

**KİMYASAL SPREY PÜSKÜRTME
YÖNTEMİ İLE BÜYÜTÜLEN MgPc
İNCE FİLMLEİN ELEKTRİKSEL VE
OPTİKSEL ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

Bahar GEZEROĞLU

Yüksek Lisans Tezi

Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Beyhan TATAR

2019

T.C.

TEKİRDAĞ NAMIK KEMAL ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**KİMYASAL SPREY PÜSKÜRTME YÖNTEMİ İLE BÜYÜTÜLEN MgPc İNCE
FİLMLEİN ELEKTRİKSEL VE OPTİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Bahar GEZEROĞLU

FİZİK ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: DOÇ. DR. BEYHAN TATAR

TEKİRDAĞ-2019

Her hakkı saklıdır.

Doç. Dr. Beyhan TATAR danışmanlığında, Bahar GEZEROĞLU tarafından hazırlanan “OPTOELEKTRONİK UYGULAMALAR İÇİN MgPc ORGANİK YARIİLETKEN İNCE FİLMLEİN BÜYÜTÜLMESİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ” isimli bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından Fizik Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak oy birliği ile kabul edilmiştir.

Juri Başkanı : Doç. Dr. Çiğdem ORUÇ

İmza :

Üye : Doç. Dr. Beyhan TATAR

İmza :

Üye : Doç. Dr. Kadir ERTÜRK

İmza :

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu adına

Doç. Dr. Bahar UYMAZ

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

KİMYASAL SPREY PÜSKÜRTME YÖNTEMİ İLE BÜYÜTÜLEN MGPC İNCE FİLMLEİN ELEKTRİKSEL VE OPTİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Bahar GEZEROĞLU

Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

Danışman : Doç. Dr. Beyhan TATAR

İnsanlığın sürekli olarak artan enerji gereksinimi alternatif enerji kaynaklarının araştırılmasına neden olmuştur. Birçok avantaja sahip olan organik güneş pilleri alternatif enerji kaynağı araştırmalarında dikkat çekmiştir. Bu tez çalışması kapsamında kimyasal sprej püskürtme yöntemi ile organik yarıiletken MgPc n-tipi Si, p-tipi Si ