibrid heteroeklemlerin I-V karakteristikleri (-5V - +5V) potansiyel farkı aralığında, Keithley 2400 marka elektrometre yardımı ile bilgisayar kontrollü olarak, ters yön ve doğru yön besleme altında ölçülmüştür. Uygulanan potansiyel fark 0.01V' luk aralıklar ile arttırılmış ve her bir potansiyel değerine karşılık heteroeklem üzerinden geçen akım değeri alınmıştır.

Bilgisayardan alınan akım-gerilim dataları daha sonra grafik programlarında (Grapher 4.0) işlenerek gerekli grafikleri çizilmiş ve hesaplamalar yapılmıştır.

### 3.5.3. Diyot Parametrelerinin Hesaplanması

İdeal bir diyotun akım gerilim ölçümü yapıldığında doğrultma özelliği göstermesi gerekir. Diyotun akım gerilim karakteristiği olan bu durum, ileri yönde besleme durumunda akımı iletmesi, ters yön beslemesi durumunda ise akımı iletmemesi anlamına gelir. İleri yönde besleme durumunda diyot üzerinden geçen akım uygulanan potansiyel fark ile üstel olarak değişir. Karanlık durumda alınan ölçümler sonucunda, çizilen yarı-logaritmik akım-gerilim grafiği çizilir. Yarı logaritmik akım ekseninde, potansiyel farkın,  $V < 3kT/q$ , olduğu bölgede termoiyonik emisyon gerçekleşir ve bu bölge lineer olarak görülür. Bu bölgede eğim hesaplanarak diyotun  $\phi_B$  bariyer yüksekliği ve  $\eta$  idealite sabiti ve  $I_s$  doyma akımı hesaplanır. Diyot parametrelerinin hesaplanmasında

İdeal diyot için sırası ile diyot üzerinden geçen akım denklemi;

$$I = I_0 e^{\frac{qV}{kT}} - 1 \quad (3.7)$$

idealite sabiti;

$$\eta = \frac{q}{AkT} \quad (3.8)$$

bariyer yüksekliği;

$$\phi_B = -\frac{kT}{q} \ln I_0 - \ln S \times A^{**} \times T^2 \quad (3.9)$$

olarak verilir. Burada q, elektronun yükü, k, Boltzman sabiti; A, logI-V eğrisini lineer kısmının eğimi;  $\phi_B$ , bariyer yüksekliği;  $A^{**}$ , Richardson sabitidir.

### 3.5.4. Eklemlerin Akım İletim Mekanizmalarının Belirlenmesi

Eklemlerin karanlık durumda, ileri yönde besleme altında ölçülen akım gerilim sonuçları ile oluşturulan tam logaritmik logI-logV grafiğinin farklı eğime sahip kısımlar incelenerek, eklemlerin gösterdiği akım iletim mekanizmaları çıkarılabilir. Bunun için grafikler düşük elektrik alan bölgesi ve yüksek elektrik alan bölgesinde incelenmiştir. Eğim değerleri  $m \cong 1$  için eklemlerin omik özellikte olduğu,  $2 > m > 1$  için düşük alan emisyonu mekanizmaları (Pool-Frenkel, Schottky),  $m > 2$  için uzay yük limitli akım (SCLC) akım mekanizmalarının



etkili olduğu göz önüne alınarak hidrid heteroeklemlerin akım mekanizmaları analiz edilmiştir.

### **3.5.5. Hibrid Heteroeklemlerin Fotovoltaik Özelliklerinin Belirlenmesi**

Hazırlanan p-CuPc/a-Si/c-Si, p-CuPc/a-Si/c-Si ve p-CuPc/a-Si/ITO hibrid heteroeklemlerin fotovoltaik özelliklerinin belirlenmesi için Keithley solar simülatör ve 2400 marka elektrometre kullanılmıştır. Akım gerilim ölçümleri karanlık ve 1.5 A.M. 100 mW/cm<sup>2</sup> aydınlıkta ölçülmüştür. Bütün eklemler için açık devre gerilimi ( $V_{oc}$ ) ve kısa devre akımı ( $I_{sc}$ ) güneş pili parametreleri ölçülmüş ve eklemlerin pil performansları araştırılmıştır. Bu hibrid-heteroeklemlerin güneş pili parametreleri ile birlikte fotoduyarlılık performansları da ölçülüp hesaplanmıştır.

#### 4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Elektronik teknolojisinde son yıllarda çok sık kullanılan ve sergilediği elektriksel özellikleri ve ışığa duyarlılık özelliklerinden dolayı opto-elektronik teknolojisinde kullanımı gelecek için önemli bir yer edinen organik yarıiletkenlerin hibrid hetero yapılarını oluşturmak bu bağlam da çok önemlidir. Bu amaçla hazırlanması düşünülen hibrit hetero yapının organik kısmı için p-CuPc organik yarıiletkeni ve inorganik kısmı (altlık malzemesi) için ise amorf Si kullanılması tasarlanmıştır. Dolayısıyla organik yarıiletken ailesinden olan ve üzerine en çok çalışma yapılan metal kompleksli ftalosiyanın ailesinin bir üyesi olan ve fotoduyarlılık özellikleri yüksek olan p tipi organik yarıiletken CuPc, entegre devre teknolojisinde önemli kullanımı olan amorf Silisyumun üzerine büyüterek bir hibrit-heteroeklem sentezlemek ve bu eklemlerin yapı, yüzey, elektrik ve optik özelliklerini detaylı bir şekilde karakterize etmek ve aralarındaki ilişki hakkında fikir sahibi olmak amaçlanmıştır. Bu doğrultuda çalışmanın ilk aşamasında a-Si filmlerin büyütülmesi ve detaylı karakterizasyonunun yapılması planlanmıştır. Amorf Si ince filmlerin bu hibrit-heteroeklemler de organik kısım için altlık malzemesi olacağından, a-Si filmlerin yüzey özellikleri bu eklemlerin elektriksel ve fotoduyarlılık özelliklerine doğrudan etki yapacağı aşikârdır. Bu sebeple a-Si filmler düz ve eğik olmak üzere iki farklı morfolojide Yüksek vakum elektron demeti buharlaştırma sistemi ile p-Si(111), n-Si(100) ve ITO kaplı cam altlıklar üzerine üretildi ve yapı-yüzey- özellikleri incelendi. Ayrıca burada elde edilen a-Si/c-Si eklemlerin de elektriksel özellikleri de ek olarak incelenmiştir. Bu çalışmada hazırlanan hibrit-heteroeklemler için kullanılması tasarlanan eğik şekilli a-Si ince filmler ilk defa bu amaç doğrultusunda kullanılacak olması nedeniyle literatüre önemli bir katkı yapılması da amaçlanmıştır.

Bu tez çalışmasının ikinci aşamasında ise metal kompleksli ftalosiyanın ailesinin bir üyesi olan CuPc organik yarıiletkeninin kimyasal spray püskürtme tekniğiyle a-Si düz ve a-Si eğik şekilli ince film altlıklara büyütülmesi tasarlanmıştır. Ucuz bir üretim tekniği olan Kimyasal püskürtme metodu ile planlanan altlıklar üzerine CuPc organik yarıiletkeninin hazırlanıp üretilmesi önemlidir. Amorf Si altlıkların yüzey özellikleri bu teknikle kaplanacak organik yarıiletken filmler için uygunluğu da incelenmeside ayrıca önemli adımdır. Bu yöntemle

organik yarıiletken M-Pc filmlerin büyütülmesiyle ilgili literatürde çok nadir çalışma mevcuttur. Bu yüzden bu kaplama tekniği ile CuPc ince filmlerin üretilmesi ve detaylı karakterizasyonunun yapılması ile elde edilecek bulgular da bu çalışmanın literatüre diğer bir önemli katkısı olacaktır.

Ayrıca bu yöntemle a-Si altlıklar üzerine büyütülecek p-CuPc organik yarıiletken tabanlı hibrit-heteroeklemlerin hazırlanarak detaylı elektriksel ve optiksel özellikleri incelenip, bu sentezlenen hetero-yapıların mikro-elektronik, opto-elektronik ve fotovoltaik teknolojilerindeki kullanımları ve uygunlukları araştırılması ise bu tez kapsamında yapılacak üçüncü adımdır ve diğer bir önemli amaçtır.

#### **4.1. a-Si Düz İnce Filmlerin Yapısal ve Morfolojik Özellikleri**

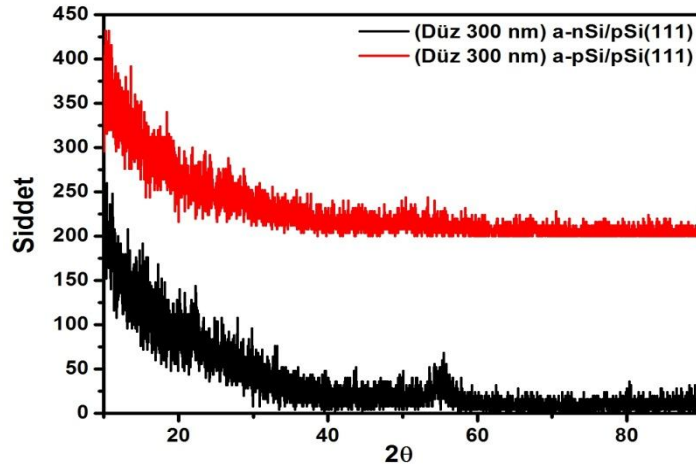
Yüksek vakum elektron demeti buharlaştırma sistemi ile p-Si(111), n-Si(100) ve ITO kaplı cam altlıklar üzerine büyütülen düz a-Si ince filmlerin yapısal ve morfolojik özellikleri belirlemek amacı ile XRD spektrum analizleri ile Raman spektrum analizleri yapılmış ve FEG-SEM görüntüleri alınmıştır. XRD spektrumları  $10^\circ < 2\theta < 90^\circ$  aralığında ve 0.5 derece giriş açısı ile alınmıştır. Raman spektrumları  $200-800 \text{ cm}^{-1}$  aralığında 3x5 saniye ile ölçümler yaparak incelenmiştir. FEG-SEM görüntüleri ise yüzeyden alınan fotoğraflarda 50.000x, kesitten alınan görüntüler için 15.000x ve 50.000x, kolon çap ve eğim açıları için alınan görüntülerde ise 100.000x büyütme kullanılmıştır.

a-Si ince filmlerin büyütülmesi sırasında yüksek vakum elektron demeti sistemi içinde yer alan kuartz kristal ve kristal kalınlık monitörü kullanılarak ince filmin kalınlığı işlem süresine ve biriktirme hızına göre kontrol edilmiştir. Ancak kuartz kristal üzerinde her deney süresince biriken ince filmin kalınlığına ve kristalin ömrüne bağlı olarak büyütülen ince filmin kalınlık değeri, okumada belli bir yüzde hata payı göz önünde bulundurulmasını gerektirir. Bu sebeple kuartz kristal yardımı ile okunan film kalınlık değerleri FEG-SEM ara kesit görüntülerinden belirlenen kalınlık değerleri ile kontrol edilmiştir ve asıl film kalınlıkları tespit edilmiştir.

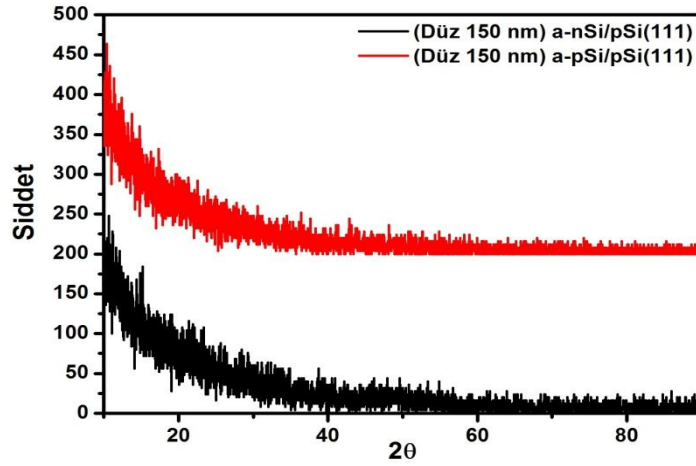
##### **4.1.1. Kristalin p-Si(111) Üzerine Büyütülen a-Si Düz İnce Filmlerin Özellikleri**

p-Si(111) üzerine 300 nm ve 150 nm olmak üzere iki farklı kalınlık değerinde büyütülen a-pSi ve a-nSi ince filmlerin XRD spektrumları Şekil 4.1' de verilmiştir. Genel olarak bakıldığında 300 nm ve 150 nm kalınlıkta büyütülen ince filmlerin amorf yapıda büyüdüğü ve herhangi bir kristal düzleme sahip olmadığı görülmektedir. Şekil 4.1.(a)' da verilen 300 nm

kalınlıktaki a-Si ince filmlere ait olan X-ışınları kırınım deseni incelendiğinde spektrumda herhangi bir pik görülmektedir. a-nSi ince film için  $56^\circ$  civarında bir dalgalanma görülsede yapı amorf özelliğini korumaktadır. Şekil 4.1.(b)' de verilen 150 nm kalınlıktaki a-Si ince filmlerde ise her ikisinde de yapının tamamen amorf olduğu görülmektedir. 300 nm kalınlıktaki a-nSi ince filmde görülen  $56^\circ$  civarındaki dalgalanma burada görülmektedir bu da ortaya çıkan bu değişimin filmin kalınlığı arttıkça ortaya çıkan bir durum olduğu görülmektedir.



(a)

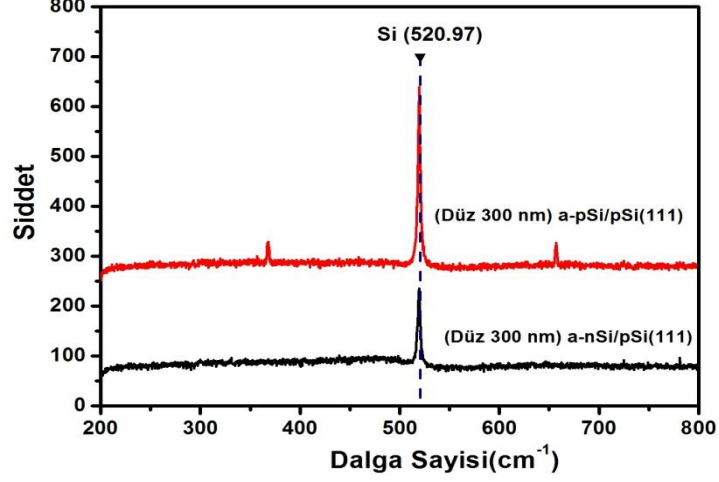


(b)

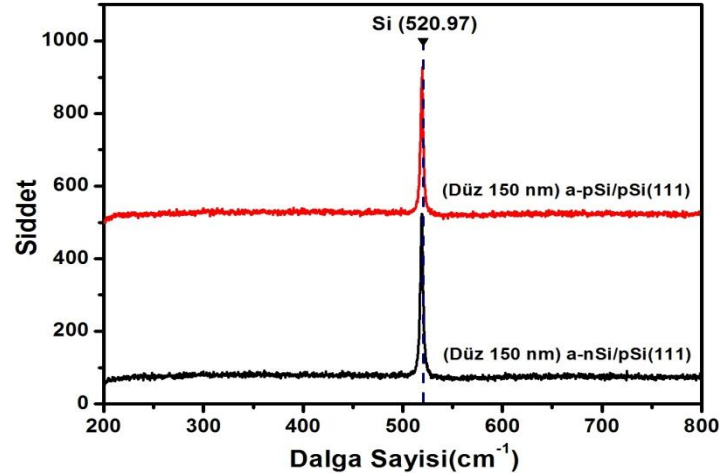
Şekil 4.1: p-Si(111) altlık üzerine büyütülen (a)Düz-300 nm kalınlıktaki a-pSi ve a-nSi, (b)Düz-150 nm kalınlıktaki a-pSi ve a-nSi ince filmlerinin XRD grafikleri.

p-Si(111) altlık üzerine 300 nm ve 150 nm olmak üzere iki farklı kalınlık değerinde büyütülen a-nSi ve a-pSi ince filmlere ait Raman spektrum grafiği Şekil 4.2' de verilmiştir. a-Si ince filmlerin yüzeyinden mikro Raman sistemi ile alınan bu ölçümlerden elde edilen sonuçlarda

520  $\text{cm}^{-1}$  de yer alan ve silisyuma ait olan pik net olarak görülmektedir. a-pSi ince filmde Si pikinin sağına ve solunda yer alan küçük şiddetteki pikler floresans ışımadan kaynaklı olarak gelen piklerdir.



(a)



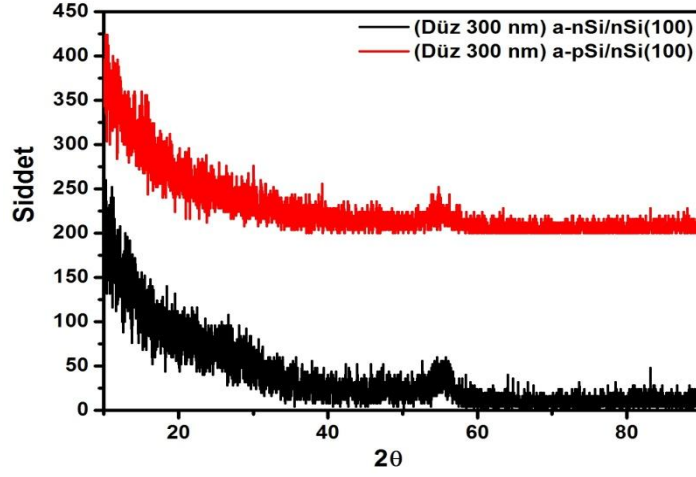
(b)

Şekil 4.2: p-Si(111) altlık üzerine büyütülen (a)Düz-300 nm kalınlıktaki a-pSi ve a-nSi, (b)Düz-150 nm kalınlıktaki a-pSi ve a-nSi ince filmlerinin Raman spektrumları.

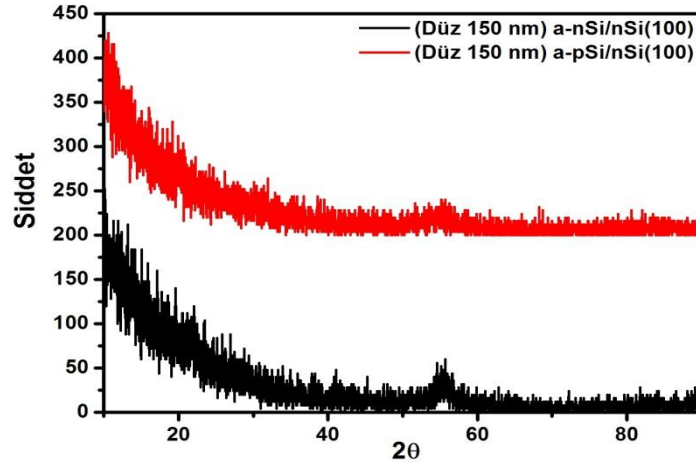
#### 4.1.2. Kristalin n-Si(100) Üzerine Büyütülen a-Si Düz İnce Filmlerin Özellikleri

n-Si(100) üzerine 300 nm ve 150 nm olmak üzere iki farklı kalınlık değerinde büyütülen a-pSi ve a-nSi ince filmlerin XRD spektrumları Şekil 4.3' te verilmiştir. Genel olarak bakıldığında, önceki örneklere benzer olarak, 300 nm ve 150 nm kalınlıkta büyütülen ince filmlerin amorf yapıda büyüdüğü ve herhangi bir kristal düzleme sahip olmadığı görülmektedir. Şekil 4.3.(a)' da verilen 300 nm kalınlıktaki a-Si ince filmlere ait olan X-ışınları kırınım

deseni; Şekil 4.3.(b)' de ise 150 nm kalınlıktaki a-Si ince filmlere ait olan X-ışınları kırınım deseni verilmiştir. Her iki kalınlık değerinde de a-nSi ince filmlerde  $56^\circ$  civarındaki dalgalanma net olarak görülse de; a-pSi ince film için 150 nm kalınlığındaki örnekte bu durum yoktur ancak 300 nm kalınlıktaki numune de az da olsa bir değişim görülmektedir. n-Si(100) üzerine büyütülmüş olan a-Si ince filmlerin tamamı amorf yapıda olup p-Si(111) üzerine büyütülen a-Si ince filmler ile benzer özellikler göstermektedir.



(a)

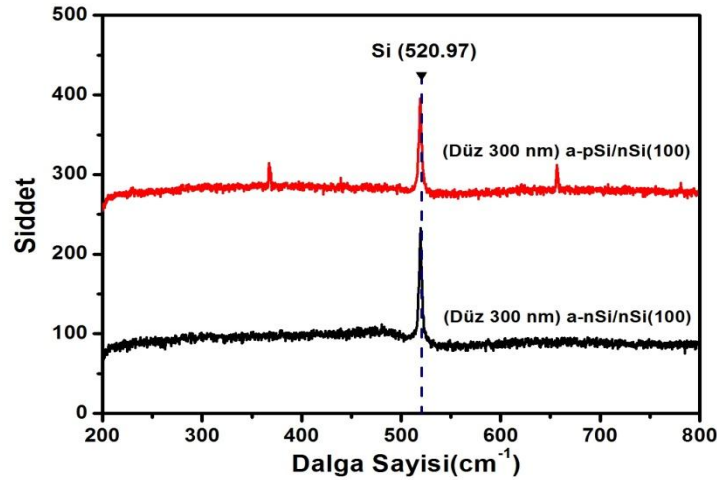


(b)

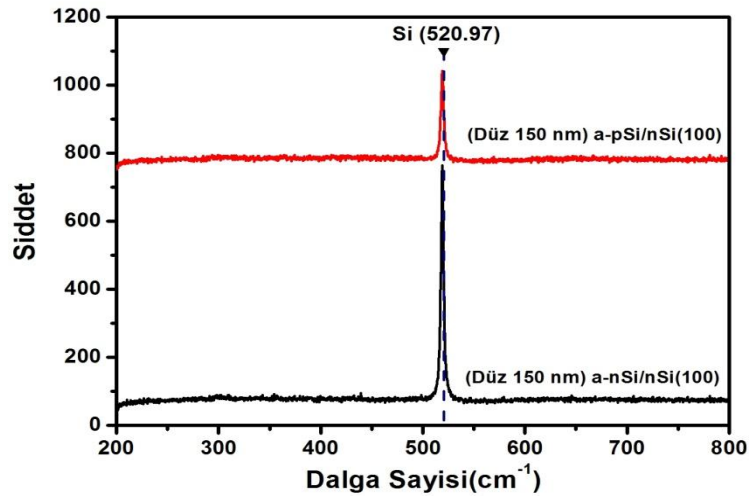
Şekil 4.3: n-Si(100) altlık üzerine büyütülen (a)Düz-300 nm kalınlıktaki a-pSi ve a-nSi, (b)Düz-150 nm kalınlıktaki a-pSi ve a-nSi ince filmlerinin XRD grafikleri.

n-Si(100) altlık üzerine 300 nm ve 150 nm olmak üzere iki farklı kalınlık değerinde büyütülen a-nSi ve a-pSi ince filmlere ait Raman spektrum grafiği Şekil 4.4' te verilmiştir. a-Si ince filmlerin yüzeyinden alınan ölçümlerden elde edilen sonuçlarda  $520 \text{ cm}^{-1}$  de yer alan ve silisyuma ait olan pik p-Si(111) altlık üzerine büyütülen ince filmlerden alınan sonuçlar

uyumludur. Burada da yine a-pSi ince filmde Si pikinin sağına ve solunda yer alan küçük şiddetteki pikler floresans ışımada kaynaklı olarak gelen piklerdir.



(a)

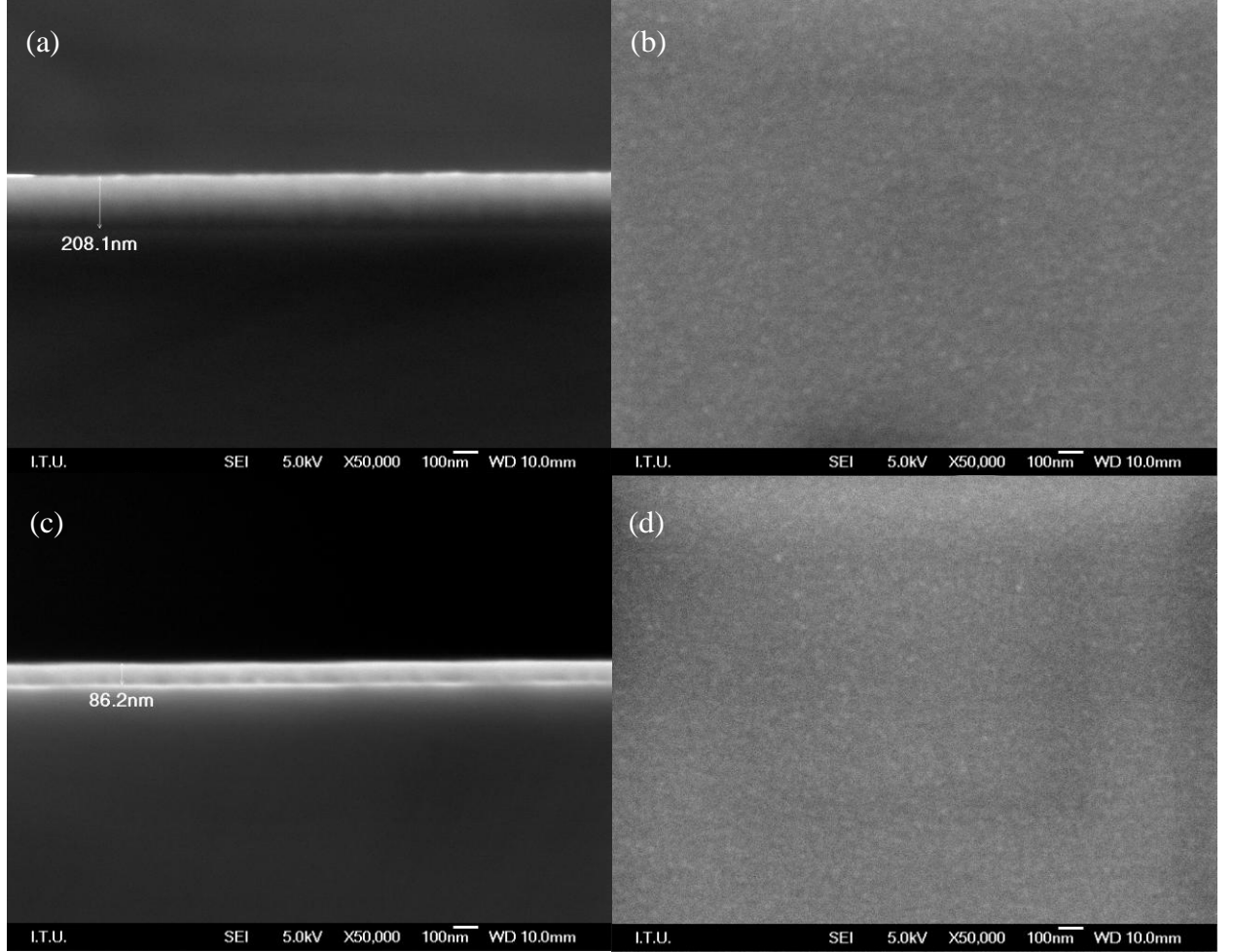


(b)

Şekil 4.4: n-Si(100) altlık üzerine büyütülen (a)Düz-300 nm kalınlıktaki a-pSi ve a-nSi, (b)Düz-150 nm kalınlıktaki a-pSi ve a-nSi ince filmlerinin Raman spektrumları.

n-Si(100) üzerine büyütülen a-Si düz ince filmler n-Si ve p-Si toz yüksek vakum altında buharlaştırılarak elde edildi ve her biri 150 nm ve 300 nm kalınlıkta olmak üzere iki tip olarak büyütüldü. Şekil 4.5' te sırası ile a-nSi(Düz-150 nm)/n-Si(100), a-nSi(Düz-300 nm)/n-Si(100), a-pSi(Düz-150nm)/n-Si(100) ve a-pSi(Düz-300 nm)/n-Si(100) eklemlerin kesit ve a-Si ince film üzerinden alınmış yüzey FEG-SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 4.5.(a)' da verilen a-pSi(Düz-300)/n-Si(100) ekleminde a-Si düz ince filmin kaplama sırasında kristal kalınlık monitöründen 300 nm okunmasına rağmen, gerçek kalınlık 208.1 nm olarak ölçülmüştür. Aynı şekilde a-pSi(Düz-150)/n-Si(100) eklemindeki a-Si ince film

kalınlık monitöründen 150 nm ölçülmesine rağmen Şekil 4.5.(c)' de görüldüğü gibi 86.2 nm olarak ölçülmüştür. Şekil 4.5.(b) ve (d)' de ise her iki eklemin yüzeyinden alınan görüntüler görülmektedir. Her iki yapıda benzer özellikler göstermektedir. Yüzey pürüzlüdür, düzgün değildir ancak yüzeyin her tarafına homojen olarak dağılmış küçük adacıklı bir yapı sergilemektedir.

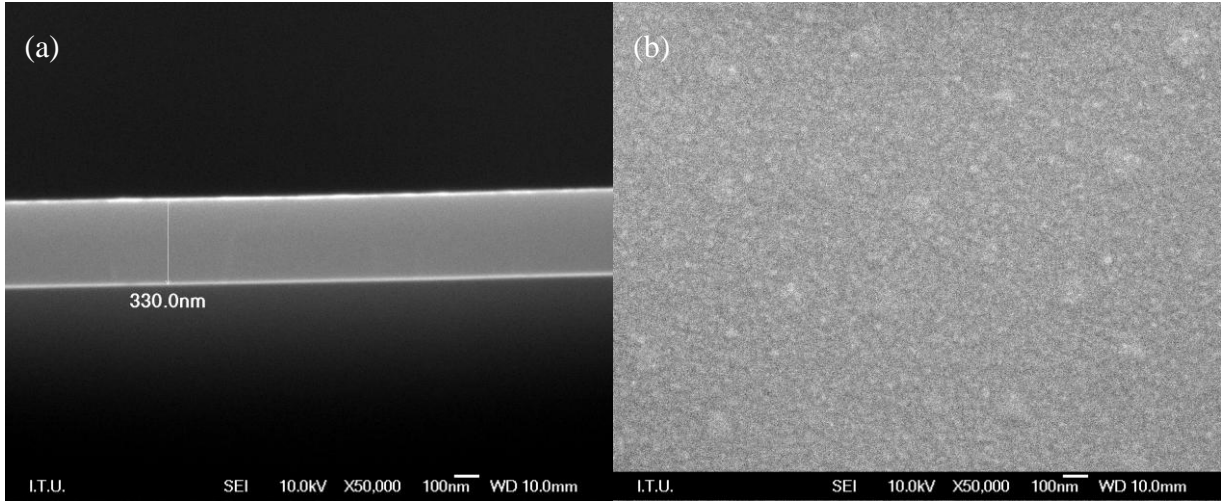


Şekil 4.5: a-pSi(Düz-300 nm)/n-Si(100) ekleminin (a)kesit, (b)yüzey ve a-pSi(Düz-150 nm)/n-Si(100) ekleminin (a)kesit, (b)yüzey görüntüleri.

n-Si(100) üzerine büyütülen a-Si düz ince filmler n-Si ve p-Si toz yüksek vakum altında buharlaştırılarak elde edildi ve her biri 150 nm ve 300 nm kalınlıkta olmak üzere iki tip olarak büyütüldü. Şekil 4.6' da a-nSi(Düz-300 nm)/n-Si(100) ekleminin kesit ve a-Si ince film üzerinden alınmış yüzey FEG-SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 4.6' da -nSi(Düz-300 nm)/n-Si(100) ekleminin kesit fotoğrafı verilmiştir. a-Si ince filmin kalınlığı 330 nm olarak belirlenmiştir. Burada a-Si ince film büyütülmeden önce kuartz kristal yeni değiştirilmişti ve kristalin ilk kullanımı ince filmin büyütülmesi sırasında olmuştur. Filmin büyütülmesi sırasında buhar akış hızındaki dalgalanmalar, buhar akış hızının sürekli olarak değişmesi vb.



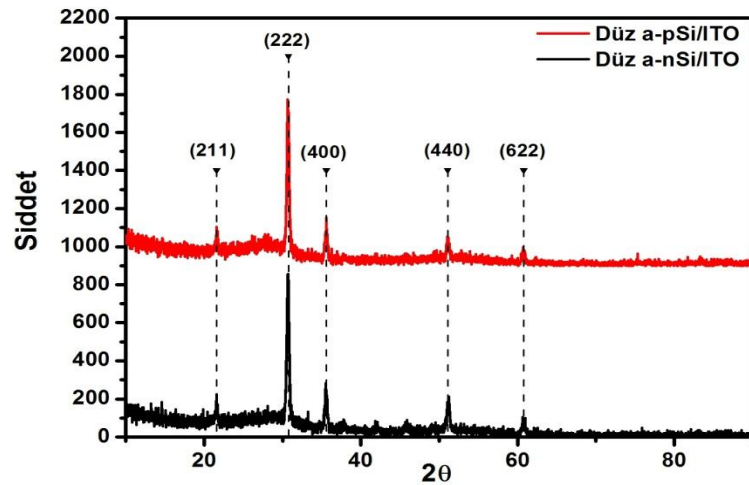
etkenlerden dolayı film kalınlığı numune üzerinde farklı kalınlıklarda meydana gelmiş olabilir. Bu sebeple film kalınlığı 330 nm olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.6: a-nSi(Düz-300 nm)/n-Si(100) ekleminin (a)kesit, (b)yüzey görüntüleri.

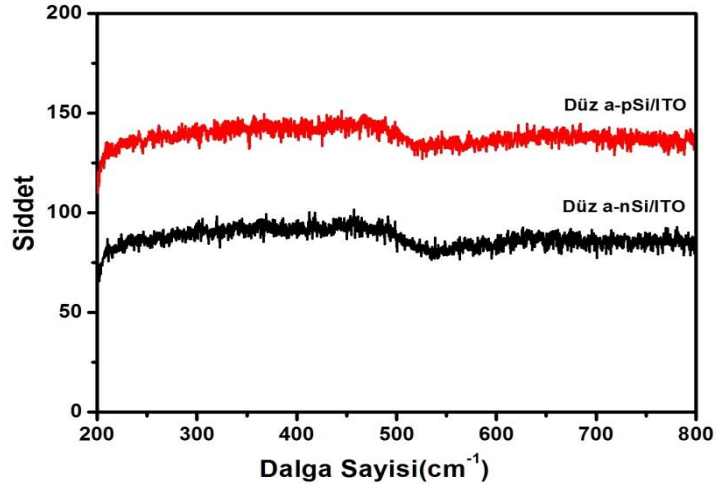
#### 4.1.3. ITO Kaplı Cam Üzerine Büyütülen a-Si Düz İnce Filmlerin Özellikleri

ITO kaplı cam altlık üzerine büyütülen a-pSi ve a-nSi ince filmlerin XRD spektrumları Şekil 4.7’ de verilmiştir. a-Si ince filmlere ait X-ışınları kırınım deseni incelendiğinde görülen pikler ITO ince filmde gelmektedir ve sırası ile (211), (222), (400), (440) ve (622) kristal düzlemlerine aittir. a-Si ince film, n-Si(100) ve p-Si(111) altlıklar üzerine büyütülen ince filmlere benzer olarak, ITO kaplı cam altlık üzerinde de amorf yapıda büyümüştür ve herhangi bir kristal düzlem barındırmamaktadır.



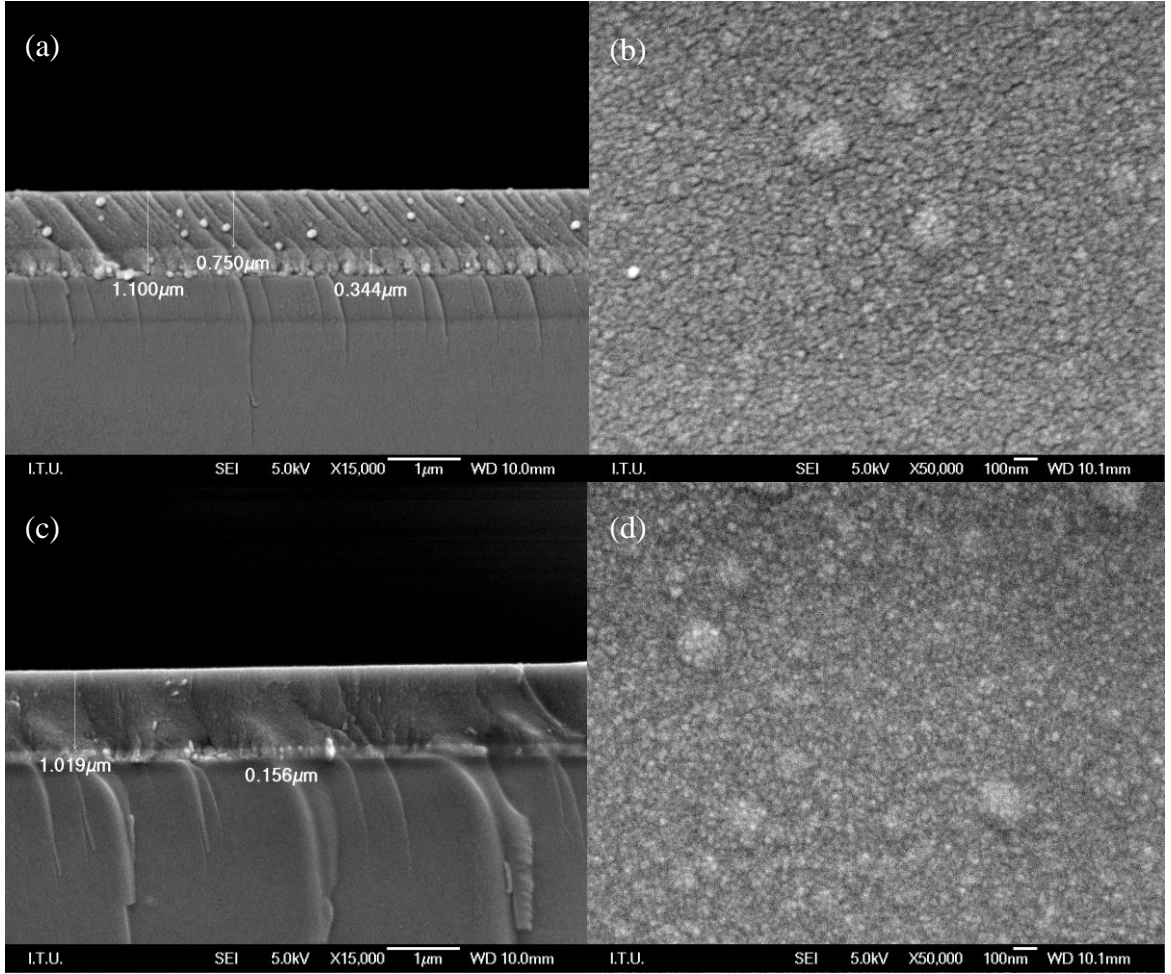
Şekil 4.7: ITO altlık üzerine büyütülen a-pSi ve a-nSi ince filmlerinin XRD grafiği.

ITO kaplı cam altlık üzerine büyütülen a-pSi ve a-nSi ince filmlerin Raman spektrumları Şekil 4.8’ de verilmiştir. a-Si ince filmlerin yüzeyinde alınan ölçümlerde, p-Si(111) ve n-Si(100) altlık üzerine büyütülen a-Si ince filmlerden farklı olarak burada Si piki görülmemiştir. p-Si(111) ve n-Si(100) altlık kullanılan ince filmlerde elde edilen pikin, ITO altlık üzerindeki a-Si ince filmde görülmemesi, Si pikinin ince filmde değil de altlık üzerinden geldiği sonucunu veya cam üzerinden yansımaların çok fazla olmasından dolayı herhangi bir pik elde edilemediğini düşünebiliriz.



Şekil 4.8: ITO altlık üzerine büyütülen a-pSi ve a-nSi ince filmlerinin Raman spektrumu.

Yüksek vakum elektron demeti ile ITO kaplı cam atıklar üzerine büyütülen a-Si ince filmler için büyütme sırasında kristal monitörden okunan kalınlık değerleri a-nSi için 1023 nm ve a-pSi için 1015 nm idi. a-nSi/ITO ve a-pSi/ITO eklemlerinin kesit ve yüzey görüntüleri FEG-SEM analizi ile elde edilmiştir. a-nSi ince filmin kalınlığı Şekil 4.9.(a)’ da görüldüğü gibi 1100 nm dir. Kesit görüntüsünde görülen noktacıklar FEG-SEM analizi için a-Si ince filmin üzerine kaplanan altın kaplamadan kaynaklanmaktadır. Ayrıca yine aynı görüntüdeki sağa yatık çizgiler kesit görüntüsü alınırken kırılmadan kaynaklı kırık izidir. Şekil 4.9.(b) ise a-nSi ince filmin yüzey görüntüsüdür. Film yüzeyinden de görüldüğü gibi ince film aralarında boşluklar olan küçük adacıklar şeklinde büyümüştür. a-pSi ince filmin Şekil 4.9.(c)’ de kesit fotoğrafından görüldüğü gibi 1019 nm dir. Burada 156 nm olarak ölçülen kalınlık ITO kaplamaya ait olup a-Si ince film için alınmamıştır. İnce filmin yüzeyindeki boşluklar düz a-nSi ince filme göre daha az olmasına rağmen adacıklı yapı yine gözlenmektedir. Düz a-pSi/ITO eklemi için kırılma yüzeyi daha düzgün olduğundan ve altın kaplamanın kalınlığından kaynaklanan kirlilik daha az olduğundan dolayı a-Si ince film, ITO kaplama ve cam katmanları birbirinden daha net bir şekilde ayrılmıştır.

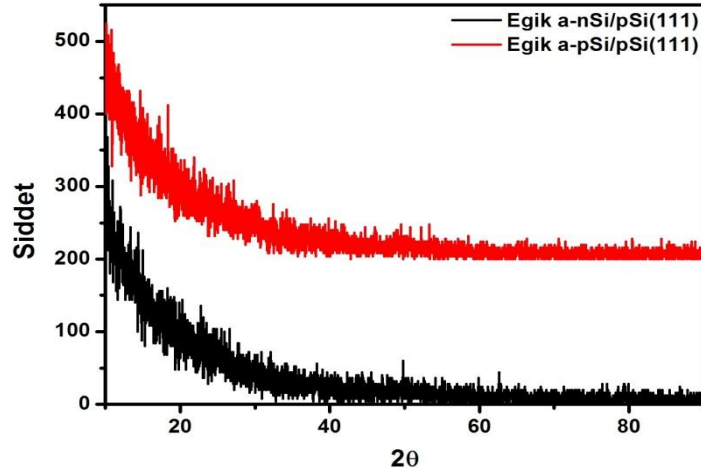


Şekil 4.9: a-nSi(Düz-1023nm)/ITO eklemının (a)kesit ve (b)yüzey fotoğrafları; a-pSi(Düz-1015nm)/ITO eklemının (c)kesit ve (d) yüzey görüntüleri.

## 4.2. a-Si Eğik Şekilli İnce Filmlerin Yapısal ve Morfolojik Özellikleri

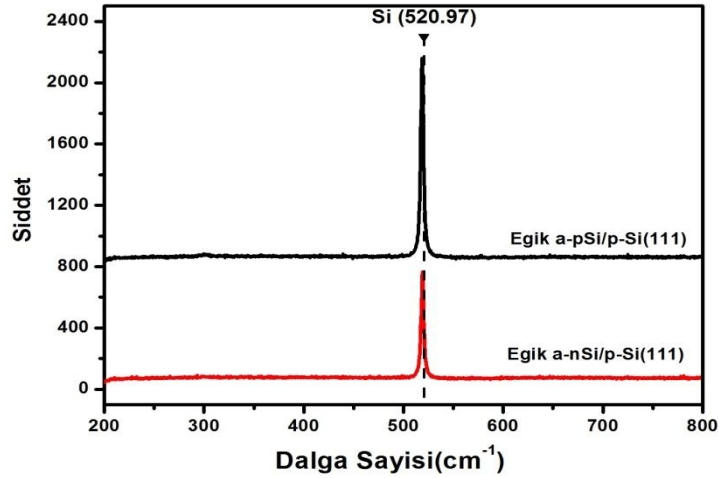
### 4.2.1. Kristalin p-Si(111) Üzerine Büyütülen a-Si Eğik İnce Filmlerin Özellikleri

p-Si(111) üzerine büyütülen a-pSi ve a-nSi ince filmlerin XRD spektrumları Şekil 4.10' da verilmiştir. Spektruma bakıldığında eğik Si ince filmler amorf yapıda olup herhangi bir pik göstermemektedir. Bu durum da, düz Si ince filmlere benzer olarak amorf yapıdadır ve kristal düzlem barındırmamaktadır. Daha önce düz ince filmlerde görülen  $56^\circ$  civarında görülen dalgalanma p-Si(111)üzerine büyütülen a-Si ince filmlerde görülmemektedir.



Şekil 4.10: p-Si(111) altlık üzerine büyütülen eğik a-pSi ve a-nSi ince filmlerinin XRD grafiği.

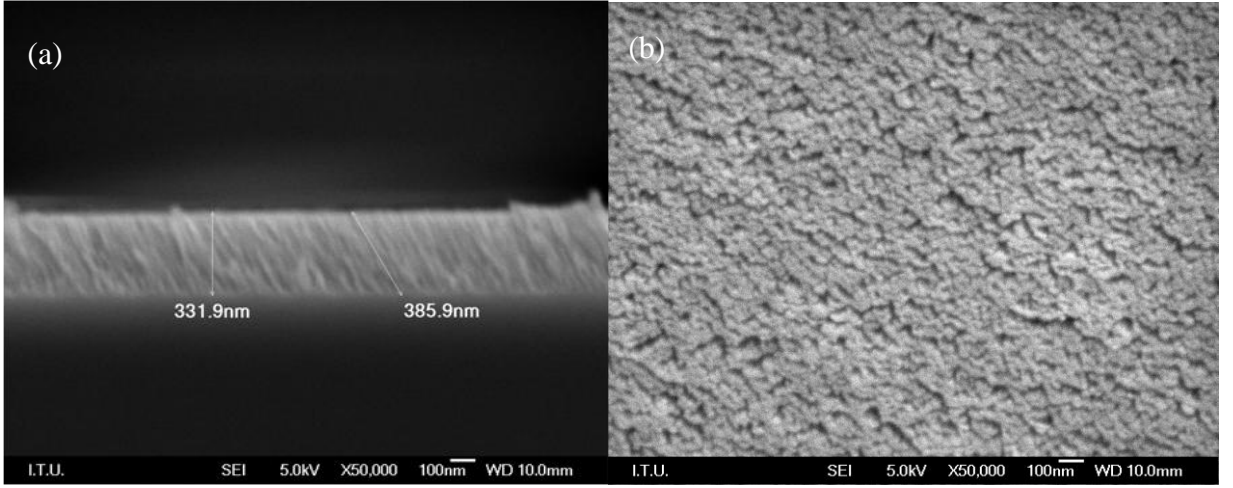
p-Si(111) altlık üzerine 500 nm kalınlıkta büyütülen eğik a-nSi ve a-pSi ince filmlere ait Raman spektrum grafiği Şekil 4.11’ de verilmiştir. Daha önce düz a-Si ince filmlerin yüzeyinden alınan ölçümlerden elde edilen sonuçlarda  $520 \text{ cm}^{-1}$  de yer alan ve silisyuma ait olan pik eğik a-Si ince filmde de aynı yerde belirlenmiştir. Eğik filmlerde floresans piklerine rastlanmamıştır.



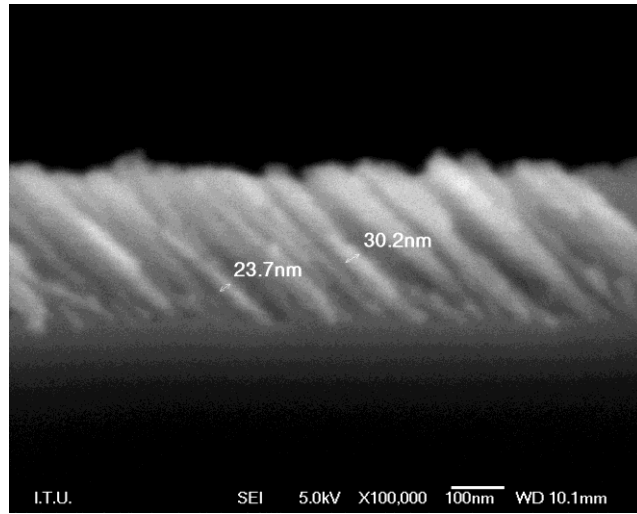
Şekil 4.11: p-Si(111) altlık üzerine büyütülen eğik a-pSi ve a-nSi ince filmlerinin Raman spektrumları.

p-Si(111) üzerine büyütülen eğik Si ince filmler n-Si ve p-Si toz yüksek vakum altında buharlaştırılarak 500 nm kalınlıkta büyütüldü. Şekil 4.12’ de a-nSi(Eğik 500 nm)/p-Si(111) eklemının kesit ve a-Si ince film üzerinden alınmış yüzey FEG-SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 4.12.(a)’ da verilen a-nSi(Eğik 500 nm)/p-Si(111) eklemında a-Si düz ince filmin kaplama sırasında kristal kalınlık monitöründen 500 nm okunmasına rağmen, gerçek kalınlık 331.9 nm olarak ölçülmüştür. Bu durum hem kuartz kristalin kullanım ömründen hem de kristalin okuduğu kalınlık değerinin düz kaplamaya göre olmasından dolayıdır. Eğik film

büyütüldüğü zaman film kalınlığı düz filmin belli bir yüzdesi şeklinde azalmaktadır. Kolon boyları ise 385.9 nm olarak ölçülmüştür. Şekil 4.12.(b)' de ise eğik a-Si ince filmin yüzeyinden alınan görüntüleri görülmektedir. Yüzey görüntüsünde de görüldüğü kolonların belli bir yönelime sahip olduğu ve kolonları arasında boşlukların olduğu görülmektedir. Bazı bölgelerde kolon boyları daha uzun olduğundan dolayı yüzey dalgalı şekilde görülmektedir. 20-30 nm boyutlu adacıklı yapı tüm yüzeyde görülmektedir ve adacıklar arasında boşluklar düzenli olarak yerleşmiştir. Aynı eğik a-Si ince filmde eğik filmde oluşan kolonların çapları 100.0000x büyütmede ölçülmüştür ve Şekil 4.13' te görüldüğü gibi 23.7 nm ve 30.2 nm olarak farklı çaplarda belirlenmiştir. Görüntüde de net bir şekilde görüldüğü üzere kolonlar farklı kalınlıklarda olup sonuçlarda buna uygun olarak elde edilmiştir.



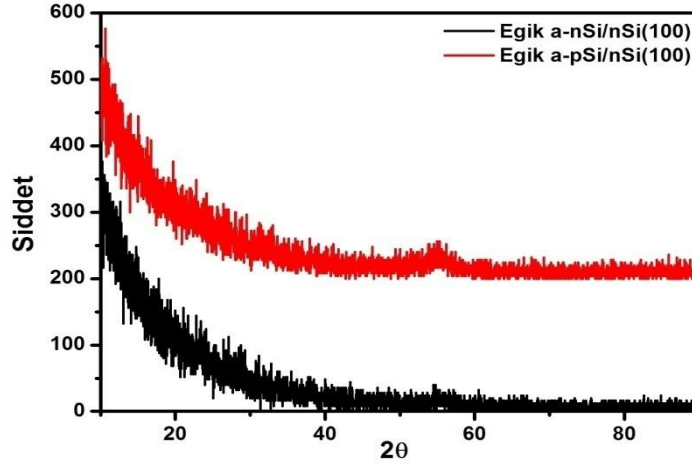
Şekil 4.12: a-nSi(Eğik-500nm)/p-Si(111) eklemine (a)kesit, (b)yüzey görüntüleri.



Şekil 4.13: a-nSi(Eğik 500 nm)/p-Si(111) eklemine büyütülen eğik filmin kolon çapı.

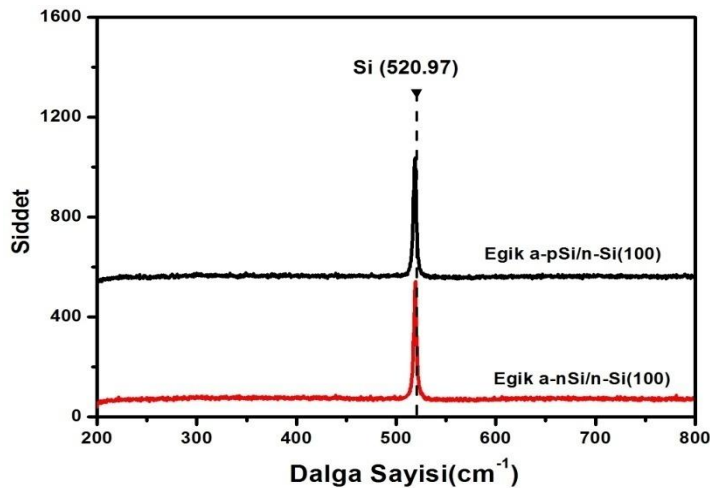
#### 4.2.2. Kristalin n-Si(100) Üzerine Büyütülen a-Si Eğik İnce Filmlerin Özellikleri

n-Si(100) üzerine büyütülen a-pSi ve a-nSi ince filmlerin XRD spektrumları Şekil 4.14' te verilmiştir. Spektrum incelendiğinde eğik a-Si ince filmler amorf yapıda olup herhangi bir kristal düzlem barındırmamaktadır. Burada n-Si(100) üzerine büyütülen a-pSi için, p-Si(111) üzerine büyütülen ince filmlerden farklı olarak,  $56^\circ$  civarında görülen dalgalanma yine vardır ancak bu yapının amorf özelliğini değiştirmemektedir.



Şekil 4.14: n-Si(100) altlık üzerine büyütülen eğik a-pSi ve a-nSi ince filmlerinin XRD grafiği.

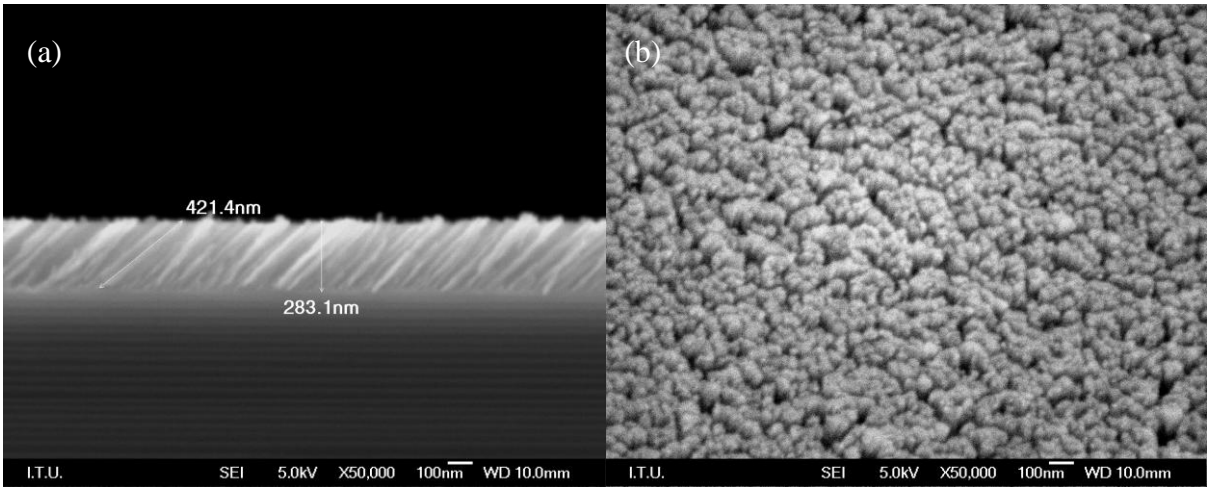
n-Si(100) altlık üzerine 500 nm kalınlıkta büyütülen eğik a-nSi ve a-pSi ince filmlere ait Raman spektrum grafiği Şekil 4.15' te verilmiştir. Eğik a-Si ince filmin yüzeyinden elde edilen sonuçlarda  $520\text{ cm}^{-1}$  de yer alan ve silisyuma ait olan pik burada da aynı yerde belirlenmiştir ve burada da floresans piklerine rastlanmamıştır.



Şekil 4.15: n-Si(100) altlık üzerine büyütülen eğik a-pSi ve a-nSi ince filmlerinin Raman spektrumları.

n-Si(100) üzerine büyütülen eğik a-Si ince filmler n-Si ve p-Si toz yüksek vakum altında buharlaştırılarak 500 nm kalınlıkta büyütüldü. Şekil 4.12' de a-nSi(Eğik 500 nm)/n-Si(100)

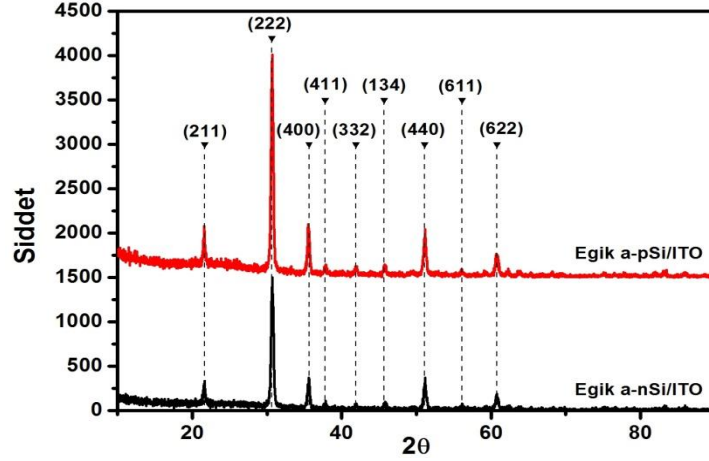
ekleminin kesit ve a-Si ince film üzerinden alınmış yüzey FEG-SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 4.16.(a)' da verilen a-nSi(Eğik 500 nm)/n-Si(100) ekleminde a-Si düz ince filmin kaplama sırasında kristal kalınlık monitöründen 500 nm okunmasına rağmen, gerçek kalınlık 283.1 nm, kolon boyları ise 421.4 nm olarak ölçülmüştür. Şekil 4.12.(b)' de ise eğik a-Si ince filmin yüzeyinden alınan görüntü görülmektedir. Bir önceki eğik a-Si ince filmin yüzey yapısına benzer olarak adacıklı ve boşluklu yapı burada da ve daha belirgin bir halde görülmektedir. Adacıklar daha büyük olarak yaklaşık 50 nm civarındadır. Kolonlar birbirinden daha belirgin şekilde ayrılmış ve aralarındaki boy farkı daha net bir şekilde görülmüştür.



Şekil 4.16: a-nSi(Eğik-500nm)/n-Si(100) ekleminin (a)kesit, (b)yüzey görüntüleri.

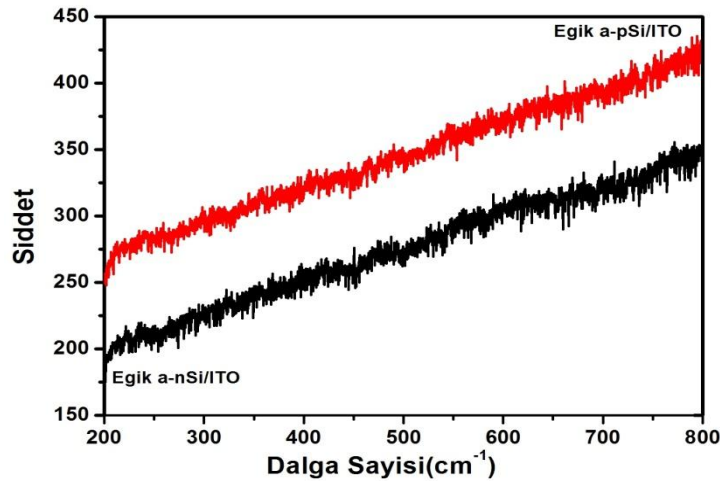
#### 4.2.3. ITO Kaplı Cam Üzerine Büyütülen a-Si Eğik ince Filmlerin Özellikleri

ITO kaplı cam altlık üzerine büyütülen eğik a-pSi ve a-nSi ince filmlerin XRD spektrumları Şekil 4.17' de verilmiştir. a-Si ince filmlere ait X-ışınları kırınım deseni incelendiğinde görülen pikler ITO ince filmde gelmektedir ve sırası ile (211), (222), (400), (411), (332), (134), (440), (611) ve (622) kristal düzlemlerine aittir. Eğik a-Si ince filmlerde ITO ince filmde gelen pik sayısı düz a-Si ince filmlere göre daha fazladır. Bu durum da a-Si ince filmin yapısından kaynaklanmaktadır. Eğik yapıdaki ince filmlerde kolonlar arası boşluklar olduğundan X-ışını altlık yüzeyine daha kolay ulaşabilir, bu durumda altlıktan gelen pik sayısını arttırmaktadır. Genel olarak eğik a-Si ince film, öncekilere benzer şekilde, ITO kaplı cam altlık üzerine de amorf yapıda büyümüştür ve herhangi bir kristal düzlem barındırmamaktadır.



Şekil 4.17: ITO cam altlık üzerine büyütülen eğik a-pSi ve a-nSi ince filmlerinin XRD grafiği.

ITO kaplı cam altlık üzerine büyütülen eğik a-pSi ve a-nSi ince filmlerin Raman spektrumları Şekil 4.18’ de verilmiştir. ITO altlık üzerindeki eğik a-Si ince filmlerin yüzeyinde alınan ölçümlerde, düz a-Si ince filmlere benzer olarak burada da Si piki görülmemiştir.

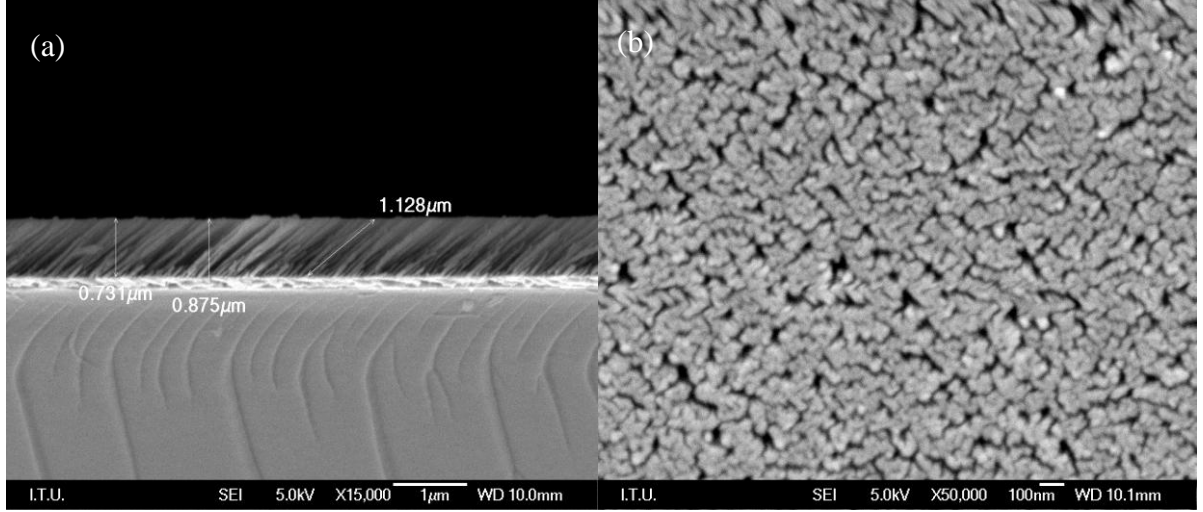


Şekil 4.18: ITO cam altlık üzerine büyütülen eğik a-pSi ve a-nSi ince filmlerinin Raman spektrumu.

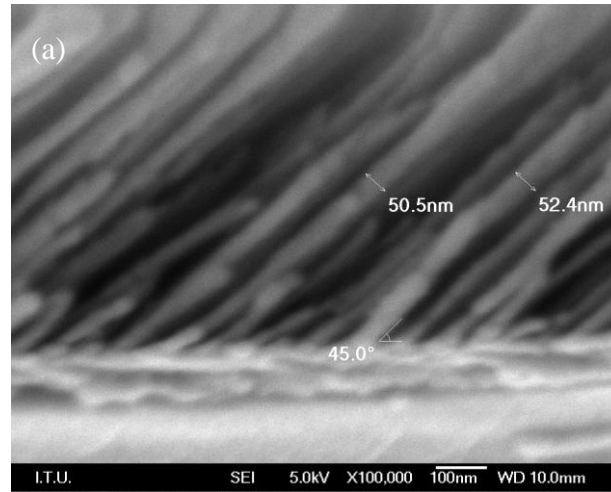
ITO altlık üzerine büyütülen eğik şekilli a-Si ince filmlerin FEG-SEM görüntüleri Şekil 4.19’ da verilmiştir. a-Si eğik ince filmler için büyütme sırasında kristal monitörden kalınlık değerleri a-nSi ve a-pSi için 1317 nm olarak okunmuştur. Ancak bu kalınlık değeri düz film için okunmuş değer olduğundan FEG-SEM ile alınan sonuçlarda bu değer yaklaşık yarısı sonuçlar alınmıştır. Şekil 4.19.(a)’ da görülen a-nSi(Eğik-1317nm)/ITO ekleminin kesit görüntüsünde görüldüğü üzere eğik filmin kalınlık değeri 731 nm, oluşan kolon boyları ise 1128 nm olarak ölçülmüştür ve oluşan eğik kolonların yönelimi net bir şekilde görülmektedir. Burada beyaz olarak görülen katman ITO kaplamadır. Şekil 4.19.(b)’ de ise aynı örneğin yüzeyinden alınan görüntü görülmektedir. Burada yaklaşık eğik kolonların yönelimi ile oluşan



30-40 nm çaplı adacıklı yapı ve bunlar arasında oluşan boşluklar net bir şekilde görülmektedir. Bu yapı yüzeyin tamamına homojen olarak dağılmıştır. Şekil 4.20' de ise bu eğik filmi oluşturan kolonları kolon çaplarını ölçmek için 100.000x te alınan kesit görüntüsü görülmektedir. Kolon çapları 50.5 nm ve 52.4 nm olarak belirlenmiştir ve yaklaşık olarak aynı boyutlardadır.



Şekil 4.19: a-nSi(Eğik-1317nm)/ITO eklemının (a)kesit, (b)yüzey ve a-pSi(Eğik 1317nm)/ITO eklemının (c)kesit, (d)yüzey görüntüleri.



Şekil 4.20: a-nSi(Eğik-1315nm)/ITO eklem üzerinden alınmış kesit görüntüsünde kolon çapları ve eğim açısı.

### 4.3. a-Si/c-Si Eklemlerin Elektriksel Özellikleri

a-Si/c-Si eklemlerin elektriksel özelliklerini sırası ile, karanlık ve aydınlık ortamlarda akım-gerilim karakteristikleri incelenerek diyot parametreleri; akım mekanizmaları ve eklemlerin

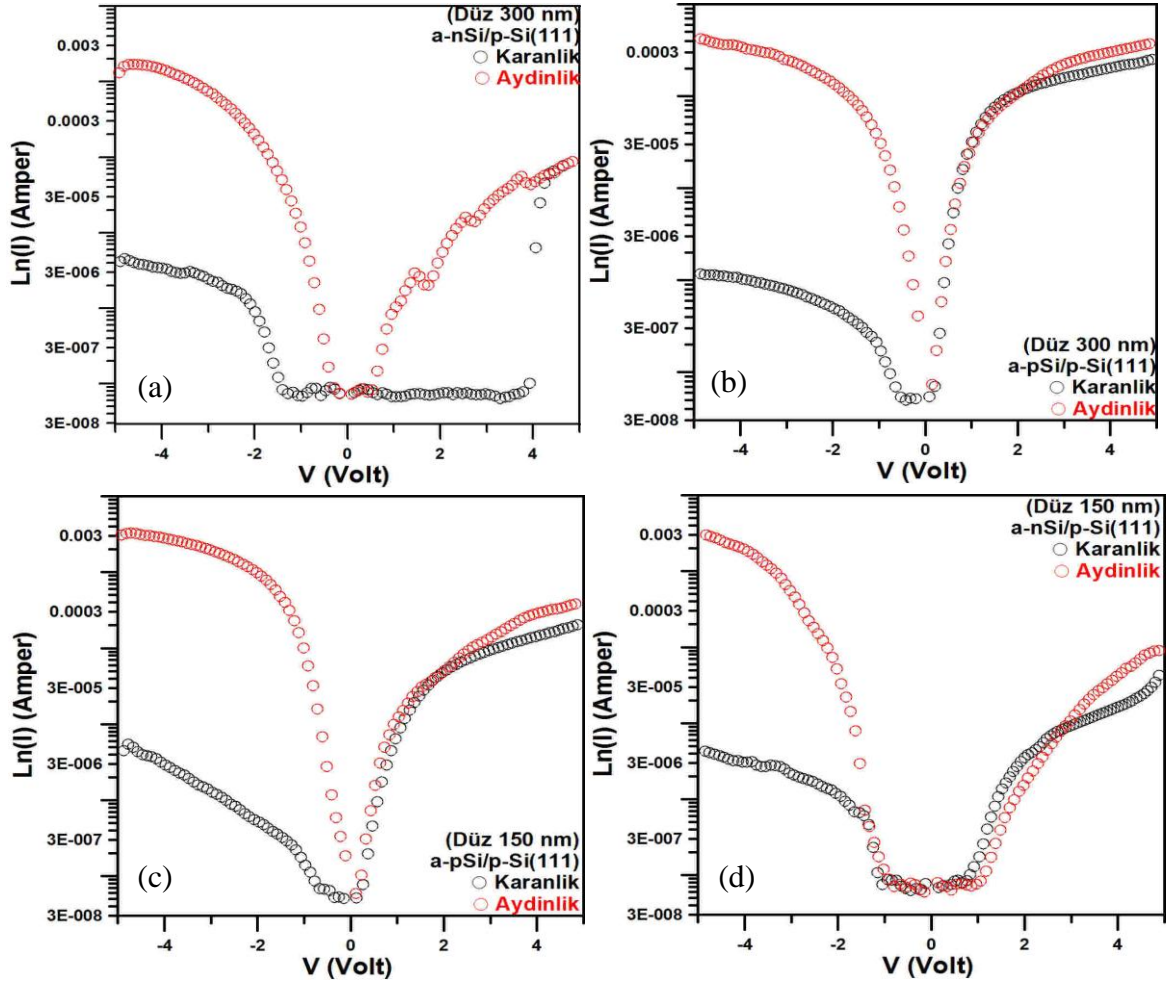
direnç değerleri incelenmiştir. Burada a-Si/c-Si eklemler düz a-Si ve eğik a-Si olmak üzere iki ana başlık altında incelenmiştir.

#### **4.3.1. Düz a-Si İnce Filmlerin Elektriksel Özellikleri**

##### **4.3.1.1. Kristalin p-Si(111) Üzerine Büyütülen a-Si Düz İnce Filmlerin Özellikleri**

Şekil 4.21' de p-Si(111) altlık üzerine düz olarak büyütülerek 300 nm ve 150 nm kalınlıktaki a-Si ince filmler ile oluşturulan a-Si/p-Si(111) eklemlerinin karanlık ve aydınlık ortamda ölçülen akım gerilim karakteristikleri kullanılarak çizilen yarı-logaritmik akım-gerilim grafikleri verilmiştir. 300 nm kalınlıktaki a-Si ince filmler ile oluşturulan a-nSi/pSi(111) ve a-pSi/pSi(111) eklemler sırası ile Şekil 4.21.(a)ve (b)' de; 150 nm kalınlıktaki a-Si ince filmler ile oluşturulan a-nSi/pSi(111) ve a-pSi/pSi(111) eklemler sırası ile Şekil 4.22.(c) ve (d)' de verilmiştir.

a-Si/p-Si(111) heteroelemlerinin elektriksel parametreleri Çizelge 4.1' de verilmiştir. Eklemlerin doğru yöndeki besleme durumunda termoiyonik bölgeleri göz önünde bulundurularak, diyot parametrelerinden bariyer yükseklikleri ve idealite faktörleri hesaplanmış, karanlık durumda kısa devre akımları ( $I_{sc}$ ) ve açık devre gerilimleri ( $V_{oc}$ ) ölçülmüştür. Bu eklemler belirli oranlarda doğrultma özellikleri göstermektedir. Bariyer yükseklikleri 150 nm kalınlıklı a-Si ince filmler için yakın değerlerdedir. a-nSi/p-Si(111) heteroelemi için 0.98 eV, a-pSi/p-Si(111) heteroelemi için ise 0.91 eV; idealite faktörleri ise sırası ile 7.49 ve 5.60 olarak hesaplanmıştır. 300 nm kalınlıklı a-Si'a sahip a-nSi/p-Si(111) ve a-pSi/p-Si(111) heteroelemleri için sırası ile bariyer yükseklikleri 2.26 eV ve 0.87 eV, idealite faktörleri ise 2.80 ve 5.77 olarak hesaplanmıştır. 300 nm kalınlıktaki düz a-Si ince filmlerde ışığa duyarlılık yaklaşık olarak 100 kat civarında iken, 150 nm kalınlıktaki a-Si ince filmlerde ise bu durum yaklaşık olarak 1000 kat civarındadır.



Şekil 4.21: p-Si(111) altlık üzerine büyütülen (a)Düz-300 nm, (b)Düz-150 nm kalınlıktaki a-pSi ve a-nSi ince filmler ile elde edilen ve a-Si/p-Si(111) heteroeklemlerin yarı-logaritmik akım gerilim karakteristikleri.

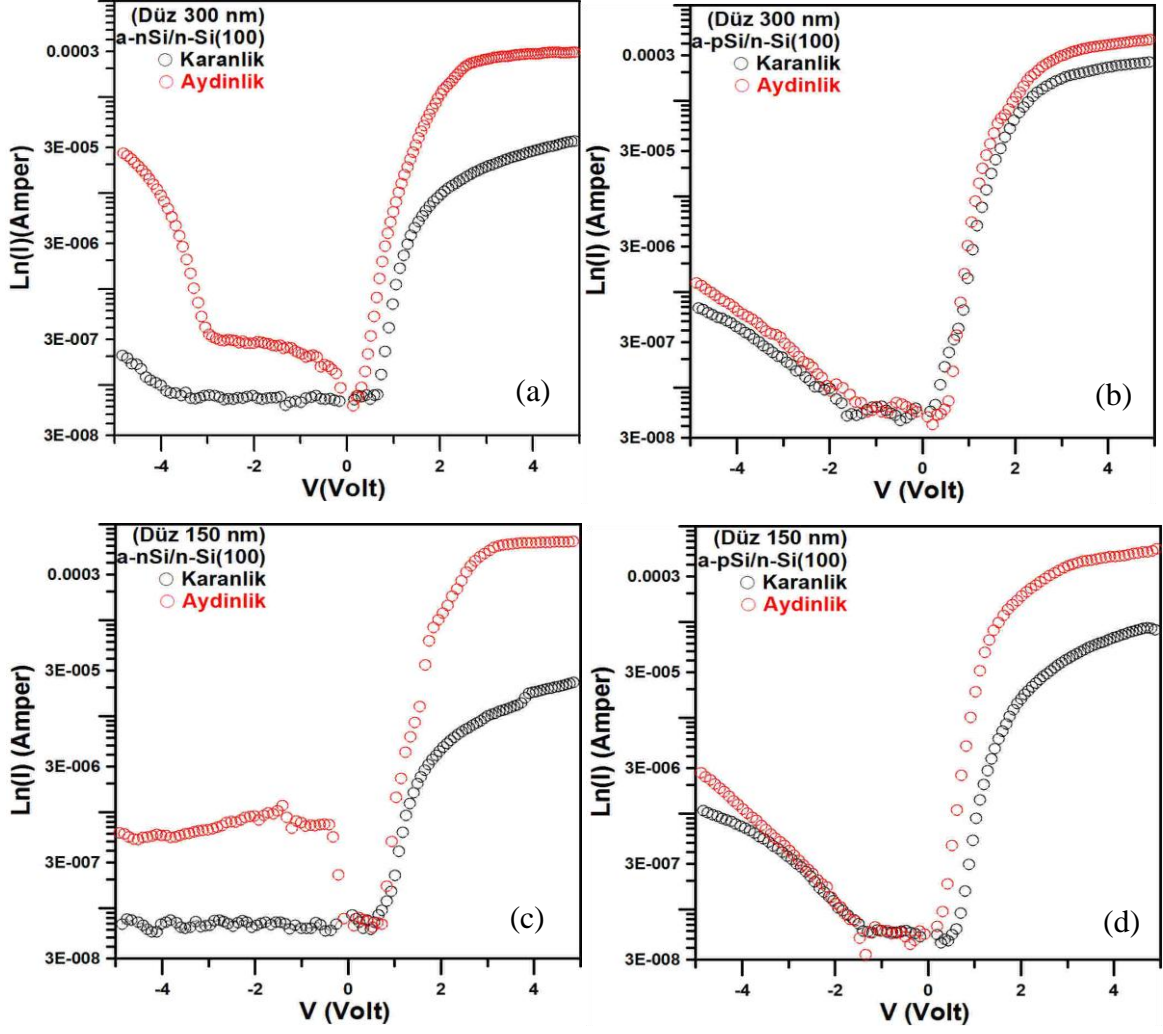
Çizelge 4.1: p-Si(100) altlık üzerine büyütülen düz a-Si/c-Si heteroeklemlerinin elektriksel parametreleri.

Numune	Bariyer yüksekliği ( $\Phi_B$ ) (eV)	İdealite faktörü ( $\eta$ )	Voc (mV)	Isc (nA)	Fotoduyarlılık
a-nSi/p-Si(111)(a-Si 150 nm)	0.98	7.49	122	17.8	1000x
a-pSi/p-Si(111)(a-Si 150 nm)	0.91	5.60	249	105	1000x
a-nSi/p-Si(111)(a-Si 300 nm)	2.26	2.80	106	12.1	100x
a-pSi/p-Si(111)(a-Si 300 nm)	0.87	5.77	209	103	100x

#### 4.3.1.2. Kristalin n-Si(100) Üzerine Büyütülen a-Si Düz İnce Filmlerin Özellikleri

Şekil 4.22' te n-Si(100) altlık üzerine düz olarak büyütülerek 300 nm ve 150 nm kalınlıktaki a-Si ince filmler ile oluşturulan a-Si/n-Si(100) eklemlerinin karanlık ve aydınlık ortamda ölçülen akım gerilim karakteristikleri kullanılarak çizilen yarı-logaritmik akım-gerilim grafikleri verilmiştir. 300 nm kalınlıktaki a-Si ince filmler ile oluşturulan a-nSi/n-Si(100) ve a-pSi/n-Si(100) eklemler sırası ile Şekil 4.22.(a) ve (b)' de; 150 nm kalınlıktaki a-Si ince filmler ile oluşturulan a-nSi/n-Si(100) ve a-pSi/n-Si(100) eklemler sırası ile Şekil 4.22.(c) ve (d)' de verilmiştir.

a-Si/n-Si(100) heteroeklemlerinin elektriksel parametreleri Çizelge 4.2' de verilmiştir. Bu eklemler belirli oranlarda doğrultma özellikleri göstermektedir. Bariyer yükseklikleri ve idealite faktörleri a-Si/n-Si(100) heteroeklemleri için yakın değerlerdedir. a-nSi/n-Si(100) heteroeklemi için 0.98 eV, a-pSi/n-Si(100) heteroeklemi için ise 0.97 eV; idealite faktörleri ise sırası ile 6.03 ve 5.50 olarak hesaplanmıştır. 300 nm kalınlıklı a-Si'a sahip a-nSi/p-Si(111) ve a-pSi/p-Si(111) heteroeklemleri için sırası ile bariyer yükseklikleri 0.97 eV ve 0.87 eV, idealite faktörleri ise 5.24 ve 8.17 olarak hesaplanmıştır. 300 nm kalınlıktaki düz a-nSi/n-Si(100) ve 150 nm kalınlıktaki düz a-nSi/n-Si(100) eklemlerinde ışığa duyarlılık yaklaşık olarak 100 kat civarında iken; 300 nm kalınlıktaki düz a-nSi/n-Si(100) ve 150 nm kalınlıktaki düz a-nSi/n-Si(100) eklemlerinde ise ışığa duyarlılık neredeyse hiç yoktur. Bu eklemlerin doğrultma özellikleri ve ışığa duyarlılıkları kendi içlerinde benzerlikler göstermektedir.



Şekil 4.22: n-Si(100) altlık üzerine büyütülen (a)Düz-300 nm, (b)Düz-150 nm kalınlıktaki a-pSi ve a-nSi ince filmler ile elde edilen a-Si/n-Si(100) heteroeklemlerin yarı-logaritmik akım gerilim karakteristikleri.

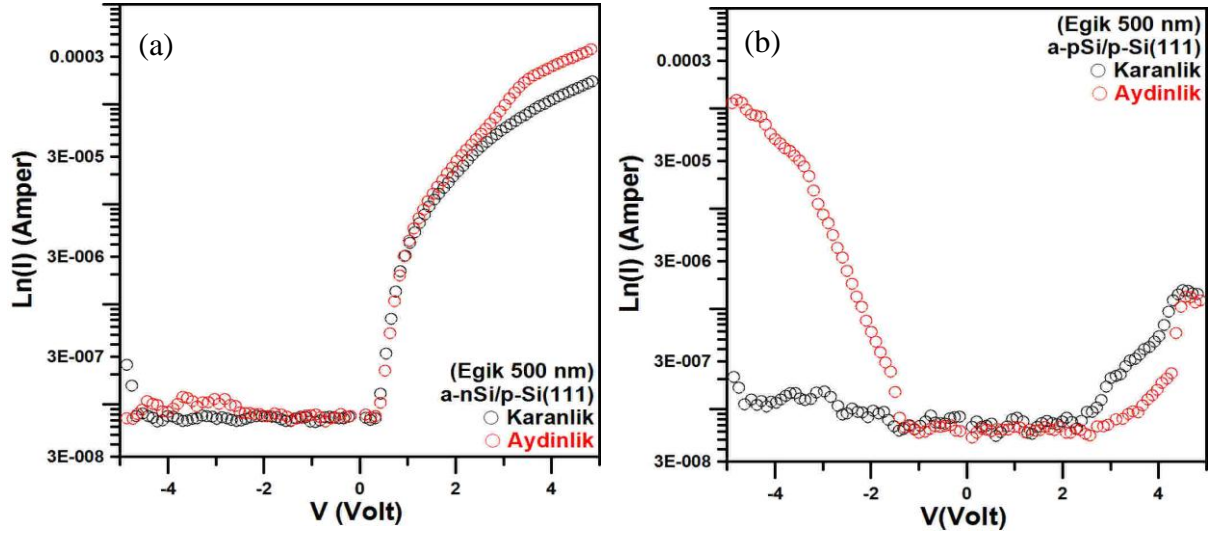
Çizelge 4.2: n-Si(100) altlık üzerine büyütülen düz a-Si/c-Si heteroeklemlerinin elektriksel parametreleri.

Numune	Bariyer yüksekliği ( $\Phi_B$ ) (eV)	İdealite faktörü ( $\eta$ )	Voc (mV)	Isc (nA)	Fotoduyarlılık
a-nSi/n-Si(100)(a-Si 150 nm)	0.98	6.03	108	121	100x
a-pSi/n-Si(100)(a-Si 150 nm)	0.97	5.50	112	128	----
a-nSi/n-Si(100)(a-Si 300 nm)	0.97	5.24	107	112	150x
a-pSi/n-Si(100)(a-Si 300 nm)	0.87	8.17	114	17.9	----

## 4.3.2. Eğik a-Si İnce Filmlerin Elektriksel Özellikleri

### 4.3.2.1. Kristalin p-Si(111) Üzerine Büyütülen a-Si Eğik İnce Filmlerin Özellikleri

Şekil 4.23’ te p-Si(111) altlık üzerine düz olarak büyütüle 500 nm kalınlıktaki a-Si ince filmler ile oluşturulan a-Si/p-Si(111) eklemlerinin karanlık ve aydınlık ortamda ölçülen akım gerilim karakteristikleri kullanılarak çizilen yarı-logaritmik akım-gerilim grafikleri verilmiştir. Şekil 4.23(a)’ da a-nSi/p-Si(111), (b)’ de a-pSi/p-Si(111) eklemi ve heteroeklemlerinin elektriksel parametreleri Çizelge 4.3’ te verilmiştir. Bu eklemlerde doğrultma özelliği görülmemektedir. Bariyer yükseklikleri ve idealite faktörleri a-Si/p-Si(111) heteroeklemleri için hemen hemen aynı değerdedir. a-nSi/p-Si(111) heteroeklemi için 0.93 eV, a-pSi/p-Si(111) heteroeklemi için ise 0.92 eV; idaelite faktörleri ise sırası ile 5.60 ve 26.25 olarak hesaplanmıştır. a-nSi/p-Si(111) ekleminde ışığa duyarlılık gözlenmez iken; a-pSi/p-Si(111) ekleminde ise yaklaşık olarak 100 kat ışığa duyarlılık belirlenmiştir.



Şekil 4.23: p-Si(111) altlık üzerine büyütülen eğik 500 nm kalınlıktaki a-pSi ve a-nSi ince filmler ile elde edilen a-Si/p-Si(111) heteroeklemlerin yarı-logaritmik akım gerilim karakteristikleri.

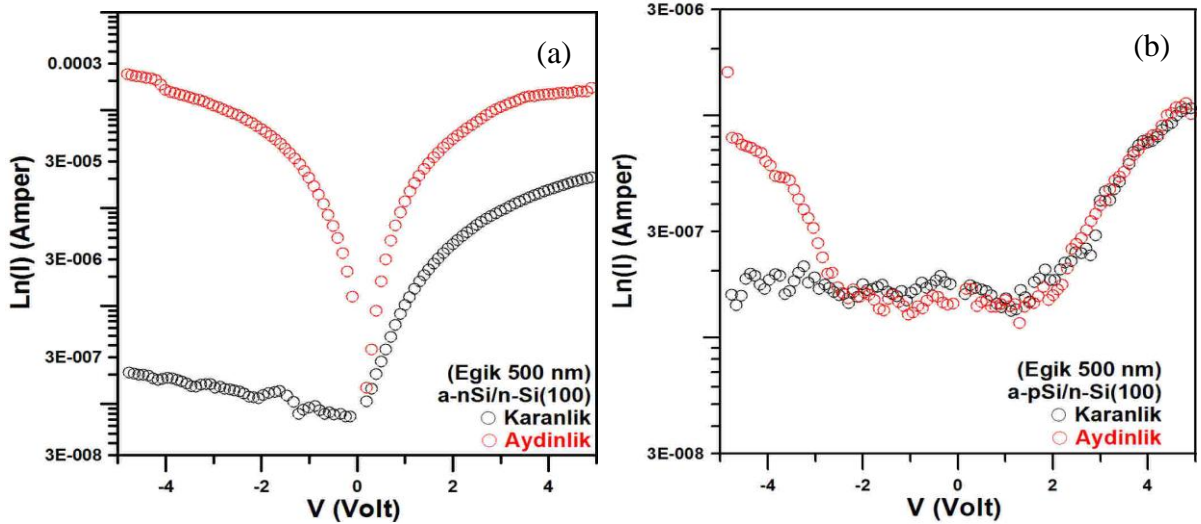
Çizelge 4.3: p-Si(111) altlık üzerine büyütülen eğik a-Si/c-Si heteroeklemlerinin elektriksel parametreleri.

Numune	Bariyer yüksekliği ( $\Phi_B$ ) (eV)	İdealite faktörü ( $\eta$ )	Voc (mV)	Isc (nA)	Fotoduyarlılık
a-nSi/p-Si(111)(a-Si 500 nm)	0.93	5.60	345	99.6	----
a-pSi/p-Si(111)(a-Si 500 nm)	0.92	26.25	304	79.5	100x

#### 4.3.2.2. Kristalin n-Si(100) Üzerine Büyütülen a-Si Eğik İnce Filmlerin Özellikleri

Şekil 4.24' te n-Si(100) altlık üzerine düz olarak büyütüle 500 nm kalınlıktaki a-Si ince filmler ile oluşturulan a-Si/n-Si(100) eklemlerinin karanlık ve aydınlık ortamda ölçülen akım gerilim karakteristikleri kullanılarak çizilen yarı-logaritmik akım-gerilim grafikleri verilmiştir. Şekil 4.24(a)' da a-nSi/n-Si(100), (b)' de a-pSi/n-Si(100) eklemi verilmiştir. Heteroeklemlerinin elektriksel parametreleri Çizelge 4.4' te verilmiştir. Bu eklemlerde de diğer eğik a-Si/c-Si heteroeklemlerde olduğu gibi doğrultma özelliği görülmemektedir. Bariyer yükseklikleri ve idealite faktörleri sırası ile a-nSi/n-Si(100) heteroeklemi için 0.83 eV, a-pSi/n-Si(100) heteroeklemi için ise 0.89 eV; idaelite faktörleri ise sırası ile 11.76 ve 26.25 olarak hesaplanmıştır.

Bu eklemler de doğrultma özelliği gözlenmemiştir. a-nSi/n-Si(100) ekleminde ışığa duyarlılık yaklaşık 1000 iken; a-pSi/n-Si(100) ekleminde ışığa duyarlılık 10 kat civarındadır.



Şekil 4.24: n-Si(100) altlık üzerine büyütülen eğik 500 nm kalınlıktaki a-pSi ve a-nSi ince filmler ile elde edilen a-Si/n-Si(100) heteroeklemlerin yarı-logaritmik akım gerilim karakteristikleri.

Çizelge 4.4: n-Si(100) altlık üzerine büyütülen eğik a-Si/c-Si heteroeklemlerinin elektriksel parametreleri.

Numune	Bariyer yüksekliği ( $\Phi_B$ ) (eV)	İdealite faktörü ( $\eta$ )	Voc (mV)	Isc (nA)	Fotoduyarlılık
a-nSi/n-Si(100)(a-Si 500 nm)	0.83	11.76	45.8	105	1000x
a-pSi/n-Si(100)(a-Si 500 nm)	0.89	23.77	91	206	10x

#### 4.4. Kimyasal Sprey Püskürtme Tekniğinde Kullanılan Altlıkların Temas Açıları ve İslanabilirlik (Contact Angle, Wettability) Özellikleri

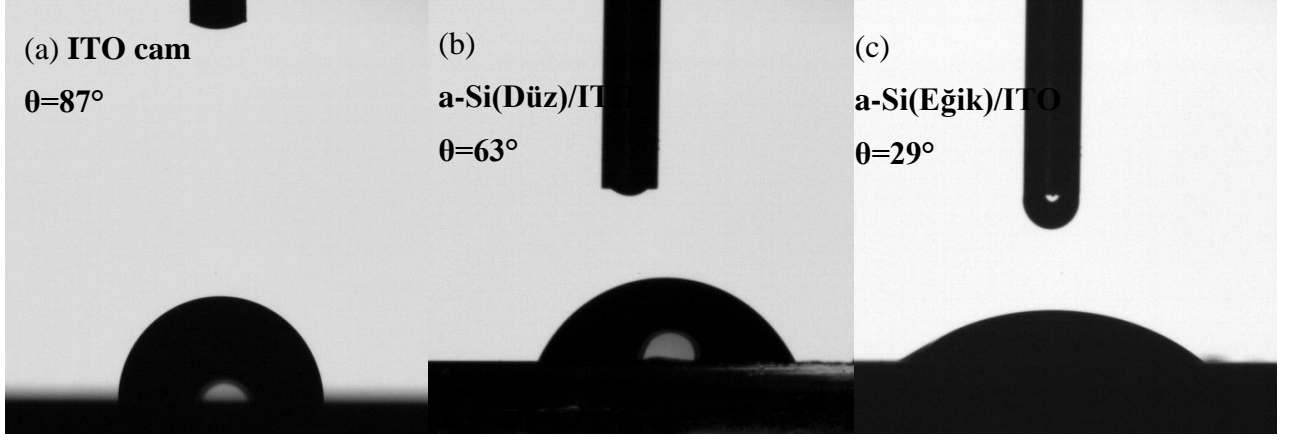
Kimyasal spray püskürtme yöntemi kullanılarak hazırlanan filmler için kullanılan altlık malzemesinin yüzey ıslanabilirlik özelliği kaplanan filmlerin kalitesi açısından çok önemlidir. Bu yüzden kimyasal spray püskürtme tekniği ile kaplanacak organik yarıiletken p-CuPc filmlerin altlık malzemelerinin ıslanabilirlik özelliklerinin incelenmesi önemlidir. Bu doğrultuda altlıkların yüzeylerinin temas açısı ve ıslanabilirlik özellikleri kimyasal spray püskürtme yöntemi ile büyütülecek olan organik p-CuPc çözeltisinin yüzeye tutunması ve ince filmin içine ne kadar difüz edebileceği açısından önemlidir. Bu sebeple öncelikle kristalin p-Si(111) ve n-Si(100) altlıklar ile birlikte ITO cam altlık malzemesinin ıslanabilirlik özelliklerinin anlaşılması için yüzey temas açıları belirlenmiştir. Daha sonra ise bu altlıklar üzerine büyütülen düz ve eğik a-Si ince filmlerin ıslanabilirlik özelliklerinin belirlenmesi için temas açıları tayin edilmiştir.

Şekil 4.26’ da p-Si(111) altlık, Şekil 4.27’ de n-Si(100) ve bu altlıklar üzerine büyütülen a-Si ince filmlere ait durgun damla testi ile elde edilen fotoğraflar verilmiştir. Bu şekiller incelendiğinde kristal yapıdaki n-Si(100) ve p-Si(111) altlıkların yüzey temas açıları  $50^{\circ}$ - $58^{\circ}$  aralığındadır. Görüldüğü üzere c-Si altlıkların temas açıları düz a-Si altlıkların temas açılarından daha düşük çıkmıştır. Bu sebepten kimyasal spray püskürtme yöntemi kullanılarak üretilen organik yarıiletken filmler için c-Si altlıklar a-Si düz altlıklardan daha avantajlıdır. Kristalin Si altlıkların temas açılarının daha düşük olması yapısının amorf Si altlıklara göre daha düzenli ve yüzey morfolojisinin daha düzgün olmasından kaynaklandığını söyleyebiliriz. Düz a-Si ince filmlerin temas açıları  $72^{\circ}$ - $75^{\circ}$  aralığında belirlenirken eğik a-Si ince filmin temas açısı  $29^{\circ}$ - $32^{\circ}$  aralığında belirlenmiştir. Bu durum eğik a-Si ince film içindeki boşluklu kolonsal yapıdan kaynaklanmaktadır. Kolonlar içindeki boşluklar sayesinde yüzeye damlatılan su damlası hızla boşlukları doldurmakta ve yüzeye yayılmaktadır. Eğik a-Si ince filmin hidrofilik özelliği düz a-Si ince filmlere oranla çok daha yüksektir.

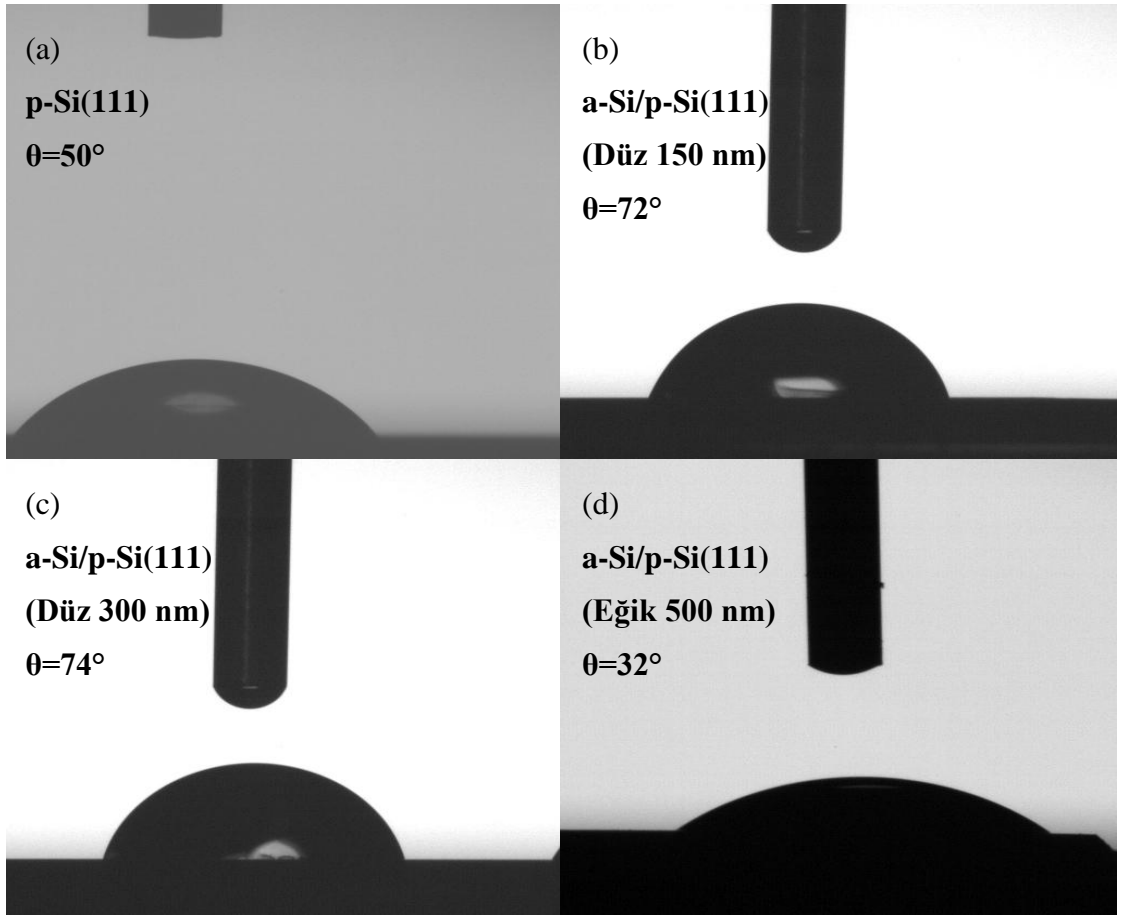
Şekil 4.25’ te verilen ITO cam altlık ve bunun üzerine büyütülen düz a-Si ve eğik a-Si ince filmlerin durgun damla testi ile elde edilen fotoğrafları verilmiştir. a-Si düz film için temas açısı  $63^{\circ}$  iken eğik a-Si ince film için temas açısı değeri  $29^{\circ}$ ’ dir. Burada da eğik filmin hidrofilik özelliği düz filme göre çok daha iyidir. Su damlası filmin yüzeyine gelir gelmez dağılma eğilimi içindedir bu da film içerisindeki boşluklu kolonsal yapının kapiler etkisinin yüksek olmasından dolayı kaynaklanmaktadır. Sonuç olarak ıslanabilirlik özellikleri



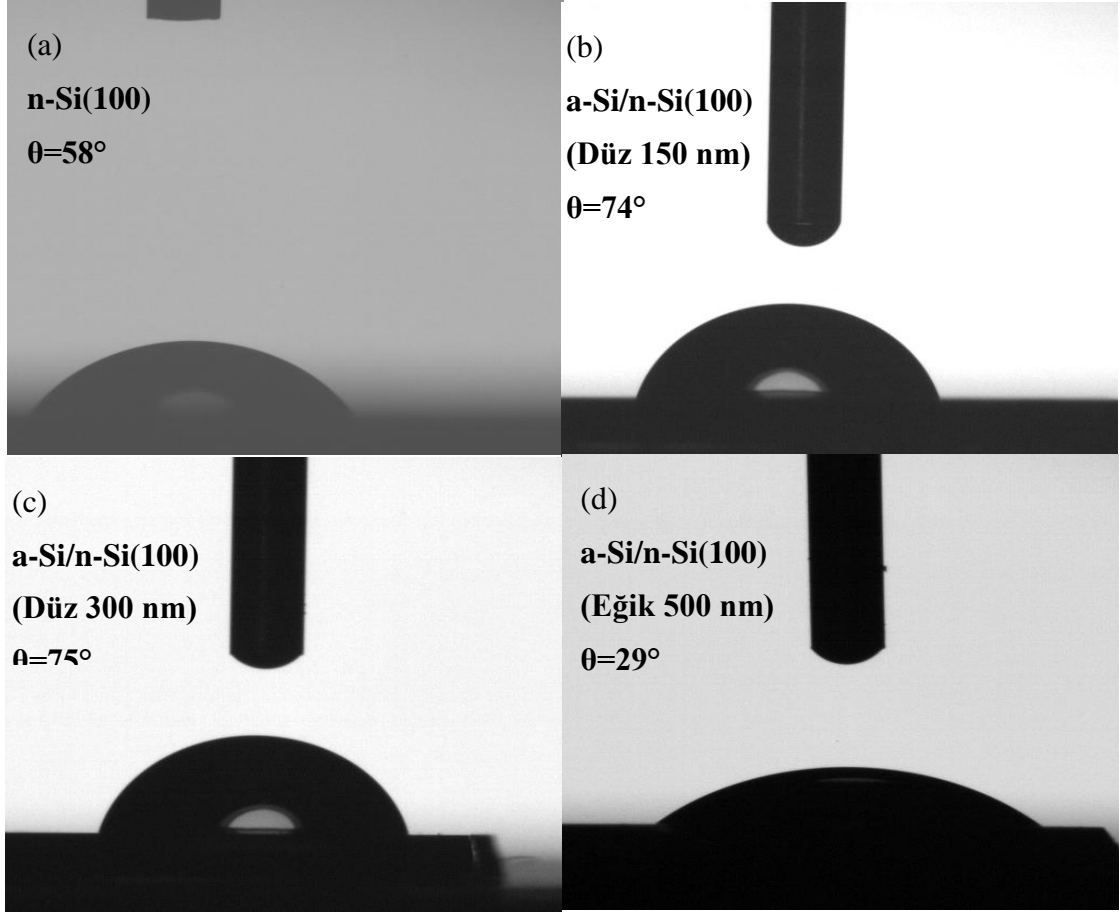
incelendiğinde kimyasal sprey püskürtme tekniğiyle hazırlanacak olan organik yarıiletken filmler için en uygun altlık malzemesi eğik a-Si filmlerdir.



Şekil 4.25: ITO cam altlık ve ITO üzerine büyütülen a-Si ince filmlerin temas açısı fotoğrafları ve açı değerleri.



Şekil 4.26: p-Si(111) altlık üzerine büyütülen a-Si ince filmlerin temas açısı fotoğrafları ve açı değerleri.

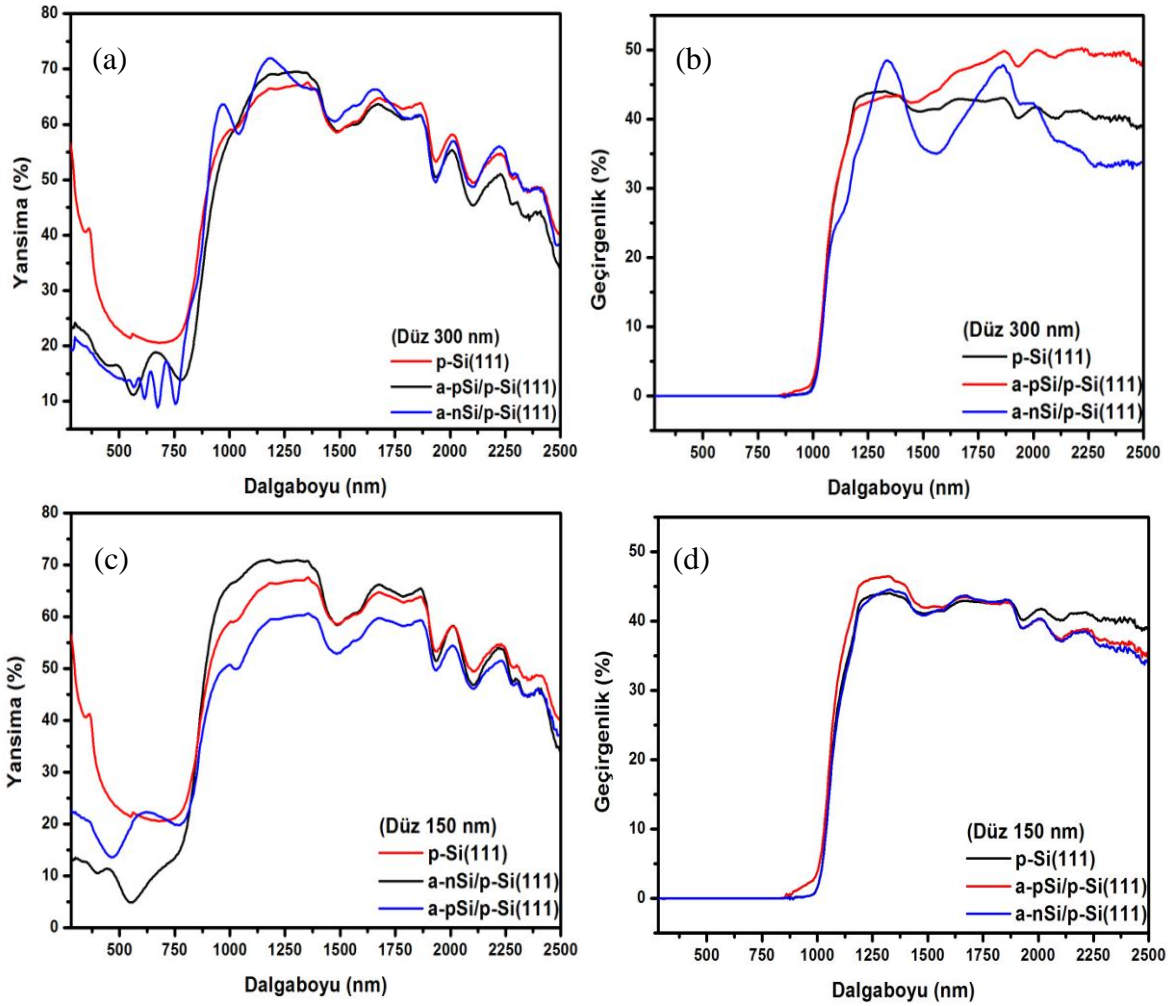


Şekil 4.27: n-Si(100) altlık üzerine büyütülen a-Si ince filmlerin temas açısı fotoğrafları ve açı değerleri.

#### 4.5. a-Si İnce Filmlerin Optik Özellikleri

Bu tez kapsamında hazırlanması planlanan organik yarıiletken tabanlı hibrit-heteroeklemlerin fotovoltaiik özellikleri ve verim performansları ışığın eklem bölgesindeki etkinliği ile direkt bağlantılıdır. Güneş pilleri ve fotosensörler gibi optoelektronik aygıtların aydınlatma yönleri çoğunlukla çift taraflı incelenir ve ışık veriminin en yüksek olduğu eklem tarafı tespit edilir. Bu nedenle ışığın eklem bölgesine ulaşması önemlidir ve bunun içinde hibrit heteroeklemin inorganik kısmı olan altlık tarafının optik özelliklerinin belirlenmesi önemlidir. Bu amaçla ilk olarak c-Si ve ITO altlık malzemelerinin geçirgenlik ve yansımaya özellikleri incelenmiştir. Daha sonrasında ise n-Si(100), p-Si(111) ve ITO cam altlıklar üzerine çeşitli kalınlıklarda hazırlanan düz ve eğik yapıdaki a-Si ince filmlerin optik özelliklerinin tayini için geçirgenlik ve yansımaya spektrumları ölçülmüştür.

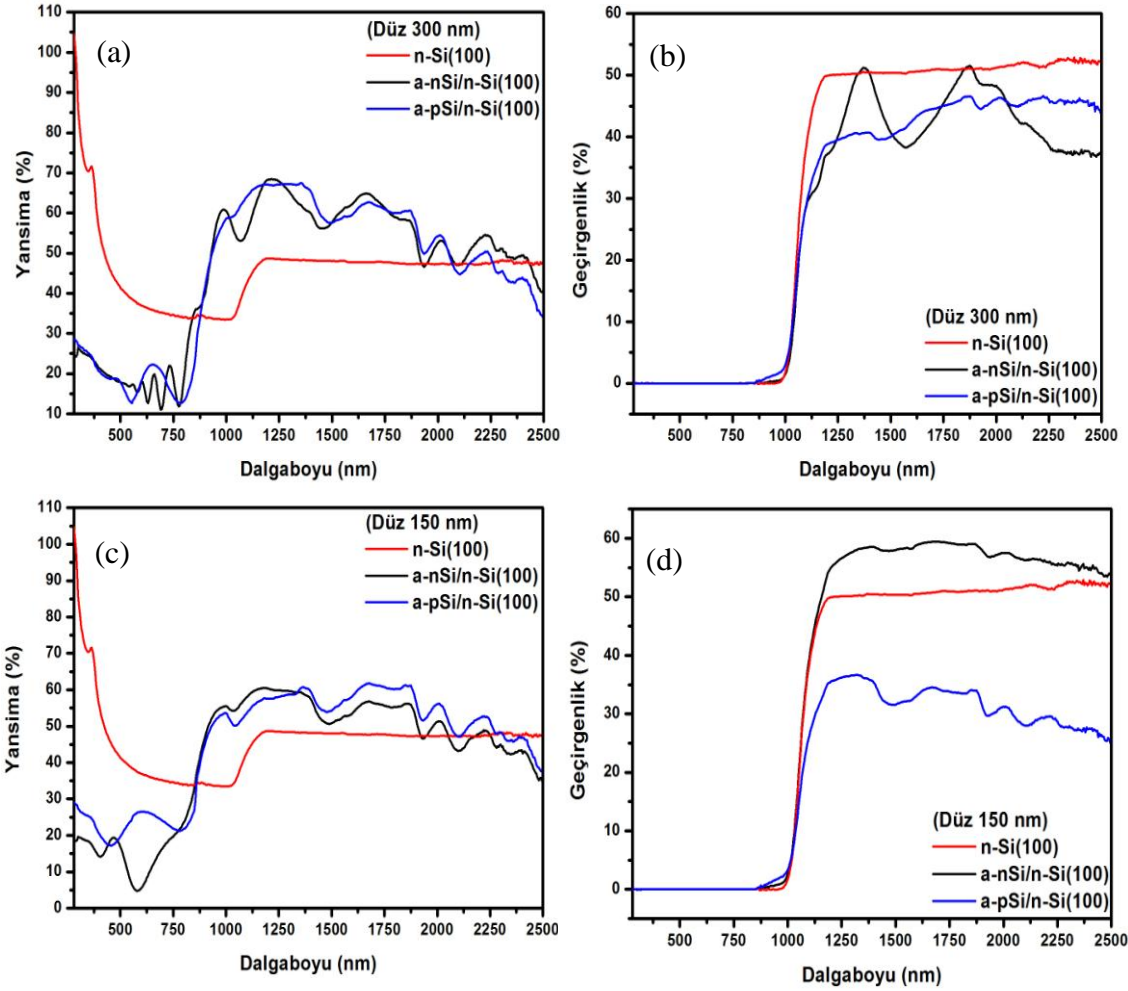
Şekil 4.28.(a) ve (b)' de p-Si(111) altlık üzerine 300 nm kalınlıkta; (c) ve (d)' de ise 150 nm kalınlıkta büyütülen a-pSi ve a-nSi ince filmlerin yansıma ve geçirgenlik spektrumları görülmektedir. Yansıma spektrumunda p-Si(111) altlık baz alınarak incelendiğinde ultraviyole bölgede c-Si ile a-Si ince film arasında %30 fark var iken, görünür bölgede bu fark %5 değerine kadar düşmekte ve yakın kızılötesi bölgede ise -Si ile benzer özellik göstermektedir. Yakın kızılötesi bölgede a-Si gelen ışığın ortalama %60'a yakını yansıtmaktadır. Yansıma spektrumlarında a-nSi ince filmin yakın kızılötesi bölgedeki yansıma özelliği a-pSi'a göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Geçirgenlik spektrumları incelendiğinde ultraviyole ve görünür bölgede ışık geçirgenliği yok iken yakın kızılötesi bölgede bu değer %50'lere kadar çıkmaktadır. 150 nm kalınlıktaki ince filmlerin geçirgenlik özellikleri birbirine benzerlik gösterirken, 300 nm kalınlıktaki a-Si ince filmlerde yakın kızılötesi bölgede a-pSi ince filmin geçirgenlik özelliği a-nSi'a göre daha yüksektir. Si yarıiletkeninin literatürde bilinen optik yasak enerji band değeri yaklaşık  $\square 1,2$  eV civarındadır, bu değer referans alındığında silisyum yarıiletkeninin optik band kuyusunun 1030 nm dalga boyu bölgesinde olması gerektiği açıktır. Tüm c-Si ve a-Si altlık ve filmlerin geçirgenlik spektrumlar incelendiğinde 1000 nm dalga boyu kuyusunda ışık geçirgenliğinin keskin bir şekilde düştüğü görülmektedir. Bu durum, silisyum yarıiletkeninin üstüne düşen ışığın ultraviyole ve görünür bölgedeki kısmı Si yarıiletkenin yapısı içerisinde örgüdeki atom ve moleküllerin titreşim enerjileri ve elektronların band geçişlerinde tamamıyla kullanıldığı ve bu enerjideki fotonların bütün enerjilerini yapı içerisinde çeşitli yollarla kaybettiğini açıkça göstermektedir. Gelen ışığın kızıl ötesi bölgesindeki kısmında yer alan enerjili fotonlar ise Si yarıiletkenin yapısı içerisinde enerjisini tamamen yitirmediği ve bir kısmının hiç yapıyla etkileşmediğini geçirgenlik spektrumları incelendiğinde söylemek mümkündür. Kızıl ötesi bölgedeki ışık fotonları düşük enerjili olduğundan Si yarıiletkeni içerisinde elektronların band geçişlerinde etkin değildir ve genelde bu fotonlar örgü içerisinde geçişleri sırasında atomlarla ve moleküllerle çarpışmaları sonucu enerjilerini tamamen veya bir kısmını kaybederler.



Şekil 4.28: p-Si(111) altlık üzerine büyütülen (a)Düz-300 nm, (b)Düz-150 nm kalınlıktaki a-pSi ve a-nSi ince filmlerin yansıtma ve geçirgenlik spektrumları.

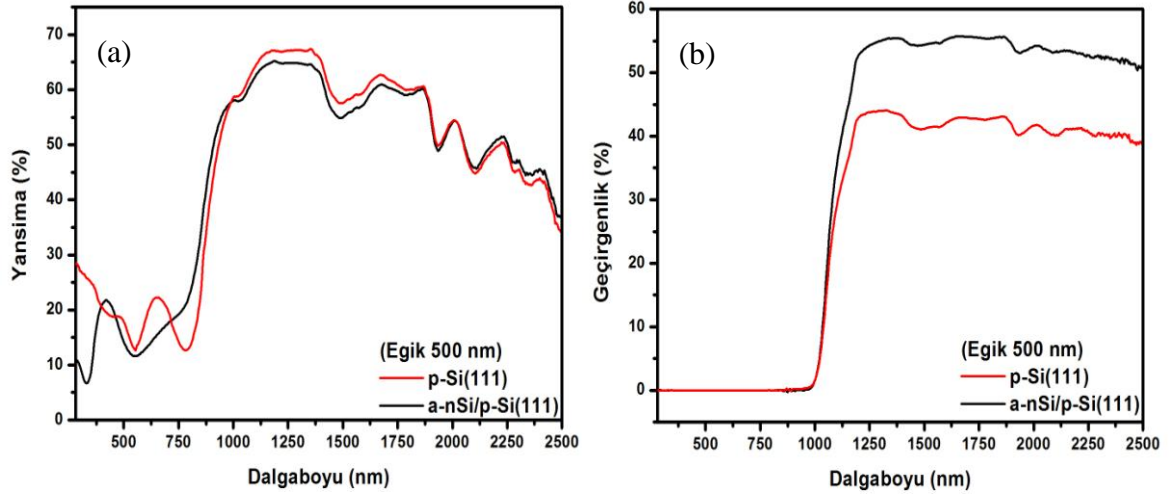
Şekil 4.29.(a) ve (b)' de n-Si(100) altlık üzerine 300 nm kalınlıkta; (c) ve (d)' de ise 150 nm kalınlıkta büyütülen a-pSi ve a-nSi ince filmlerin yansıtma ve geçirgenlik spektrumları görülmektedir. Yansıtma spektrumlarında ultraviyole bölge ve görünür bölgelerdeki c-Si ve a-Si ince film arasındaki fark açıkça görülmektedir. a-Si üzerine gelen ışığın ultraviyole bölgede %25'ini, görünür bölgede ise %15'ini geri yansıtmaktadır. Bu durum c-Si ile a-Si arasındaki farkı açıkça göstermektedir. Amorf yapı içerisindeki boşluklu yapı sayesinde film üzerine düşürülen ışık daha az geri yansıtılmakta ve bu şekilde filmin içerisine daha fazla miktarda ışık girebilmektedir. Yakın kızılötesi bölgede ise a-Si ince filmin yansıtma değerleri bölgenin başlangıcında c-Si'a göre daha yüksek iken dalga boyu arttıkça düşmektedir ve gelen ışığın ortalama %50'ye yakını yansıtmaktadır. Geçirgenlik spektrumları incelendiğinde ise ultraviyole bölge ve görünür bölgede ışık geçirgenliği yok iken yakın kızılötesi bölgede bu değer %50'lere kadar çıkmaktadır. 300 nm kalınlıktaki ince filmlerin geçirgenlik özellikleri birbirine benzerlik gösterirken, 150 nm kalınlıktaki a-Si ince filmlerde yakın kızılötesi

bölgede a-nSi ince filmin geçirgenlik değeri % 55 civarlarında iken a-pSi ince filmin geçirgenlik değeri ise %30 civarındadır.



Şekil 4.29: n-Si(100) altlık üzerine büyütülen (a)Düz-300 nm, (b)Düz-150 nm kalınlıktaki a-pSi ve a-nSi ince filmlerin yansıtma ve geçirgenlik spektrumları.

Şekil 4.30.(a) ve (b)' de p-Si(111) altlık üzerine 500 nm kalınlıkta eğik olarak büyütülen a-nSi ince filmlerin yansıtma ve geçirgenlik spektrumları görülmektedir. Düz ince film göre eğik yapıdaki ince filmde bulunan boşluklu yapı daha fazladır. Eğik yapı içerisindeki kolonlar arası düzenli boşluklardan dolayı ince filmin gelen ışığın yansıtma yüzdesi c-Si a göre görünür bölgede biraz daha düşüktür ancak bu durum yakın kızılötesi bölgede değişmekte ve c-Si ile eğik yapıdaki ince film benzer davranışlar sergilemektedir. Geçirgenlik spektrumunu incelediğimizde eğik yapıdaki ince filmin geçirgenlik özelliği c-Si yapısına göre yaklaşık % 10 civarında daha yüksektir.

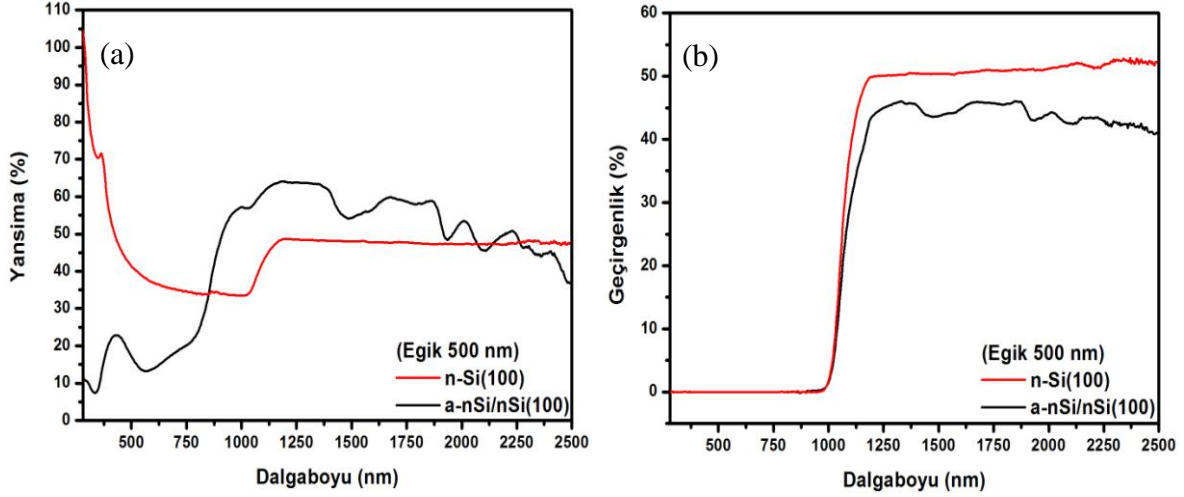


Şekil 4.30: p-Si(111) altlık üzerine büyütülen 500 nm kalınlıktaki eğik a-nSi ince filmin yansıtma ve geçirgenlik spektrumları.

n-Si(100) altlık üzerine büyütülen eğik a-Si ince filmin Şekil 4.31.(a)'da verilen yansıtma spektrumuna baktığımızda görünür bölgedeki farkı daha net olarak inceleyebilmekteyiz. Görünür bölgede eğik a-Si ince film gelen ışığın ortalama %20'sini geri yansıtırken c-Si bu değer %50 civarındadır. Bu durumu eğik yapıdaki a-Si ince filmin boşluklu kolonsal yapısının bir sonucu olarak yorumlayabiliriz. Şekil 4.31.(b)'de verilen geçirgenlik spektrumu incelediğimizde diğer yapılara benzer durum burada da sergilenmektedir, ancak yakın kızılötesi bölgesinin sonlarına doğru eğik a-Si ince filmin geçirgenlik davranışı n-Si(100) altlığa göre daha düşük değerdedir.

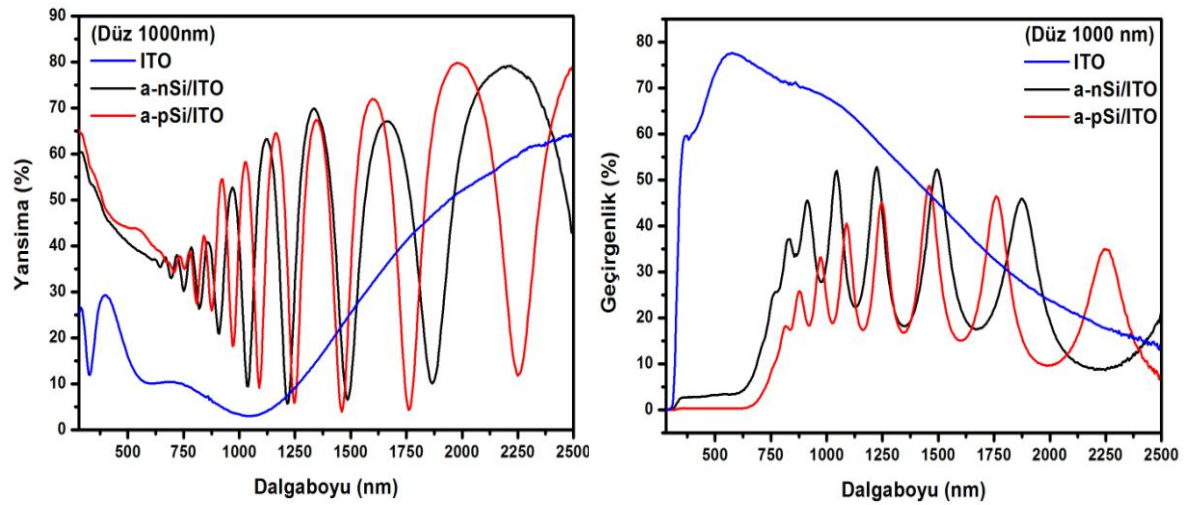
Bu tez kapsamında organik p-CuPc yarıiletkeni kullanılarak yapılması düşünülen hibrit-heteroeklemlerin fotovoltaik performansları açısından olaya bakıldığında, bu eklemelerin birleşme bölgesi olan kontak bölgelerinde meydana getirilen elektron-boşluk çiftlerinin elektrik alan yardımı ile ayırarak iki eklem arasında ortaya çıkarılan potansiyel farkı kullanmak hedeflinir. Heteroeklemin diğer bölgelerinde oluşturulan elektron-boşluk çiftlerinin rekombinasyon (yeniden birleşme) mekanizmalarının gerçekleşme ihtimallerinin çok hızlı olmasından dolayı fotovoltaik performans açısından çok etkin değilken asıl heteroeklemin performansı sağlayan kısım kontak yani birleşme bölgesidir. Dolayısıyla kontak bölgesine ışığın ulaşması ve burada elektron-boşluk oluşumu için kullanılması için altlık ve film üzerine gelen ışığın fazla yansıtma yapmadan yapı içerisine girmesi önemlidir. Sonuç olarak tüm amorf silisyum filmlerin yansıtma spektrumları incelediğinde özellikle gelen ışığın ultraviyole ve görünür bölgedeki kısmını kristal silisyuma göre daha az yansıttığı açıkça görülmektedir. Bu bölgedeki fotonlar daha enerjili olması ve daha fazlasının yapı içerisine girmesi istenildiği gibi kontak bölgesine daha fazla ışığın ulaşabileceği ve daha fazla elektron-boşluk çiftinin

oluşturulabileceği anlamına gelmektedir. Işık ince film ve altlık içerisine ne kadar az yansımaya yaparak girerse eklem içerisinde jenerasyon (elektron-boşluk oluşumu) ihtimali artar ve bu durumda bir hereroeklemin fotovoltaiik performansı açısından önemlidir.



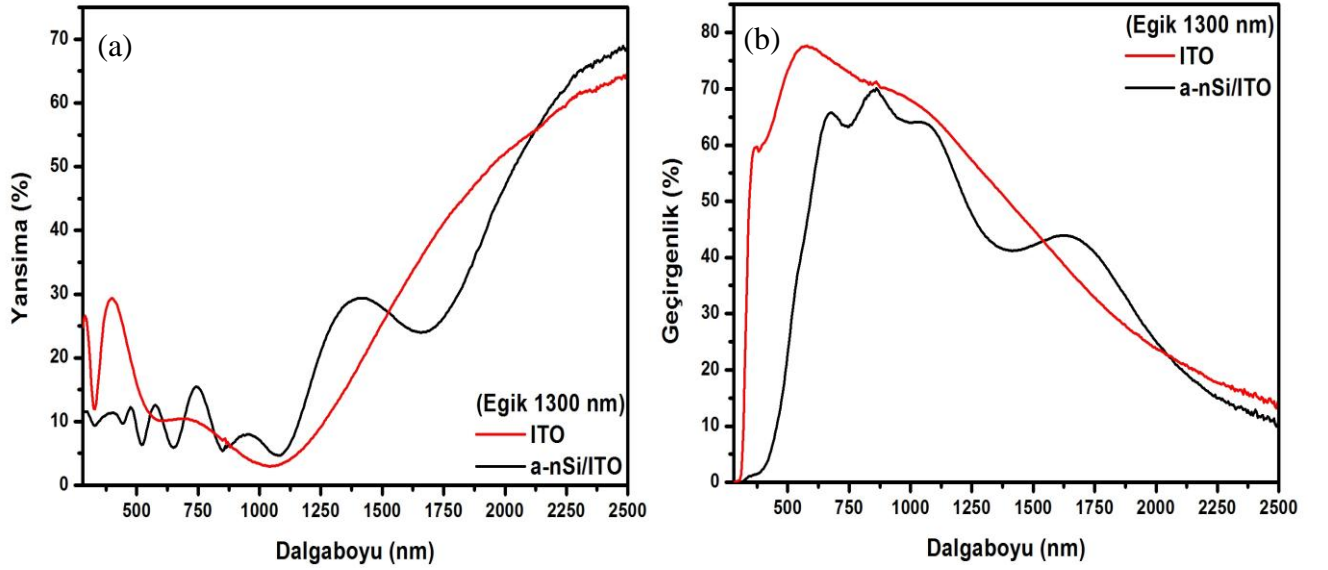
Şekil 4.31: n-Si(100) altlık üzerine büyütülen 500 nm kalınlıktaki eğik a-nSi ince filmin yansımaya ve geçirgenlik spektrumları.

ITO cam altlık üzerine büyütülen 1000 nm kalınlıktaki a-Si ince filmlerin yansımaya ve geçirgenlik spektrumları Şekil 4.32’de verilmiştir. Ultraviyole bölgede ve görünür bölgede yansımaya ITO cama göre daha yüksek değerde iken yakın kızılötesi bölgeye geçildiğinde spektrumun salınımlar yaptığı görülmektedir. ITO cam üzerindeki a-Si ince filmin geçirgenlik özelliği ITO camdan daha düşük olup yakın kızılötesi bölgede görülen salınımlar geçirgenlik spektrumunda da görülmektedir.



Şekil 4.32: ITO cam altlık üzerine büyütülen 1000 nm kalınlıktaki düz a-nSi ince filmin yansımaya ve geçirgenlik spektrumları.

ITO cam altlık üzerine 1300 nm kalınlıkta eğik olarak büyütülen a-Si ince film, düz yapıdaki ince filmden farklı bir davranış sergilemiştir. Şekil 4.33' te verilen yansıtma ve geçirgenlik spektrumları incelendiğinde eğik film ITO cam altlığına benzer karakteristiğe sahiptir. Bu da eğik yapıdaki ince filmin düz yapıdaki ince filme göre ışığı daha fazla geçirdiğini göstermektedir. Ultraviyole bölgede ve görünür bölgede geçirgenliği yüksek olan filmin tam ters olarak aynı bölgelerde yansıtma davranışı düşük değerlerdedir. Yakın kızılötesi bölgeye geçtikten sonra dalgaboyunun artması ile yansıtma özelliği artarken filmin geçirgenliği azalmaktadır.



Şekil 4.33: ITO cam altlık üzerine büyütülen 1300 nm kalınlıktaki eğik a-nSi ince filmin yansıtma ve geçirgenlik spektrumları.

#### 4.6. Organik Yarıiletken CuPc İnce Filmlerin Yapısal ve Yüzeysel Özellikleri

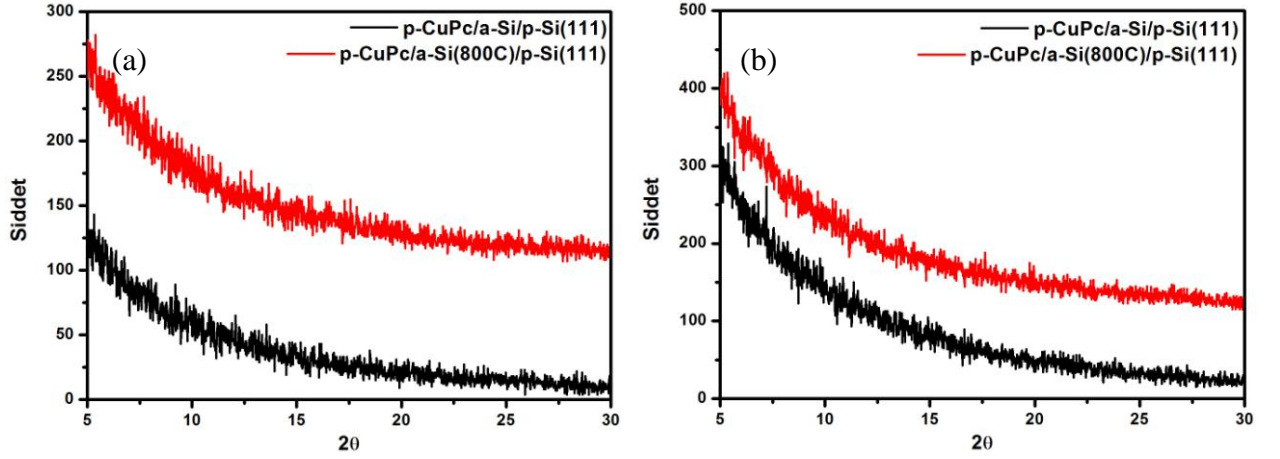
Bu tez çalışmasının son kısmında farklı kalınlıklarda hazırlanan düz ve eğik a-Si altlıklar üzerine p-CuPc organik yarıiletken filmi kimyasal sprey püskürtme yöntemi kullanılarak büyütüldü. hazırlanan p-CuPc filmlerin yapısal ve yüzey özellikleri incelendi ve bu filmlerden elde edilen p-CuPc/a-Si/c-Si hibrid heteroeklemlerin elektriksel karakterizasyonu yapıldı. Aşağıdaki kısımda bu analizlerin detaylı sonuçları yer almaktadır.

##### 4.6.1. Organik Yarıiletken CuPc Filmlerin XRD Analiz Sonuçları

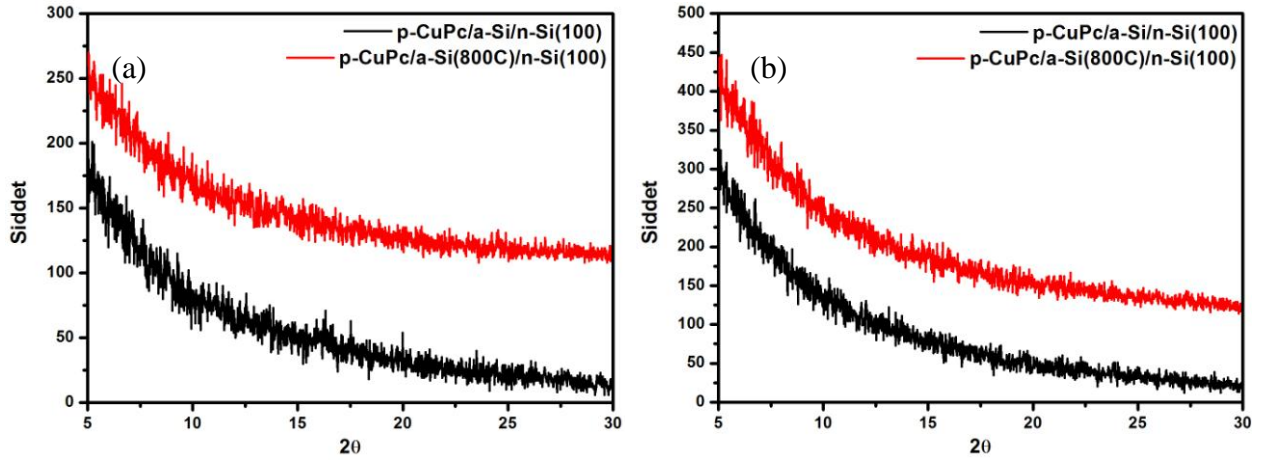
Kimyasal sprey püskürtme yöntemi ile a-Si(Düz 300 nm)/p-Si(111), a-Si(Düz 150 nm)/p-Si(111), a-Si(Düz 300 nm)/n-Si(100), a-Si(Düz 150 nm)/p-Si(100), a-Si(Eğik 500 nm)/p-Si(111), a-Si(Eğik 500 nm)/n-Si(100) altlıkların üzerine büyütülen p-CuPc ince filmlerin yüzeyinden alınan XRD analizleri sırası ile aşağıda verilmiştir. Organik yarıiletken p-CuPc



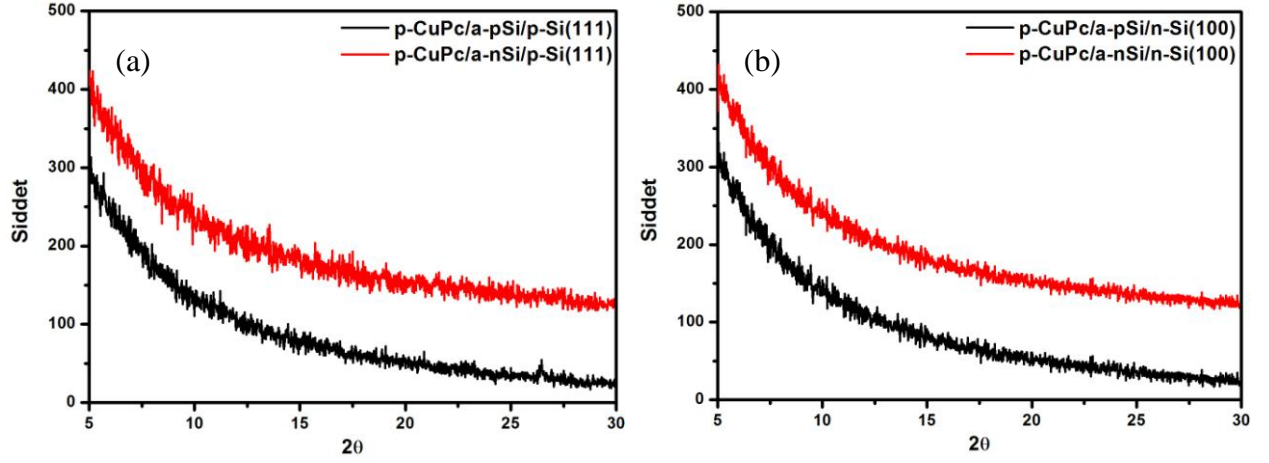
ince filmlerin  $2\theta$  difraksiyon açısı aralığı  $5^\circ$ - $30^\circ$  olarak incelenmiştir. literatürde yapılan incelemelerde p-CuPc  $6.9^\circ$  de  $\alpha$ -form kristal yapısının (100) piki, en karakteristik pikidir ve bu yarıiletkenin difraksiyon pikleri bu aralıkta incelenmiştir. Yapılan XRD ölçümleri sonucu elde edilen grafikler incelendiğinde görüldüğü üzere kimyasal spreyleme tekniği ile büyütülen p-CuPc ince filmler amorf yapıdadır.



Şekil 4.34: (a)a-Si(Düz 300 nm)/p-Si(111) (b)a-Si(Düz 150 nm)/p-Si(111) eklemlerinin üzerine büyütülen p-CuPc ince filmin XRD analizi.

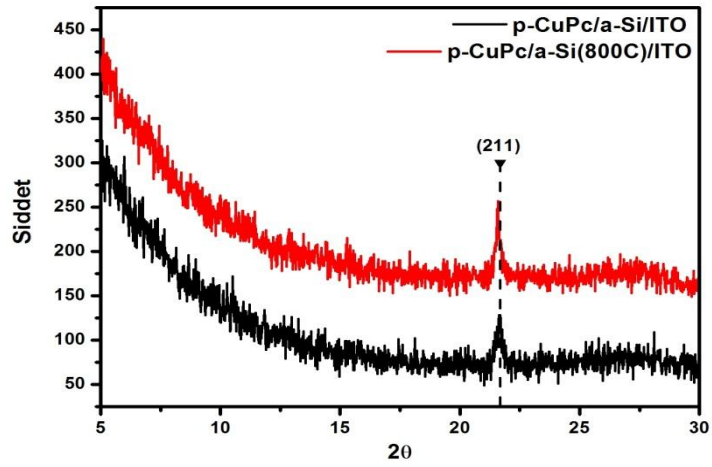


Şekil 4.35: (a)a-Si(Düz 300 nm)/n-Si(100) (b)a-Si(Düz 150 nm)/n-Si(100) eklemlerinin üzerine büyütülen p-CuPc ince filmin XRD analizi.

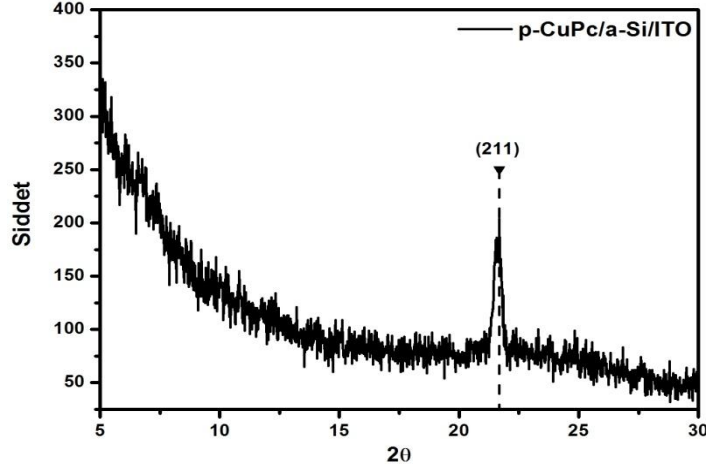


Şekil 4.36: (a)a-Si(Eğik 500 nm)/p-Si(111) (b)a-Si(Eğik 500 nm)/n-Si(100) eklemlerinin üzerine büyütülen p-CuPc ince filmin XRD analizi.

Bununla birlikte, düz a-Si/ITO, a-Si(800°C)/ITO ve eğik a-Si/ITO heteroeklemleri üzerine kimyasal spreylendirme yöntemi ile büyütülen p-CuPc ince filmlerine ait XRD analizi Şekil 4.37 ve Şekil 4.38’de verilmiştir. 22° civarında görülen pik ITO altlığına ait olup (211) yönelimine sahip olan piktir. Bu altlıklar üzerine büyütülen p-CuPc ince filmlerde aynı şekilde amorf yapıya sahiptir.



Şekil 4.37: Düz a-Si/ITO ekleminin üzerine büyütülen p-CuPc ince filmin XRD analizi.

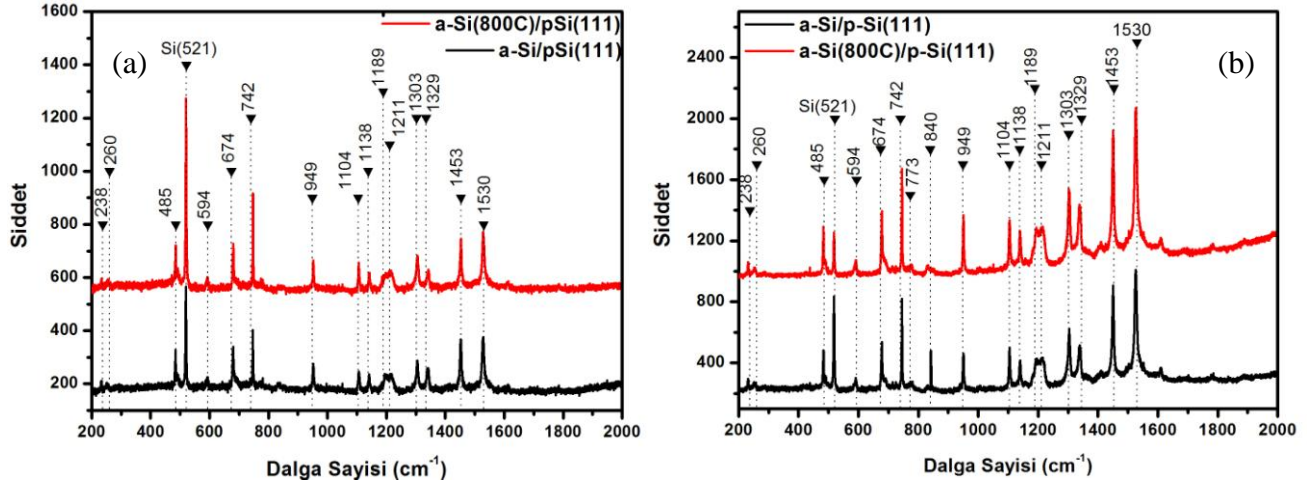


Şekil 4.38: Eğik a-Si/ITO ekleminin üzerine büyütülen p-CuPc ince filmin XRD analizi.

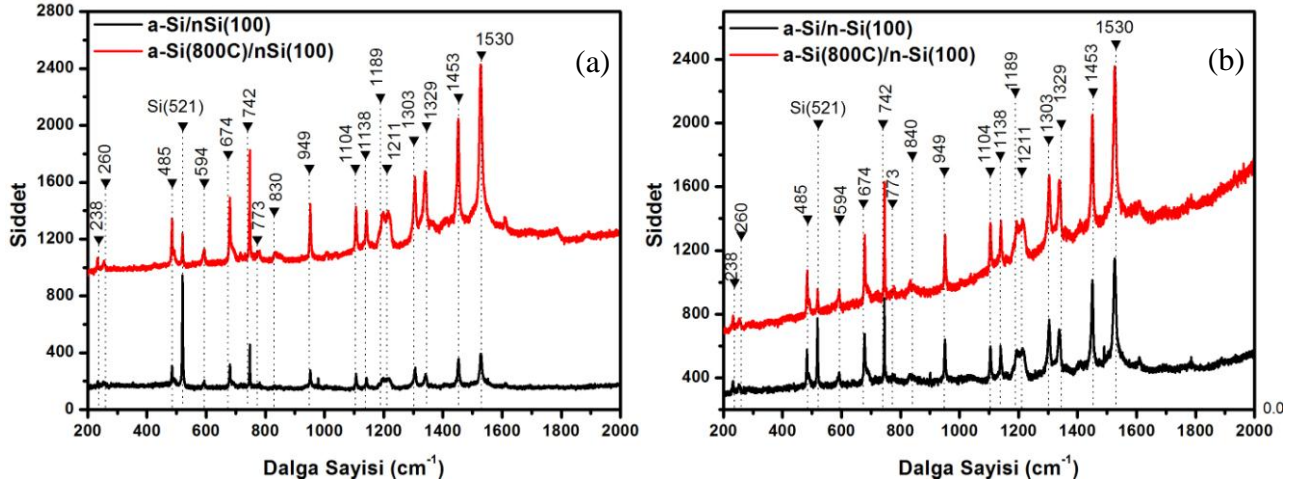
#### 4.6.2. Organik Yarıiletken CuPc Filmlerin Raman Spektrumu Sonuçları

Kimyasal sprey püskürtme yöntemi ile hazırlanan organik yarıiletken p-CuPc ince filmlerin Raman spektrumları incelenmiştir ve bu filmlere ait spektrumlar aşağıda verilmiştir. p-CuPc ince filmlerin Raman spektrumları incelendiğinde her birinde 238, 260, 485, 594, 674, 742, 773,830, 949, 1104, 1138, 1189, 1211,1303, 1329,1453 ve 1530  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayılarına karşılık gelen 17 adet pik belirlenmiştir ve bunlar CuPc için 200-2000  $\text{cm}^{-1}$  aralığında karakteristik piklerdir. Raman analizi sonuçları elde edilen filmlerin p-CuPc organik yarıiletkenine ait olduğunu net bir şekilde göstermiştir. XRD ve Raman sonuçlarından anlaşıldığı üzere bu hazırlanan filmler p-CuPc' nin yapısal ve bağ karakteristiğini tamamen taşıırken amorf yapıda büyümüşlerdir.

Düz a-Si/Si eklemler oluşturulduktan sonra eklemlerin bir kısmı 800 °C'de ısıl işleme tabii tutulmuştur. Bu şekilde aynı altlıktan 2 adet elde edilmiş bunların her birinin üzerine p-CuPc ince film büyütülmüştür. Şekil 4.39' da verilen düz a-Si/p-Si(111) ve Şekil 4.40' ta verilen a-Si/n-Si(100) altlıklar üzerine büyütülen p-CuPc filmin ısıl işlem uygulanmış altlıklarda daha şiddetli pikler verdiği belirlenmiştir.

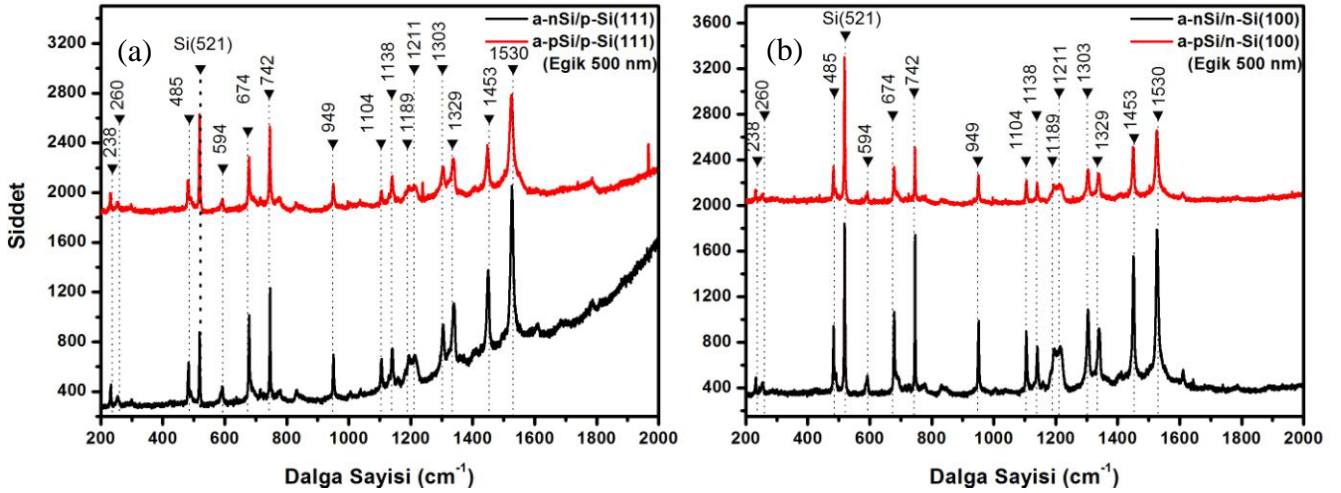


Şekil 4.39: (a)a-Si(Düz 300 nm)/p-Si(111) (b)a-Si(Düz 150 nm)/p-Si(111) eklemlerinin üzerine büyütülen p-CuPc ince filmin Raman spektrumu.



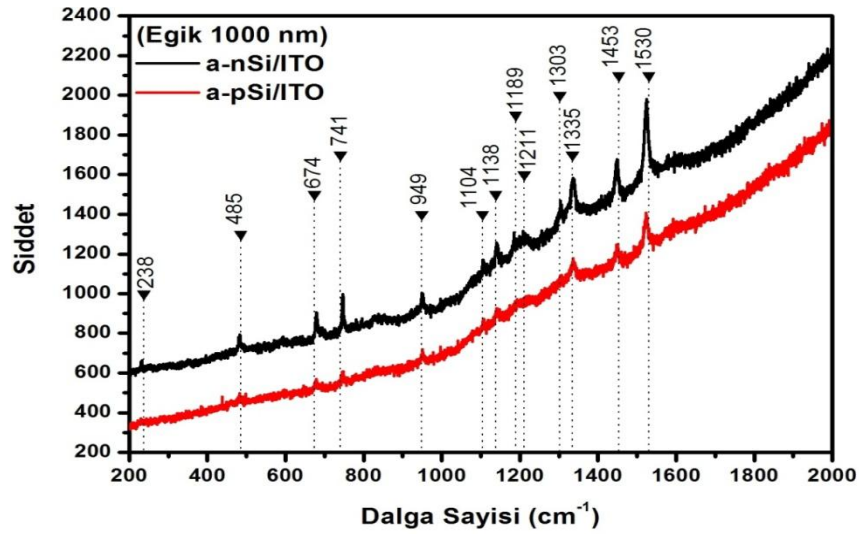
Şekil 4.40: (a)a-Si(Düz 300 nm)/n-Si(100) (b)a-Si(Düz 150 nm)/n-Si(100) eklemlerinin üzerine büyütülen p-CuPc ince filmin raman spektrumu.

Şekil 4.41’de eğik a-Si/Si eklemler üzerine büyütülen p-CuPc ince filmlerde ise 238, 260, 485, 594, 674, 742, 949, 1104, 1138, 1189, 1211, 1303, 1329, 1453 ve 1530  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayılarına karşılık gelen 15 adet pik belirlenmiştir.



Şekil 4.41: (a)a-Si(Eğik 500 nm)/p-Si(111) (b)a-Si(Eğik 500 nm)/n-Si(100) eklemlerinin üzerine büyütülen p-CuPc ince filmin raman spektrumu.

Şekil 4.42’de eğik a-Si/ITO cam eklem üzerine büyütülen p-CuPc ince film için ise 238, 485, 674, 741, 949, 1104, 1138, 1189, 1211, 1303, 1335, 1453 ve 1530  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayılarına karşılık gelen 13 adet pik belirlenmiştir. Burada spektrumun dalga sayısının artması ile şiddetin yükselmesi ITO cam altlıktan kaynaklanmaktadır.

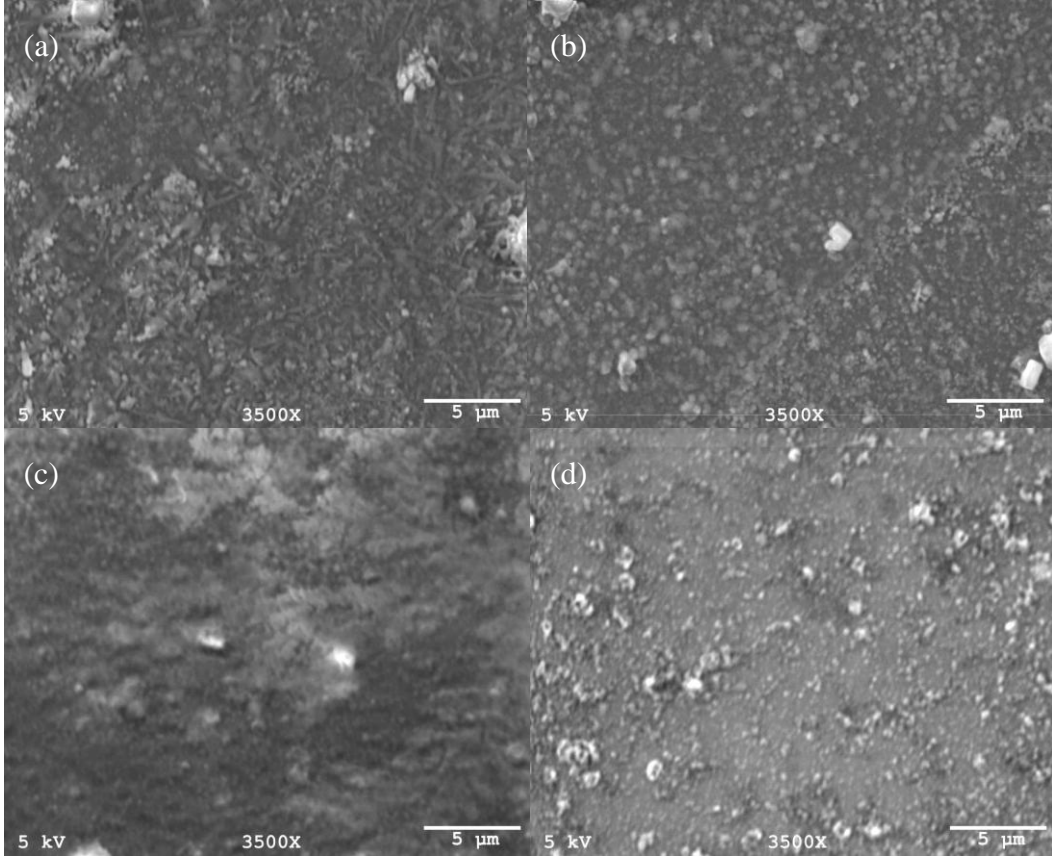


Şekil 4.42: a-nSi/ITO ve a-pSi/ITO eklemlerinin üzerine büyütülen p-CuPc ince filmin Raman spektrumu.

#### 4.6.3. Organik Yarıiletken CuPc Filmlerin Yüzey Morfolojileri

p-CuPc ince filmlerin yüzey morfolojilerini belirlemek amacı ile 3500x büyütmede SEM görüntüleri alınmıştır. SEM görüntülerinde p-CuPc ince filmlerin yüzey morfolojilerinin farklı yapılarda olduğu gözlenmiş ve altlık olarak kullanılan a-Si ince filmin genel durumundan etkilenerek farklı şekillerde büyümelere sahip oldu gözlenmiştir.

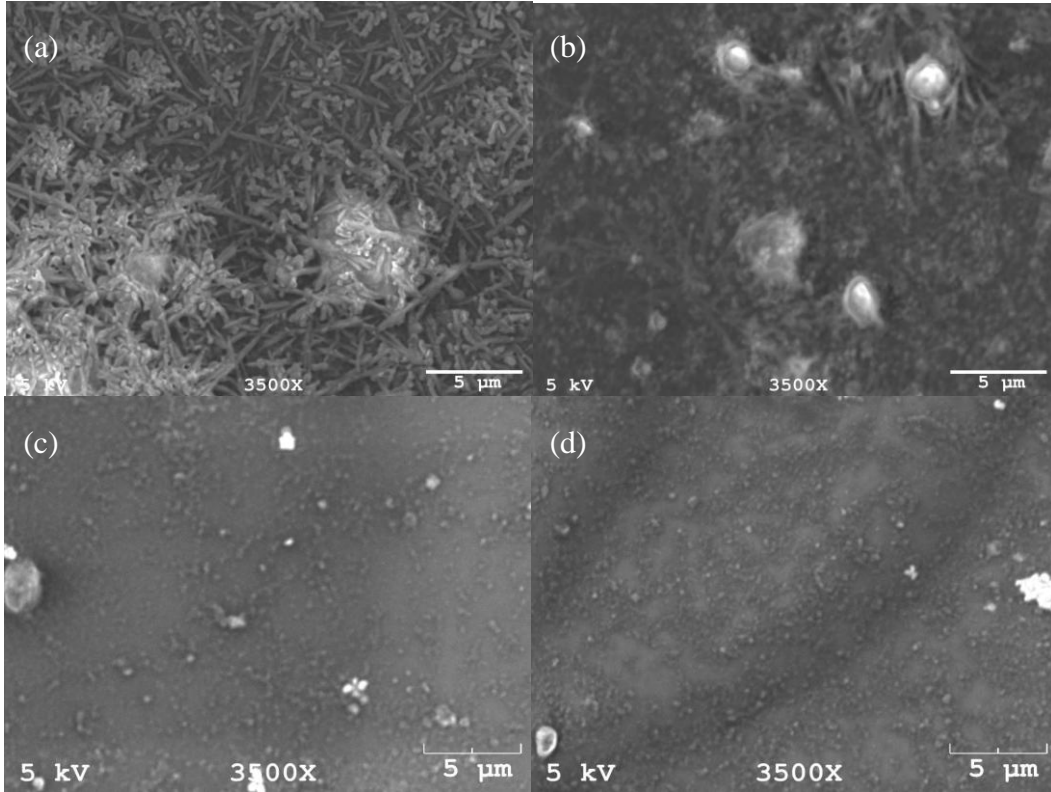
150 nm ve 300 nm kalınlıktaki a-Si büyütülerek hazırlanan ve Şekil 4.43.(a) ve (b)' de a-Si/p-Si(111) numuneler, (c) ve(d)'de ise 800 °C'de ısıl işlem uygulanmış a-Si/p-Si(111) numuneler üzerine büyütülen p-CuPc ince film üzerinden alınan yüzey fotoğrafları görülmektedir. 150 nm kalınlıktaki a-Si ince film üzerine büyütülen p-CuPc ince filmin yüzeyinde yaklaşık 1µm uzunluğunda mikroyapıların olduğu belirlenmiştir. Bu yapı yüzeyin hemen hemen her yerinde kendini göstermektedir. (b)'de aynı kalınlıkta ısıl işlem görmüş olan numune üzerine büyütülen p-CuPc ince filmin yüzeyinde ise farklı büyüklüklere sahip adacıklar şeklinde birikmeler olduğu gözlenmiştir. (c)'de 300 nm kalınlıktaki a-Si ince film üzerine büyütülen p-CuPc ince filmi yaklaşık 5µm büyüklükte yığınlar halinde toplandığı görülmüştür. (d)' de ise ısıl işlem görmüş numune üzerinde bu büyük yapılar yerine yüzeye daha homojen şekilde dağılan farklı büyüklüklerde moleküller gözlenmektedir.



Şekil 4.43: Düz 150 nm kalınlıklı a-Si (a)a-Si/p-Si(111), (b)a-Si(800C)/p-Si(111) ve düz 300 nm kalınlıklı a-Si (c)a-Si/p-Si(111), (d)a-Si(800C)/p-Si(111) eklemleri üzerine büyütülmüş p-CuPc ince filmin yüzey görüntüleri.

Şekil 4.44'de ise 150 nm ve 300 nm kalınlıktaki a-Si büyütülerek hazırlanan ve (a) ve (b)' de a-Si/p-Si(111) numuneler, (c) ve(d)'de ise 800 °C'de ısıl işlem uygulanmış a-Si/p-Si(111) numuneler üzerine büyütülen p-CuPc ince film üzerinden alınan yüzey fotoğrafları

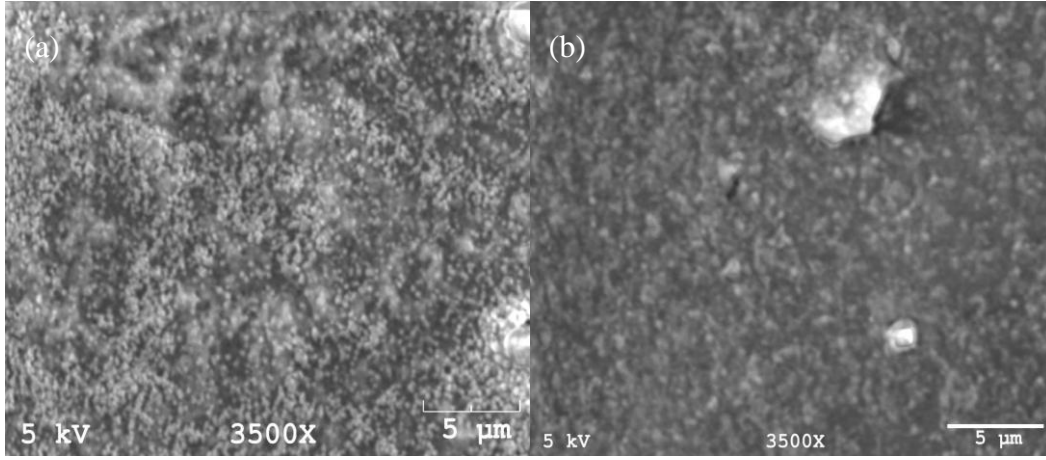
görülmektedir. 150 nm kalınlıktaki a-Si üzerine büyütülen p-CuPc ince filmin yüzeyin tamamında 1µm-5µm aralığında çeşitli boyutlarda rastgele yerleşmiş mikro çubuklar şeklinde olduğu görülmüştür. Bazı bölgelerde daha yoğun halde görülürken, bazı bölgelerde bu yoğunluk azalmıştır. (b)'de ısıl işlem görmüş a-Si üzerine büyütülen p-CuPc ince filmin morfolojisinde bu yapı bira azalmış olmakla birlikte halen gözlenmeye devam edilmiştir ve daha küçük partiküller şeklinde yerleşimler vardır. (c) ve (d)'de verilen 300 nm kalınlıktaki a-Si ince film üzerine büyütülen p-CuPc ince film morfolojileri benzer şekillerdedir, yüzeye homojen olarak dağılmış küçük parçacıklar görülmektedir. (d)'de gösterilen fotoğrafta ısıl işlem uygulanmış a-Si altlık kullanılan numunedir. Burada yapının daha düzgün, homojen ve daha sık yerleşimli olması a-Si ince filmin ısıl işlem görmesinden kaynaklatmadır.



Şekil 4.44: Düz 150 nm kalınlıklı a-Si (a)a-Si/n-Si(100), (b)a-Si(800C)/n-Si(100), ve düz 300 nm kalınlıklı a-Si (c)a-Si/n-Si(100), (b)a-Si(800C)/n-Si(100) eklemleri üzerine büyütülmüş p-CuPc ince filmin yüzey görüntüleri.

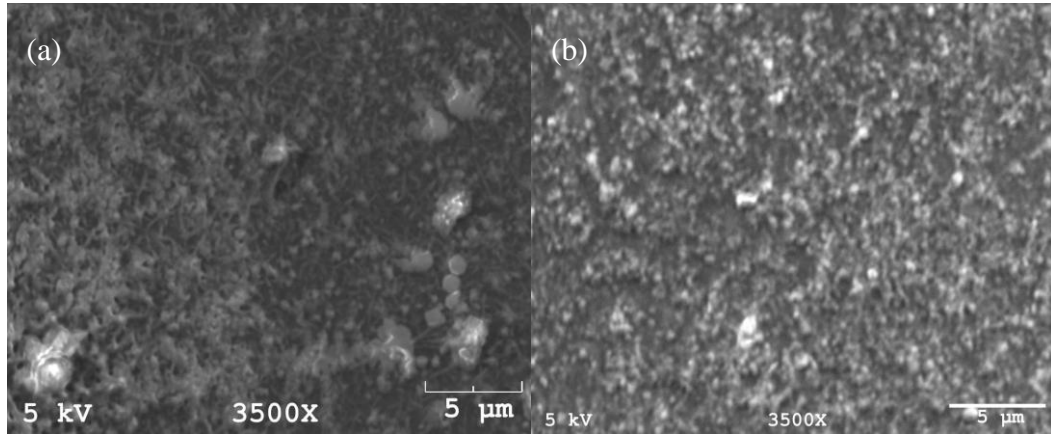
Şekil 4.45'de ise 500 nm kalınlıktaki eğik a-Si büyütülerek hazırlanan ve (a)a-nSi/p-Si(111) ve (b)a-pSi/p-Si(111) numuneleri üzerine büyütülen p-CuPc ince film üzerinden alınan yüzey fotoğrafları görülmektedir. a-nSi/p-Si(111) üzerinde büyütülen p-CuPc tüm yüzeyde nm boyuttaki partiküllerin homojen dağılımı ile oluşmuştur. a-pSi/p-Si(111) üzerinde büyütülen

p-CuPc ince film ise biraz daha büyük boyutta partikülleri vardır ve aynı homojenite burada da sergilenmektedir.



Şekil 4.45: Eğik 500 nm kalınlıklı a-Si (a)a-nSi/p-Si(111), (b)a-pSi/p-Si(111) eklemleri üzerine büyütülüş p-CuPc ince filmin yüzey görüntüleri.

Şekil 4.46’ da ise 500 nm kalınlıktaki eğik a-Si büyütülerek hazırlanan ve (a)a-nSi/n-Si(100) ve (b)a-pSi/n-Si(100) numuneleri üzerine büyütülen p-CuPc ince film üzerinden alınan yüzey fotoğrafları görülmektedir. p-CuPc/a-nSi/n-Si(100) numunesinde mikroçubuklar görülmektedir ancak yüzeyin tamamına homojen olarak dağılmamıştır ve yığınlar şeklinde yerleşmişlerdir. p-CuPc/a-pSi/n-Si(100) numunesinde ise adacıklı yapı görülmektedir. burdaba adacıklar daha sık aralıklarla ve bazı bölgelerde süreklilik devam ettirecek şekilde yerleşmiştir.



Şekil 4.46: Eğik 500 nm kalınlıklı a-Si (a)a-nSi/n-Si(100), (b)a-pSi/n-Si(100) eklemleri üzerine büyütülüş p-CuPc ince filmin yüzey görüntüleri.

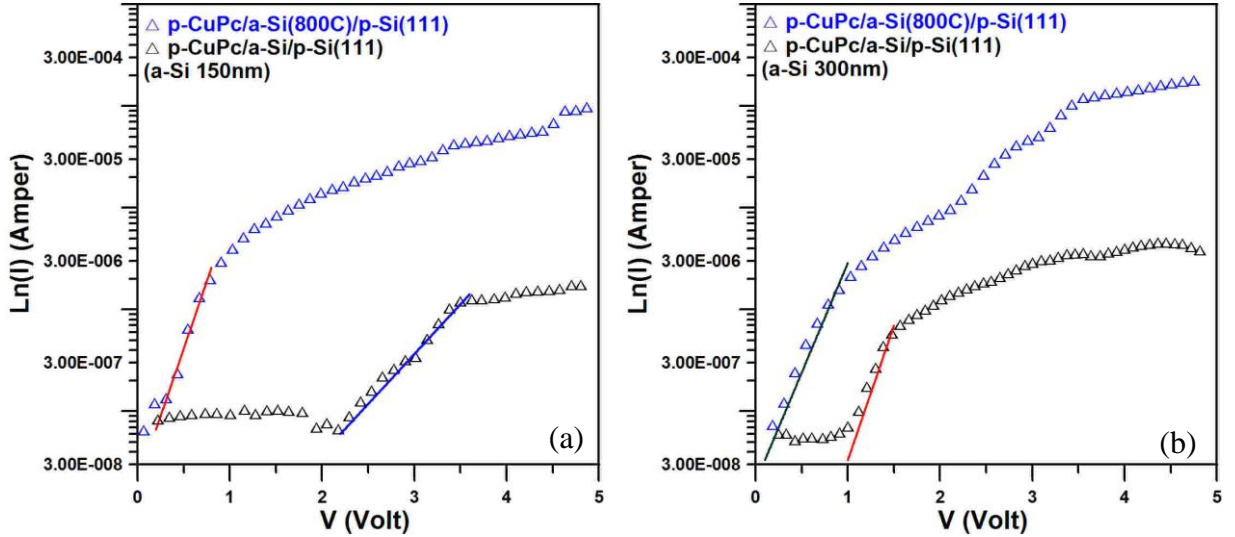


#### 4.7. Organik CuPc-İnorganik Düz a-Si Hibrid Heteroeklemlerin Elektriksel Özellikleri

p-CuPc/a-Si/Si heteroeklemlerinin diyot parametrelerinin, akım iletim mekanizmalarının, eklem dirençlerinin belirlenmesi için karanlık durumda ölçülen akım-gerilim değerlerini belirledik.

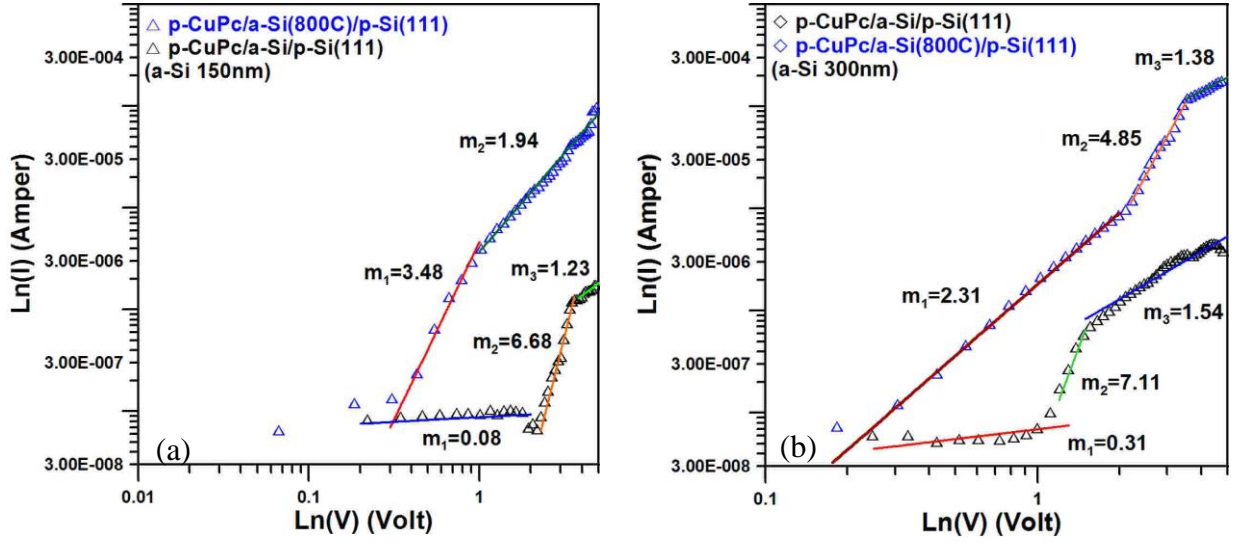
##### 4.7.1. p-CuPc/a-Si(Düz)/p-Si(111) Hibrid Heteroeklemlerin Akım-Gerilim Karakteristikleri

p-CuPc/a-Si(Düz)/p-Si(111) heteroekleminin diyot parametrelerinin belirlenmesi amacı ile öncelikle karanlık koşullarda ileri yönde besleme durumunda elde edilen ve yarı-logaritmik olarak çizilen ( $I_F - V_F$ ) akım-gerilim karakteristikleri verilmiştir. Heteroeklemin ileri yönde besleme durumundaki durumundan hesaplanan temel diyot parametrelerinden ideallik faktörü ve bariyer yüksekliği hesaplanmıştır ve Çizelge 4.5'te verilmiştir.



Şekil 4.47: p-CuPc/a-Si(300nm)/p-Si(111) ve p-CuPc/a-Si(150nm)/p-Si(111) heteroeklemlerinin yarı-logaritmik ( $I_F - V_F$ ) akım-gerilim karakteristikleri.

Karanlık koşullarda ileri besleme durumunda elde edilen ve tam-logaritmik olarak çizilen  $I_F - V_F$  grafiğinden heteroeklemlerin sahip olduğu akım mekanizmaları belirlenmiştir. Şekil 4.48' de verilen p-CuPc/a-Si(150nm)/p-Si(111) ve p-CuPc/a-Si(300nm)/p-Si(111) heteroeklemleri benzer akım mekanizmalarına sahiptir ve yüksek elektrik alan bölgesinde  $m > 2$  olarak hesaplandığından eklemelerin bu bölgesinde uzay yük limitli akım (SCLC) mekanizmasını etkin rol oynadığını göstermektedir.



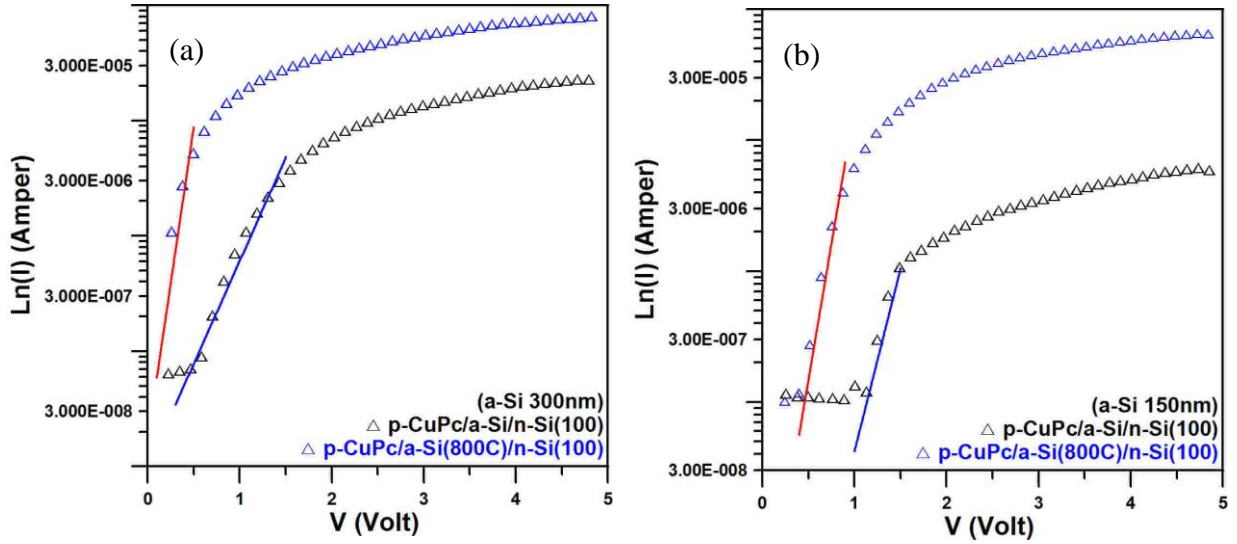
Şekil 4.48: p-CuPc/a-Si(300nm)/p-Si(111) ve p-CuPc/a-Si(150nm)/p-Si(111) heteroeklemlerinin tam-logaritmik ( $I_F - V_F$ ) akım-gerilim karakteristikleri.

Çizelge 4.5: Düz p-CuPc/a-Si(Düz)/p-Si(111) hibrid heteroeklemlerinin elektriksel parametreleri.

Numune	Bariyer yüksekliği ( $\Phi_B$ ) (eV)	İdealite faktörü ( $\eta$ )	Voc (mV)	Isc (nA)
p-CuPc/a-Si/p-Si(111)(a-Si 150 nm)	0.97	17.43	110	117
p-CuPc/a-Si/p-Si(111)(a-Si 150 nm, 800°C)	0.90	6.45	272	141
p-CuPc/a-Si/p-Si(111)(a-Si 300 nm)	1.04	6.47	101	149
p-CuPc/a-Si/p-Si(111)(a-Si 300 nm, 800°C)	0.89	7.92	201	208

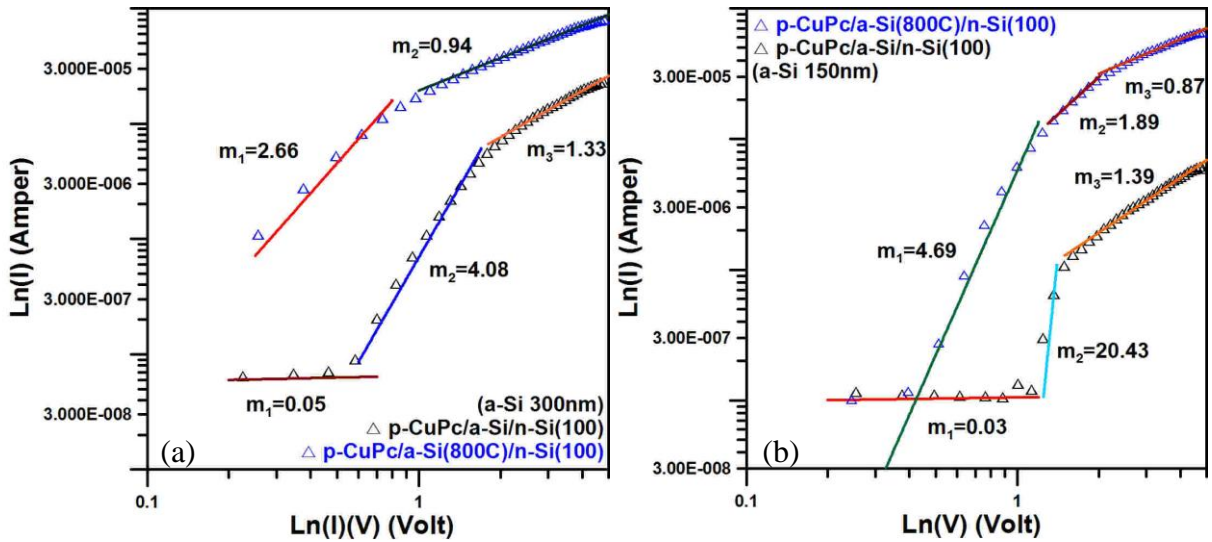
#### 4.7.2. p-CuPc/a-Si(Düz)/n-Si(100) Hibrid Heteroeklemlerin Akım-Gerilim Karakteristikleri

p-CuPc/a-Si(Düz)/n-Si(100) heteroekleminin diyot parametrelerinin belirlenmesi amacı ile öncelikle karanlık koşullarda ileri yönde besleme durumunda elde edilen ve yarı-logaritmik olarak çizilen ( $I_F - V_F$ ) akım-gerilim karakteristikleri verilmiştir. Heteroeklemin ileri yönde besleme durumundaki durumundan hesaplanan temel diyot parametrelerinden ideallik faktörü ve bariyer yüksekliği hesaplanmıştır ve Çizelge 4.6'da verilmiştir.



Şekil 4.49: p-CuPc/a-Si(300nm)/n-Si(100) ve p-CuPc/a-Si(150nm)/n-Si(100) heteroeklemlerinin yarı-logaritmik ( $I_F - V_F$ ) akım-gerilim karakteristikleri.

Karanlık koşullarda ileri besleme durumunda elde edilen ve tam-logaritmik olarak çizilen  $I_F - V_F$  grafiğinden heteroeklemlerin sahip olduğu akım mekanizmaları belirlenmiştir. Şekil 4.50' de verilen p-CuPc/a-Si(150nm)/p-Si(111) ve p-CuPc/a-Si(300nm)/p-Si(111) heteroeklemleri benzer akım mekanizmalarına sahiptir ve yüksek elektrik alan bölgesinde  $m > 2$  olarak hesaplandığından eklemlerin bu bölgesinde uzay yük limitli akım (SCLC) mekanizmasını etkin rol oynarken  $V_F > 4$  olan bölgede  $m \sim 1$  civarında hesaplanmıştır. Bu da eklemin omik kontak özelliği gösterdiği anlamına gelmektedir.



Şekil 4.50: p-CuPc/a-Si(300nm)/n-Si(100) ve p-CuPc/a-Si(150nm)/n-Si(100) heteroeklemlerinin tam-logaritmik ( $I_F - V_F$ ) akım-gerilim karakteristikleri.

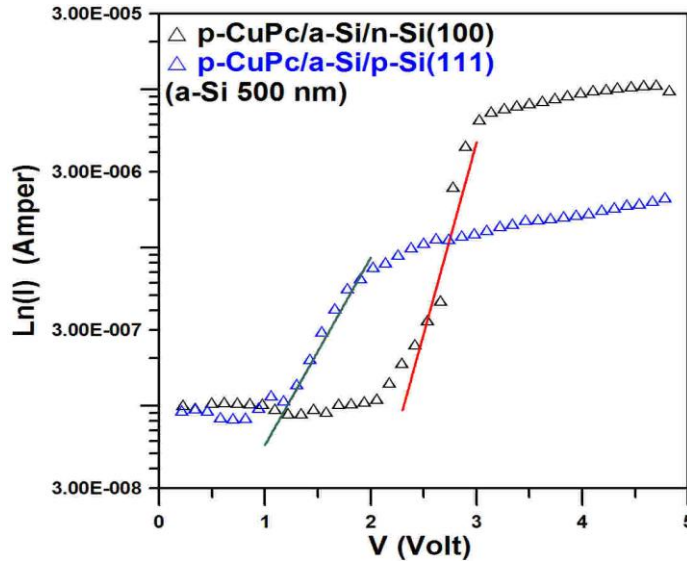
Çizelge 4.6: Düz p-CuPc/a-Si(Düz)/n-Si(100) hibrid heteroeklemlerinin elektriksel parametreleri.

Numune	Bariyer yüksekliği ( $\Phi_B$ ) (eV)	İdealite faktörü ( $\eta$ )	Voc (mV)	Isc (nA)
p-CuPc/a-Si/n-Si(100)(a-Si 150 nm)	1.04	6.12	110	113
p-CuPc/a-Si/n-Si(100)(a-Si 150 nm, 800°C)	0.98	4.10	186	138
p-CuPc/a-Si/n-Si(100)(a-Si 300 nm)	0.90	9.55	143	235
p-CuPc/a-Si/n-Si(100)(a-Si 300 nm, 800°C)	0.92	3.15	102	306

#### 4.8. Organik CuPc-İnorganik Eğik a-Si Hibrid Heteroeklemlerin Elektriksel Özellikleri

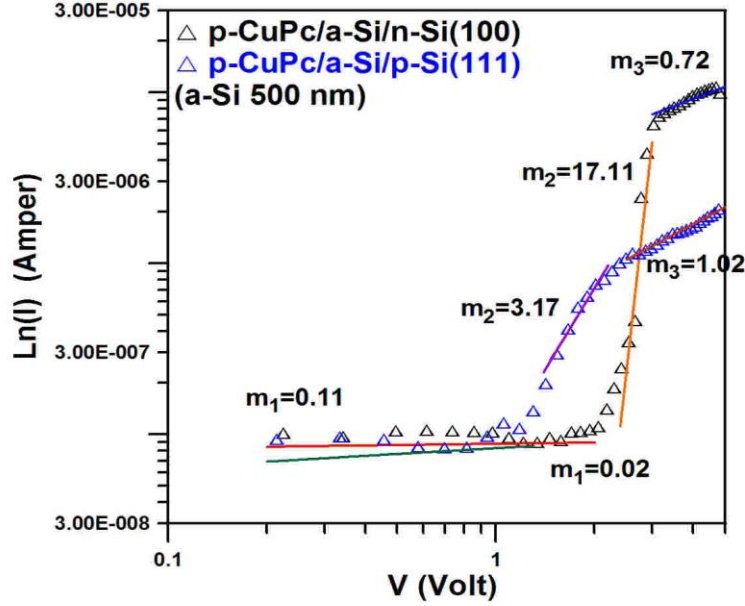
##### 4.8.1. p-CuPc/a-Si(Eğik)/p-Si(111) ve p-CuPc/a-Si(Eğik)/n-Si(100) Hibrid Heteroeklemlerin Akım-Gerilim Karakteristikleri

p-CuPc/a-Si(Eğik)/p-Si(111) ve p-CuPc/a-Si(Eğik)/n-Si(100) heteroeklemlerinin diyot parametrelerinin karanlık koşullarda ileri yönde besleme durumunda elde edilen ve yarı-logaritmik olarak çizilen ( $I_F - V_F$ ) akım-gerilim karakteristiklerinden elde edilmiştir. Heteroeklemin ileri yönde besleme durumundaki durumundan hesaplanan temel diyot parametrelerinden ideallik faktörü ve bariyer yüksekliği hesaplanmıştır ve Çizelge 4.7' de verilmiştir.



Şekil 4.51: p-CuPc/a-Si(500nm)/p-Si(111) ve p-CuPc/a-Si(500nm)/n-Si(100) heteroeklemlerinin yarı-logaritmik ( $I_F - V_F$ ) akım-gerilim karakteristikleri.

p-CuPc/a-Si(Eğik)/p-Si(111) ve p-CuPc/a-Si(Eğik)/n-Si(100) heteroeklemleri düşük elektrik alan bölgesinde ( $0.01 < V_F < 0.4$ ) ve  $V_F > 3$  olduğu bölgede  $m \sim 1$  civarında hesaplandığından dolayı burada heteroeklemlerde omik kontak özelliği görülmektedir.



Şekil 4.52: p-CuPc/a-Si(500nm)/p-Si(111) ve p-CuPc/a-Si(500nm)/n-Si(100) heteroeklemlerinin tam-logaritmik ( $I_F - V_F$ ) akım-gerilim karakteristikleri.

Çizelge 4.7: p-CuPc/a-Si(Eğik)/p-Si(111) hibrid heteroeklemlerinin elektriksel parametreleri.

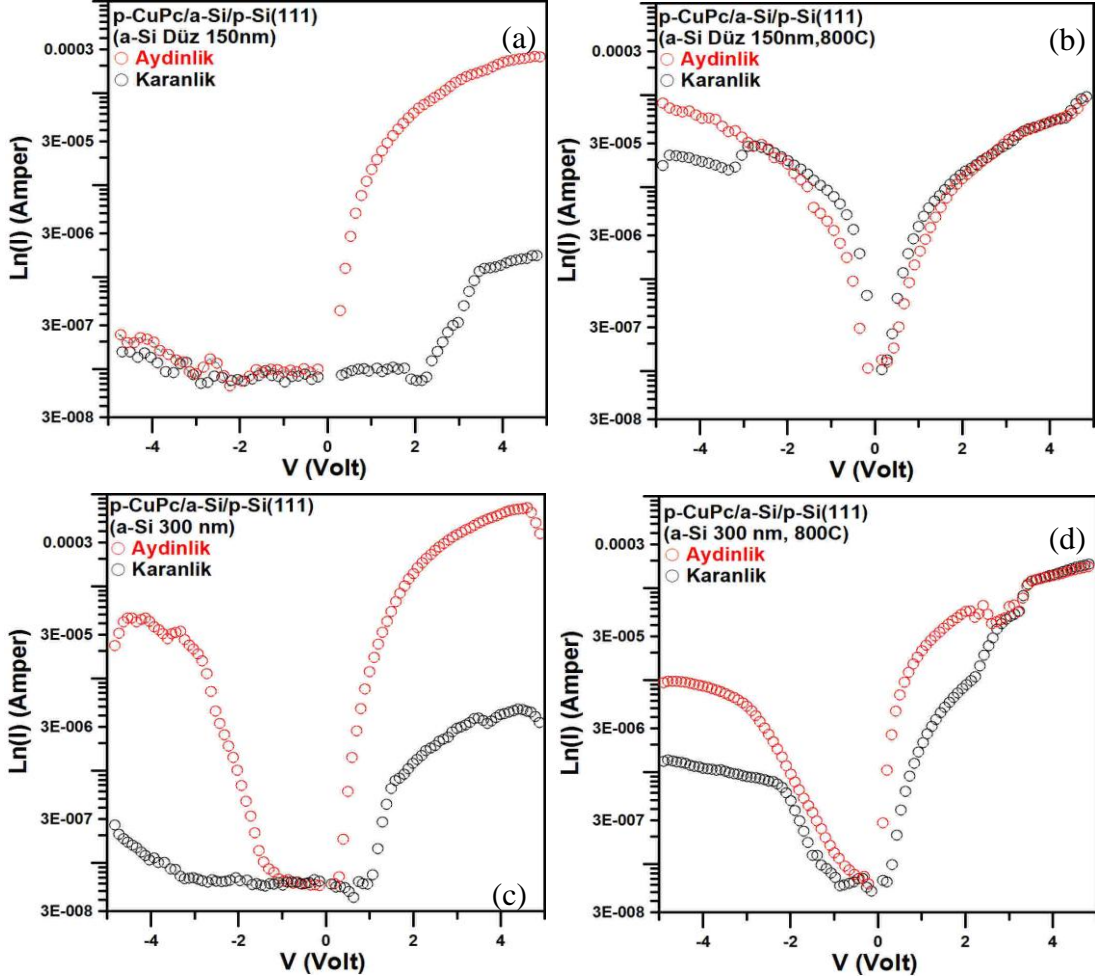
Numune	Bariyer yüksekliği ( $\Phi_B$ ) (eV)	İdealite faktörü ( $\eta$ )	Voc (mV)	Isc (nA)
p-CuPc/a-Si/p-Si(111)(a-Si 500 nm)	0.92	14.40	113	11.77
p-CuPc/a-Si/n-Si(100)(a-Si 500 nm)	1.15	7.05	160	12.59

#### 4.9. Organik CuPc-İnorganik Düz a-Si Hibrid Heteroeklemlerin Fotovoltaik Özellikleri

##### 4.9.1. p-CuPc/a-Si(Düz)/p-Si(111) Hibrid Heteroeklemlerin Fotovoltaik Özellikleri

Şekil 4.53'te p-CuPc/a-Si(300nm)/p-Si(111), p-CuPc/a-Si(150nm)/p-Si(111) ve bu numunelerin a-Si ince filmine  $800^\circ\text{C}$ 'de ısıl işlem uygulanmış eklemlerin karanlık ve aydınlık ortamda ölçülen akım gerilim karakteristikleri kullanılarak çizilen yarı-logaritmik akım-gerilim karakteristikleri verilmiştir. (a)'da verilen p-CuPc/a-Si(150nm)/p-Si(111)

heteroekleminde fotoduyarlılık gözlenmez iken (b)'de verilen ısıl işlemlili heteroekleminde 3,5 V değeriinden sonra görülenen ve fotoduyarlılık yaklaşık 10 kat değeriindedir. (c)' de verilen p-CuPc/a-Si(300nm)/p-Si(111) heteroekleminde ise fotoduyarlılık 100 kat civarındadır ancak (d)'de verilen ısıl işlem yapılmış olan numune de fotoduyarlılık 10 kat civarındadır.

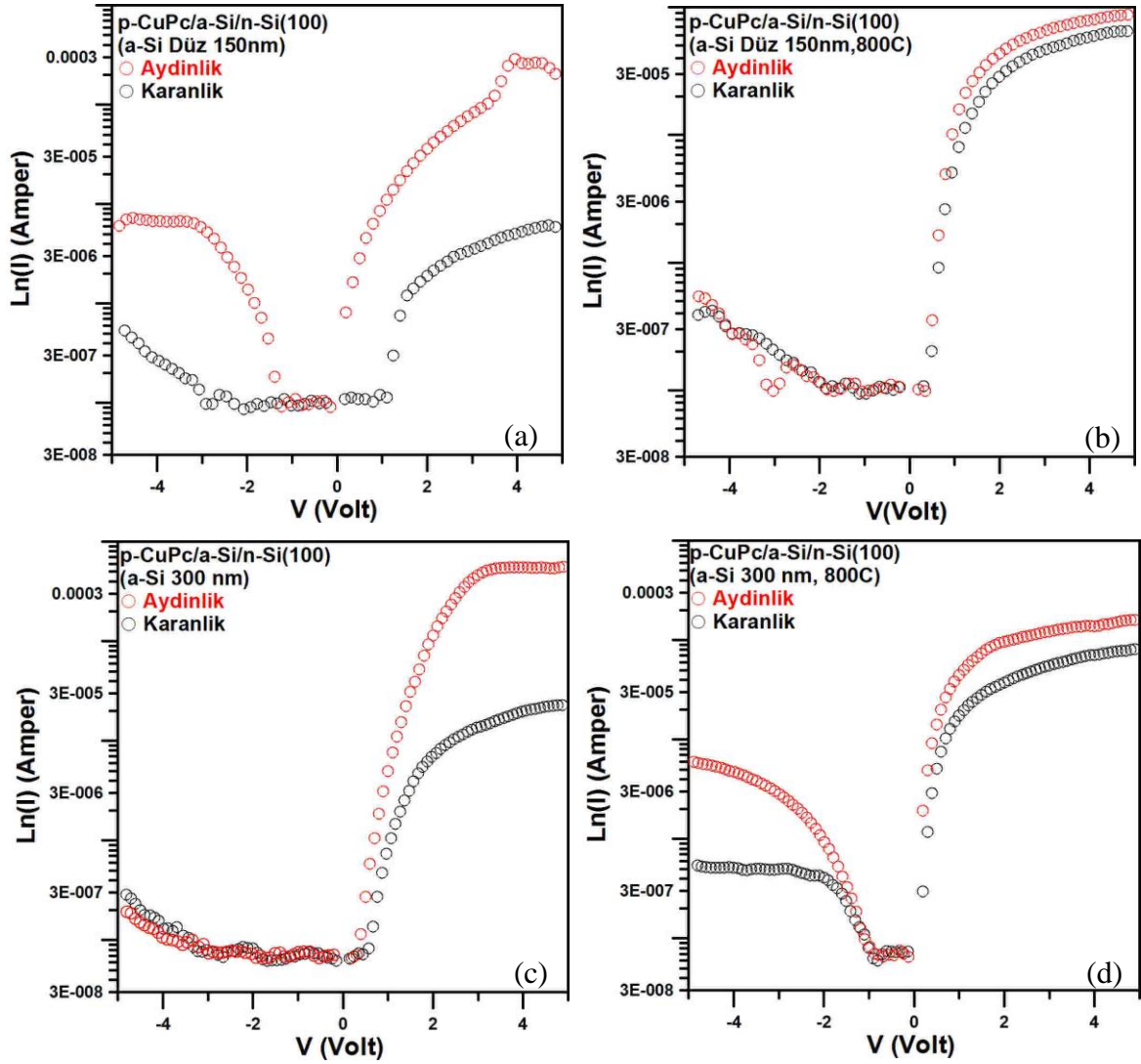


Şekil 4.53: p-CuPc/a-Si(300nm)/p-Si(111) ve p-CuPc/a-Si(150nm)/p-Si(111) heteroeklemlerinin yarı-logaritmik akım-gerilim karakteristikleri.

#### 4.9.2. p-CuPc/a-Si(Düz)/n-Si(100) Hibrid Heteroeklemlerin Fotovoltaik Özellikleri

Şekil 4.54' te p-CuPc/a-Si(300nm)/n-Si(100), p-CuPc/a-Si(150nm)/n-Si(100) ve bu numunelerin a-Si ince filmine 800°C' de ısıl işlem uygulanmış eklemlerin karanlık ve aydınlık ortamda ölçülen akım gerilim karakteristikleri kullanılarak çizilen yarı-logaritmik akım-gerilim karakteristikleri verilmiştir. p-CuPc/a-Si(150nm)/n-Si(100) heteroekleminde fotoduyarlılık 10 kat civarında iken ısıl işlem görmüş heteroekleminde fotoduyarlılığın ortadan kalktığı gözlenmiştir. p-CuPc/a-Si(300nm)/n-Si(100) heteroekleminde ise fotoduyarlılık

gözlenmez iken ısıtılmış olan heteroeklemin ise yaklaşık 10 kat fotoduyarlılığa sahip olduğu belirlenmiştir.

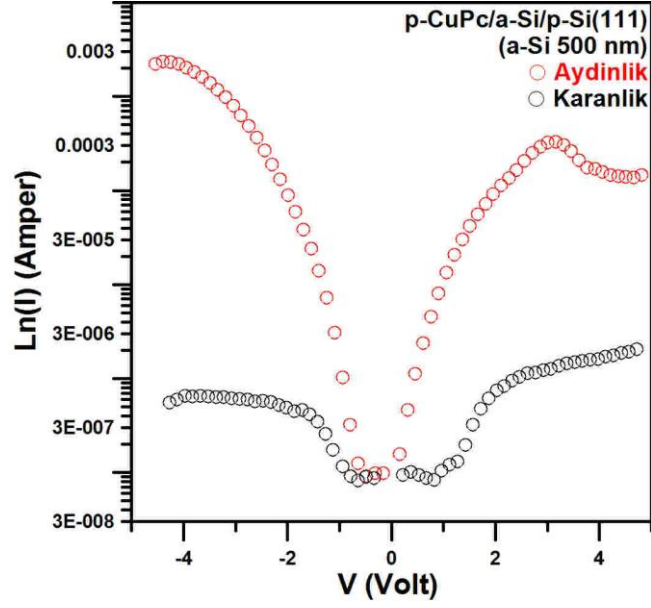


Şekil 4.54: p-CuPc/a-Si(300nm)/n-Si(100) ve p-CuPc/a-Si(150nm)/n-Si(100) heteroeklemlerinin yarı-logaritmik akım-gerilim karakteristikleri.

#### 4.10. Organik CuPc-İnorganik Eğik a-Si Hibrid Heteroeklemlerin Fotovoltaik Özellikleri

##### 4.10.1. p-CuPc/a-Si(Eğik)/p-Si(111) Hibrid Heteroeklemlerin Fotovoltaik Özellikleri

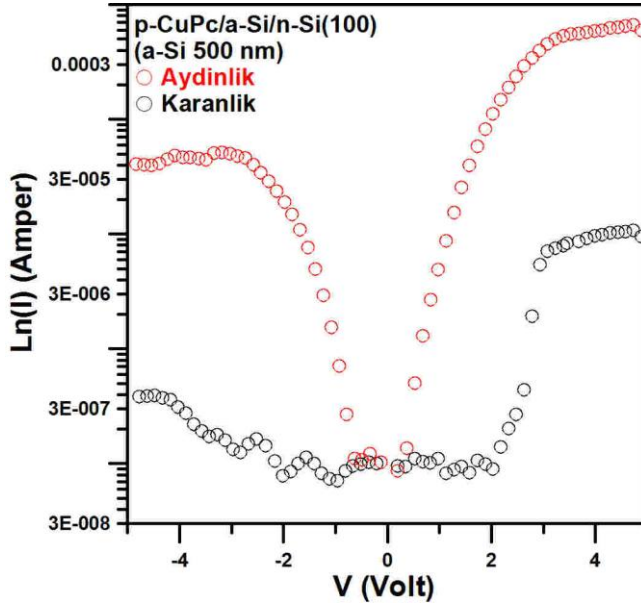
Şekil 4.55'te p-CuPc/a-Si(500nm)/p-Si(111) heteroeklemine ait yarı-logaritmik akım-gerilim karakteristiği verilmiştir. a-Si 'un eğik olduğu bu heteroeklemlerde fotoduyarlılık yaklaşık 1000 kat civarındadır.



Şekil 4.55: p-CuPc/a-Si(500nm)/p-Si(111) heteroekleminin yarı-logaritmik akım-gerilim karakteristikleri.

#### 4.10.2. p-CuPc/a-Si(Eğik)/n-Si(100) Hibrid Heteroeklemlerin Fotovoltaik Özellikleri

Şekil 4.56’te p-CuPc/a-Si(500nm)/n-Si(100) heteroeklemine ait yarı-logaritmik akım-gerilim karakteristiği verilmiştir. Bu heteroeklemden fotoduyarlılık yaklaşık 100 kat civarında olup bir önceki heteroeklemlerle benzer özellikler göstermektedir.



Şekil 4.56: p-CuPc/a-Si(500nm)/n-Si(100) heteroekleminin yarı-logaritmik akım-gerilim karakteristikleri.



## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Son yıllardaki teknolojik gelişmeler, mevcut malzemelerin kullanım sınırlarının yetersiz olması nedeniyle onlara alternatif olabilecek ve uygulama alanlarında daha etkin kullanılacak, yeni malzemeler arayışı ihtiyacını da beraberinde getirmiştir. Elektronik endüstrisinin temel taşı olan ve mikroelektronik teknolojisinin önemli bir bölümünü oluşturan silisyumla uyumlu yeni malzeme arayışları da bu sürecin önemli bir parçasıdır. Organik yarıiletken malzemeler birçok alanda kullanılabilmesi, kolay uygulanabilirliği ve üretimi, silisyum teknolojisine uyumluluğu, düşük maliyetli olması, geniş ve esnek yüzeylere kolayca uygulanması sayesinde elektronik teknolojisinin dikkatini çekmiştir. Organik yarıiletkenler içinde önemli bir yere sahip olan ftalosiyanimler, termal ve kimyasal olarak oldukça kararlı bir yapı sergilemektedir. Asit, baz, nem, ışık ve inorganik çözücülere karşı yüksek kararlılığa sahip olan ftalosiyanimler, organik çözücülerde kolaylıkla çözünmektedir. Suya karşı yüksek dayanıklılığa sahip olan ftalosiyanimler, havada 500°C ye kadar bozunmadan kalabilirler. Ayrıca bu malzemeler yakın infrared bölgede yüksek soğurma özelliğine sahip olduğundan optik amaçlı kullanımlarda dikkat çekmektedirler.

Elektronik teknolojisinde son yıllarda çok sık kullanılan ve sergilediği elektriksel özellikleri ve ışığa duyarlılık özelliklerinden dolayı opto-elektronik teknolojisinde kullanımı gelecek için önemli bir yer edinen organik yarıiletkenlerin hibrid hetero yapılarını oluşturmak bu sebeple çok önemlidir. Bu amaçla hazırlanan hibrit hetero yapının organik kısmı için p-CuPc organik yarıiletkeni ve inorganik kısmı (altlık malzemesi) için ise amorf Si kullanılmıştır. Bu amaçlar doğrultusunda organik yarıiletken ailesinden olan ve üzerine en çok çalışma yapılan metal kompleksli ftalosiyanim ailesinin bir üyesi olan ve fotoduyarlılık özellikleri yüksek olan p-CuPc organik yarıiletken, entegre devre teknolojisinde önemli kullanımı olan amorf silisyumun üzerine büyüterek bir hibrit-heteroeklemler sentezlenmiştir.

Çalışmanın ilk aşamasında a-Si ince filmler organik yarıiletken malzemeye taban olarak kullanım amaçlı olarak yüksek vakum elektron demeti sistemi ile başarılı bir şekilde büyütülmüş ve detaylı karakterizasyonu yapılmıştır. Bu doğrultu da düz ve eğik a-Si ince filmler, n-Si(100), p-Si(111) ve ITO altlıklar üzerine büyütülerek a-Si/c-Si ve a-Si/ITO

heteroeklemler hazırlanmıştır. Amorf Si ince filmlerin bu hibrit-heteroeklemler de organik kısım için altlık malzemesi olacağından, a-Si filmlerin yüzey özellikleri bu eklemelerin elektriksel ve fotoduyarlılık özelliklerine doğrudan etkileyecektir. Bu sebeple, a-Si ince filmlerin yapısal ve morfolojik özellikleri XRD, Raman ve FEG-SEM analizleri ile ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir

XRD analizlerinde a-Si ince filmlerin karakteristik herhangi bir XRD pike sahip olmadığı ve yapının amorf olduğu belirlenmiştir. Raman analizi ile a-Si/c-Si heteroeklemlerinde, silisyum ait  $520 \text{ cm}^{-1}$ ' deki aktif kip belirlenirken, a-Si/ITO cam heteroeklem yapısına ait Raman spektrumlarında bu pike rastlanılmamıştır. Bu durum, a-Si ince filmler çok ince olduğundan dolayı bu pikin altlıktan gelmiş olduğunu göstermektedir.

FEG-SEM analizi ile a-Si/c-Si heteroeklemlerinin kesit ve a-Si ince filmin yüzey görüntüleri incelenmiştir. Kesit görüntülerinden a-Si ince filmlerin kalınlıkları, eğik filmlerde kolonların eğimi, kolon uzunluğu ve kolon çapları belirlenmiştir. a-Si ince filmin büyütülmesi sırasında kalınlık değerinin kontrol edilmesi amacı ile kullanılan kuartz kristal ve kristal monitör kullanılmıştır. Ancak a-Si kesit görüntüleri incelendiğinde monitörde okunan değerlerden daha düşük kalınlık değerleri belirlenmiştir. Bu durum kullanılan kuartz kristalin kullanım ömründen ve kristalin üzerinde daha önceki işlemler sırasında biriken ince film katmanlarından kaynaklanmaktadır. Düz a-Si ince filmlerin kalınlık değerleri için bu hata payı %30 - %40 oranında değişmektedir. Eğik a-Si ince filmlerde bu değer kristalin düz filme göre kalınlık değeri okumasından dolayı %50 değerlerine kadar çıkmıştır. Bu sebeple 300 nm, 150 nm ve 100 nm kalınlıkta hazırlanan düz a-si ince filmlerin kalınlık değerleri sırası ile 208.1 nm, 86.2 nm ve 1019 nm olarak; 500 nm ve 1300 nm kalınlıktaki eğik a-Si ince filmlerde ise film kalınlığı 283.1 nm ve 731 nm olarak ölçülmüştür. Eğik a-Si ince filmlerin kolon boyları ise 421.4 nm ve 1128 nm, kolon çapları 30.2 nm ve 52.4 nm olarak ölçülmüştür. Düz a-Si ince filmlerin oldukça düzgün ve homojen yapıda oluştuğu gözlenmiştir. a-Si ince filmlerin yüzeylerinde görüntülerinde, yüzeyin tamamına homojen olarak dağılan adacıklı bir yapı görülmektedir. Bu adacıklı yapı film kalınlığının artması ile daha büyük ve daha belirgin bir hale gelmiştir. Eğik a-Si ince filmlerde eğik kolonların düzgün ve birbirlerinden ayrık bir şekilde oluştuğu gözlenmiştir. Yüzey görüntüleri incelendiğinde ise kolonların yöneliminden ve periyodik olarak düzgün oluşmasından kaynaklı olarak yüzeyin adacıklar arası boşluklar barındırdığı belirlenmiştir. Sergilenen bu boşluklu yapı düz filmlere oranla daha belirgindir ve adacıkların oluşumu da net bir şekilde gözlenmektedir.

Optik özelliklerin ölçümü için ise UV-VIS-NIR spektrofotometre kullanılmış, geçirgenlik ve yansıma ölçümleri alınmıştır. Büyütülen a-Si ince filmlerin, özellikle eğik filmlerin, boşluklu kolonsal yapılarından dolayı geçirgenlik oranlarının c-Si'a göre daha yüksek ve yansıma oranlarının daha az olduğu belirlenmiştir. Bu durum oluşturulan heteroeklem yapılarda film yüzeyine gelen ışığın eğik filmlerde eklem içerisinde daha derinlere ulaşabileceğini ifade etmektedir. Ayrıca Si yarıiletkenin yasak bant aralığı  $\sim 1,2$  eV civarında olup bu değer 1030 nm dalgaboyuna karşılık gelen bölgede tüm a-Si ince filmlerin geçirgenliğinin düştüğü belirlenmiştir. Amorf silisyum filmlerin yansıma spektrumları incelediğinde özellikle gelen ışığın ultraviyole ve görünür bölgedeki kısmını kristal silisyuma göre daha az yansıttığı açıkça görülmektedir. Bu bölgedeki fotonlar daha enerjili olması ve daha fazlasının yapı içerisine girmesi istenildiği gibi kontak bölgesine daha fazla ışığın ulaşabileceği ve daha fazla elektron-boşluk çiftinin oluşturulabileceği anlamına gelmektedir. Işık ince film ve altlık içerisine ne kadar az yansıma yaparak girerse eklem içerisinde jenerasyon (elektron-boşluk oluşumu) ihtimali artar ve bu durumda bir heteroeklemin fotovoltaiik performansı açısından önemlidir. Böylece eklem bölgesinde ışık etkisi ile oluşan yük taşıyıcılarının konsantrasyonu artırılarak fotovoltaiik performansın artırılabilceği görülmektedir. Amorf silisyum ince filmler, özellikle eğik filmler, kristal silisyum ince filmlere oranla bu açıdan en iyi sonuçları vermekle birlikte, performans açısından geliştirilmeye de oldukça elverişlidir.

Kimyasal spray püskürtme yöntemi kullanılarak hazırlanan filmler için kullanılan altlık malzemesinin yüzey ıslanabilirlik özelliği kaplanan filmlerin kalitesi açısından büyük bir öneme sahiptir. Bu doğrultuda altlıkların yüzeylerinin temas açısı ve ıslanabilirlik özellikleri kimyasal spre y püskürtme yöntemi ile büyütülecek olan organik p-CuPc çözeltilisinin yüzeye tutunması ve ince filmin içine ne kadar difüz edebileceği açısından önemlidir. Bu sebeple kullanılan tüm altlıkların ıslanabilirlik özelliklerinin anlaşılması için yüzey temas açıları belirlenmiştir. a-Si ince filmlerin temas açısı tayinleri ve hidrofilik/hidrofobik özellikleri ise optik gonyometre ile sabit su damlası testi yapılarak filmlerin temas açıları tayin edilmiştir. a-Si ince filmler hidrofilik bir yapıya sahip olup, su damlası yüzeye geldiği zaman belirli oranlarda yayılmalar göstermiştir. Temas açısı değerleri c-Si altlıklar için  $50^{\circ}$ - $58^{\circ}$ , düz a-Si/c-Si altlıklar için  $72^{\circ}$ - $75^{\circ}$ , eğik a-Si/c-Si altlıklar için  $29^{\circ}$ - $32^{\circ}$  olarak belirlenmiştir. c-Si altlıkların temas açıları düz a-Si altlıklara göre daha düzgün yüzeye ve daha düzenli yapıya sahip olmasından dolayı daha düşük değerlerdedir. Eğik a-Si altlıklar ise ince filmin yapısındaki kolonsal boşluklu yapıdan dolayı temas açısı değeri daha düşüktür ve bu yapı hidrofilik özellik göstermektedir. ITO cam için  $87^{\circ}$ , düz a-Si/ITO için  $63^{\circ}$ , eğik a-Si/ITO için

29° olarak belirlenmiştir. Benzer sonuçlar ITO cam üzerindeki a-Si ince filmlerde de görülmüştür. Eğik filmlerde görülen yüksek kapiler etkiden dolayı, kimyasal sprej püskürtme tekniği ile hazırlanacak olan organik yarıiletken filmler için en uygun altlık malzemesi eğik a-Si filmlerin olduğu belirlenmiştir.

a-Si/c-Si heteroeklemlerinin elektriksel ölçümlerinin incelenmesi için öncelikle eklemlerin her iki tarafına Ag kontak yapıldı. Elektriksel özelliklerin belirlenmesi amacı ile Ag/a-Si/c-Si/Ag heteroeklemlerinin oda sıcaklığında karanlık ve aydınlık koşullarda akım-gerilim (I-V) ölçümleri alınmıştır. Bu eklemlerin karanlık koşullar altında alınan I-V ölçümlerinden, heteroeklemlerin ideal diyot özelliği gösterdiği yani akım gerilim eğrisi lineer olmayan bir davranış sergilemekte, asimetrik ve saturasyon akım bölgesinde doğrultma özelliğine sahip olduğu görülmektedir. Karanlık durumdaki I-V değerlerinden diyotların bariyer yükseklikleri ve idealite faktörleri hesaplanmıştır. a-Si/c-Si heteroeklemlerin bariyer yüksekliklerinin 0.87 eV- 0.98 eV aralığında; idealite faktörlerinin ise 5.50- 11.76 aralığında değiştiği görülmüştür. Aydınlık koşullarda ise heteroeklemlerin kısa devre akımları ( $I_{sc}$ ) ve açık devre gerilimleri ( $V_{oc}$ ) ölçülmüştür. Heteroeklemlerin kısa devre akımlarının 12.1 nA – 128 nA arasında geniş bir aralıkta değiştiği; açık devre gerilimlerinin ise 91 mV – 345 mV arasında değiştiği belirlenmiştir. a-Si/c-Si heteroeklemlerin fotoduyarlılık sonuçları incelendiğinde ise bazı eklemlerde fotoduyarlılık gözlenmez iken bazılarında ise  $10^3$  civarında fotoduyarlılık değerleri belirlenmiştir.

Çalışmasının ikinci aşamasında ise metal kompleksli ftalosiyanın olan p-CuPc organik yarıiletkeninin kimyasal sprej püskürtme tekniğiyle a-Si düz ve a-Si eğik şekilli ince film altlıklar üzerine ilk defa büyütülmüştür. Bu teknik ucuz oluşu, kolay uygulanabilirliği, film morfolojisinin çözelti özelliklerine bağlı olarak kontrol edilebilmesi ve birçok malzeme için kullanılabilmesi açısından oldukça dikkat çekici bir tekniktir. Literatürde çok az çalışmanın bulunduğu bu alanda, p-CuPc organik yarıiletken malzemesi kimyasal sprej püskürtme metodu ile planlanan altlıklar üzerine başarılı bir şekilde büyütülmüştür. Tüm bu işlemler sonucunda p-CuPc/a-Si(Düz-150nm)/c-Si, p-CuPc/a-Si(Düz-300nm)/c-Si, p-CuPc/a-Si(Eğik-500nm)/c-Si, p-CuPc/a-Si(Düz-1100nm)/ITO ve p-CuPc/a-Si(Eğik-1300nm)/ITO organik-inorganik hibrid heteroeklemleri elde edilmiştir. a-Si altlıklar üzerine büyütülen p-CuPc organik yarıiletken tabanlı hibrit-heteroeklemlerin detaylı karakterizasyonu yapılarak, bu sentezlenen hetero-yapıların mikro-elektronik, opto-elektronik ve fotovoltaik teknolojilerindeki kullanımları ve uygunlukları araştırılması ise bu tez kapsamında yapılan üçüncü adımdır ve diğer bir önemli amaçtır. Bu sebeple öncelikle p-CuPc

ince filminin yapısal ve morfolojik özelliklerinin belirlenmesi için XRD, Raman ve SEM analizleri kullanılmıştır.

p-CuPc inc filmler için XRD analizleri  $5^{\circ}$ - $30^{\circ}$  aralığında yapılan taramada herhangi bir pike rastlanılmamıştır ve p-CuPc ince filmlerin amorf yapıya sahip olduğu belirlenmiştir. p-CuPc ince filmler için Raman spektrumunda 238, 260, 485, 594, 674, 742, 773,830, 949, 1104, 1138, 1189, 1211,1303, 1329,1453 ve  $1530\text{ cm}^{-1}$  dalga sayılarına karşılık gelen 17 adet aktif pik belirlenmiştir. Raman analizinde incelenen aralıkta bulunan piklerin tamamı literatür ile uyum içerisindedir ve bu da p-CuPc yapısının oluştuğunu göstermektedir. SEM analizi ile p-CuPc ince filmlerin yüzey morfolojileri incelenmiştir. p-CuPc ince filmlerin yüzeyde homojen bir şekilde dağıldığı, bazı filmler adacıklı yapılar şeklinde dağılım gösterirken bazı filmlerin ise nano kolonlardan oluşan kristilimsi yapılar oluşturduğu gözlenmiştir. Oluşan yapı film yüzeyine süreklilik gösterecek şekilde homojen olarak dağılmış ve altlıktaki a-Si' un morfolojik yapısından etkilendiği belirlenmiştir.

Elektriksel özelliklerinin belirlenmesi için öncelikle p-CuPc/a-Si/c-Si hibrid heteroeklemlerin her iki yüzeyine Ag kontak yapılmıştır. Elektriksel özelliklerin belirlenmesi amacı ile Ag/p-CuPc/a-Si/c-Si/Ag hibrid heteroeklemlerin oda sıcaklığında karanlık ve aydınlık koşullarda akım-gerilim (I-V) ölçümleri alınmıştır. Karanlık ortamda ölçülen akım-gerilim (I-V) sonuçları ile çizilen yarılogaritmik akım-gerilim grafikleri incelendiğinde, grafiğin ideal diyot özelliklerine, doğrultma özelliğinin, lineer olmayan bir eğriye sahip olduğu gözlenmiştir. Ayrıca buradan hibrid heteroeklemlerin diyot parametrelerinden bariyer yüksekliği, idealite faktörü hesaplanmıştır. p-CuPc/a-Si/c-Si hibrid heteroeklemlerin bariyer yüksekliklerinin 0.89 eV- 1.15 eV aralığında; idealite faktörlerinin ise 4.10- 14.40 aralığında değiştiği görülmüştür. Aydınlık koşullarda ise hibrid heteroeklemlerin kısa devre akımları ( $I_{sc}$ ) ve açık devre gerilimleri ( $V_{oc}$ ) ölçülmüştür. Hibrid heteroeklemlerin kısa devre akımlarının 12.9 nA – 235 nA arasında geniş bir aralıkta değiştiği; açık devre gerilimlerinin ise 101 mV – 272 mV arasında değiştiği belirlenmiştir. p-CuPc/a-Si/c-Si heteroeklemlerinin akım mekanizmaları incelendiğinde düşük akım bölgesinde tünelleme ve difüzyon akım mekanizmaları etkin iken, yüksek akım bölgesine doğru kaydıkça akım mekanizması değişmekte SCLC akım mekanizmasına doğru değiştiği belirlenmiştir. p-CuPc/a-Si/c-Si heteroeklemlerin fotoduyarlılık sonuçları incelendiğinde ise bazı eklemlerde fotoduyarlılık gözlenmez iken bazılarında ise  $10^3$  civarında fotoduyarlılık değerleri belirlenmiştir. ayrıca bu hibrid heteroeklemlerden her iki yönde de fotoduyarlılığa sahip olduğu gözlenmiştir. ileri yönde

besleme altında fotoduyarlılık incelenen hibrid heteroeklemlerin tamamında görünürken, ters yönde fotoduyarlılık hepsinde görülmemiştir.

Sonuç olarak bu çalışmada p-CuPc ince filmler için altlık olarak kullanılmak üzere elektron demeti tekniği ile düz ve eğik olarak büyütülen a-Si altlıklar üzerine üretilmiştir. Her iki ince film için yapılan yapısal ve morfolojik incelemelerde yapıların oluştuğu belirlendi. Düz ve eğik a-Si altlıkların hidrofilik özelliklerinin belirlenmesi amacı ile gonyometre ile sabit su damlası testi yapılmış ve kimyasal sprej püskürtme tekniği için kullanılacak en uygun altlığın eğik a-Si ince film olduğu belirlenmiştir. a-Si/c-Si heteroeklemlerinin optik özelliklerinin belirlenmesi amacı ile yansıtma ve geçirgenlik spektrumları incelendi ve eğik a-Si/c-Si heteroeklemlerinde ışığın daha derin bölgelere kadar nüfuz edebildiği görülmüştür. a-Si/c-Si heteroeklemlerin elektriksel özellikleri incelendi ve fotoduyarlılıklarının  $10^3$  kata kadar çıktığı belirlendi. p-CuPc ince filmler ilk defa kimyasal sprej püskürtme tekniği kullanılarak düz ve eğik olarak büyütülen a-Si altlıklar üzerine üretilmiştir. Yapısal ve morfolojik analizlerde p-CuPc yapısının başarılı bir şekilde üretildiği belirlenmiştir ve p-CuPc/a-Si/c-Si organik-inorganik hibrid heteroeklemleri başarılı bir şekilde oluşturulmuştur. Karanlık koşullardaki elektriksel ölçümler ile diyot parametrelerinden olan bariyer yüksekliği ve idealite faktörleri hesaplanmıştır. Aydınlik koşullardaki elektriksel ölçümler ile de fotoduyarlılık özellikler, kısa devre akımları ve açık devre gerilimleri belirlenmiştir. Yapılan çalışmalar gösteriyor ki, kimyasal sprej püskürtme tekniği p-CuPc organik yarıiletken ince filmlerinin büyütülmesi için uygun bir tekniktir. Elde edilen sonuçlarda, bu tür hibrid heteroeklemlerin yapı-yüzey özellik ilişkilerinin kontrol edilebilmesiyle, onların elektriksel özelliklerinin iyileştirilebilir olması ve fotoduyarlılıklarının yüksek olmasından dolayı bu eklemler opto-eletronik alanında gelecekte daha fazla önem kazanacağı söylenebilir. Bu açıdan çalışmaların devam ettirilmesi bu teknolojinin geliştirilebilmesi için önemlidir.

## 6. KAYNAKLAR

- Ambily S, Menon C.S (1998). Electrical Conductivity, Optical Absorption and Structural Studies of Thin Films of Lead Phthalocyanine. *Materials Letters*, 36:61-64.
- Aydoğan Ö (2010). Elektron Demeti Buharlaştırma Yöntemi İle Üretilmiş NiTi İnce-Şekilli Filmlerin Faz Yapılarının ve Optik Özelliklerinin Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Aziz M.S., (2006). Carrier Transport Mechanisms and Photovoltaic Properties of Au/pZnPc/Al Device. *Solid-State Electronics* 50, 1238-1243
- Barna P, Adamik M (1998). Fundamental structure forming phenomena of polycrystalline films and the structure zone models. *Thin Solid Films*, 317: 27–33.
- Bıyıkoglu Z, Güner E.T, Topçu S, Kantekin H, 2003. Synthesis, characterization and electrochemistry of a new organosoluble metal-free and metallophthalocyanines. *Polyhedron*, 27: 1707-1713.
- Bishop C. A (2007). *Vacuum Deposition onto Webs, Films and Foils*, William Andrew Publishing, New York, USA.
- Boxman R.L, Martin P.J, Sanders D (1995). *Handbook of Vacuum Arc Science and Technology: Fundamentals and Applications*, Noyes Publications, USA.
- Engin R (1995). Güneş Pilleri, Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yayınları, No:3, Van
- Goetzberger A, Hebling C (2003). Photovoltaic materials, history, status and outlook. *Materials Science and Engineering*, 40: 1–46.
- Grätzel M. (2003). Dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 4(2): 145–153.
- Karamanav M. (2007). Güneş Enerjisi ve Güneş Pilleri, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Küpeli, A.Ö. 2005. Güneş Pilleri ve Verimleri, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Lakhtakia A, Messier R (1997). Sculptured thin films – I. Concepts. *Thin Films*, 145–148.
- Lakhtakia A, Messier R (2004). *Sculptured Thin Films: Nanoengineered Morphology and Optics*, SPIE Press, Washington, USA.

- Mahalik N. P (2006). *Micromanufacturing and Nanotechnology*, Springer, Berlin, Germany.
- Mattox D.M (1998). *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*, Noyes Publications, USA.
- Messier R, Venugopal V. C, Sunal P. D (2000). Origin and evolution of sculptured thin films. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 18(4): 1538
- Naito H, Kishimoto K, Nagase T, 1998. Transient photoconductivity study of localized-state distributions in metallophthalocyanines. *Thin Solid Films*, 331:82-88.
- Nelson J (2002). Organic photovoltaic films. *Solid State and Materials Science*, 6:87-95
- Ohring, M (1992). *The Materials Science of Thin Films*, Academic Press, Londra.
- Oktik Ş. (2001). *Güneş Elektrik Dönüşümleri Fotovoltaik Güneş Gözelleri ve Güç Sistemleri*, Ankara Temiz Enerji Vakfı Yayınları, Ankara.
- Oral M (1979). *Güneş Pilleri*, İzmir İlker Matbaası.
- Patil P. S (1999). Versatility of chemical spray pyrolysis technique. *Materials Chemistry and Physics*, 59(3):185–198.
- Perednis D, Gauckler, L. J (2005). Thin Film Deposition Using Spray Pyrolysis. *Journal of Electroceramics*, 14(2): 103–111.
- Petrov I, Barna P. B, Hultman L, Greene, J. E (2003). Microstructural evolution during film growth. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 21(5): 117.
- Pfeiffer M, Leo K, Zhou X, Huang J.S, Hofmann M, Werner A, Blochwitz-Nimoth J,(2003). Doped Organic Semiconductors: Physics and Application in Light Emitting Diodes,” *Organic Electronics*, 4: 89–103.
- Rajesh K.R, Varghese S, Menon C.S, 2007. Determination of electrical and solar cell parameters of FTO/CuPc/Al Schottky devices. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 68:556-560.
- Reddy P.J (2010). *Science and Technology of Photovoltaics*, Bs Publications, India.
- Robbie K, Brett M. J (1997). Sculptured thin films and glancing angle deposition: Growth mechanics and applications. *American Vacuum Society*, 15(3): 1460–1465.
- Robbie K, Sit J. C, Brett M. J (1998). Advanced techniques for glancing angle deposition. *American Vacuum Society*, 1115–1122.



- Robbie, Kevin, Beydaghyan G, Brown T, Dean C, Adams J, Buzea C (2004). Ultrahigh vacuum glancing angle deposition system for thin films with controlled three-dimensional nanoscale structure. *Review of Scientific Instruments*: 75(4), 1089.
- Rovira P, Yarussi R, Collins R, Venugopal V, Lakhtakia A, Messier R, Robbie K (1998). Rotating-compensator multichannel transmission ellipsometry of a thin-film helicoidal bianisotropic medium. *Thin Solid Films*: 313-314, 373–378.
- Rockett A (2007). *The Materials Science of Semiconductors*, Springer, New York, USA.
- Sarıçiftçi N. S, Smilowitz L, Heeger A. J, Wudl F, (1992). Photoinduced electron transfer from a conducting polymer to buckminsterfullerene. *Science* 258, 1474-1476.
- Sezgin N (2010). Galyum Oksit İnce Filmlerin Elektron Demeti Buharlaştırma Yöntemiyle Üretimi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Sharma G.D, Kumar R, Roy M.S (2006), “Investigation of Charge Transport, Photo Generated Electron Transfer and Photovoltaic Response of FePc:TiO<sub>2</sub> thin films”, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 90: 32-45
- Soga T (2007). *Nanostructured Materials for Solar Energy Conversion*, Elsevier Science, USA.
- Sze S.M, Kwok K.N, (2007). *Physics of Semiconductor Devices*, John Wiley & Sons Publications, New Jersey, USA.
- Şener Y. A (2005). Şekilli İnce Filmlerin Üretilmesi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Tatar B (2007).  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> İnce Filmlerin Elde Edilmesi ve Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Thomas A. L (1990). *Phthalocyanine Research and Applications*, CRC Press, Florida, USA.
- Umesh K. M, Singh J (2008). *Semiconductor Devices and Physics and Design*, Springer, Netherlands.
- Wasa K, Kitabake M, Adachi H (2004). *Thin Film Materials Technology: Sputtering of Compound Materials*, William Andrew Publishing, United States.
- Zafer C (2006). Organik Boya Esaslı Nanokristal Yapılı İnce Film Güneş Pili Üretimi. Doktora Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.

## YAYINLAR

- Dilek Demiroğlu, Beyhan Tatar And Mustafa Urgan “Structure and Photovoltaic Properties of Ag/p-CuPc/a-Si/c-Si/Ag Organic-Inorganic Hybrid Heterojunction Fabricated by Chemical Spray Pyrolysis Technique”, MPA Meeting Nanotechnology Conferance, Alvor, Portekiz, 2012.
- Dilek Demiroğlu, Beyhan Tatar And Mustafa Urgan “Synthesis and Electrical Properties of CuPc Organic Semiconductor Thin Films Growth on the Amorphous n and p-Si Substrates by the Chemical Spray Pyrolysis Technique”, Uluslararası Malzeme ve Metalurji Konferans, İstanbul, 2012.

## ÖZGEÇMİŞ

Dilek DEMİROĞU 1984 yılında Bulgaristan'da dünyaya gelmiştir. Lise öğrenimini Çerkezköy HFZ Anadolu Lisesi'nde 2002 yılında tamamlayıp Balıkesir Üniversitesi Necatibey Eğitim Fakültesi OFMA Fizik Eğitimi Bölümü'nden 2007 yılında mezun olmuştur. 2009 yılında Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Bölümü, Katıhal Fiziği Anabilim Dalı'nda yüksek lisansa başlamıştır.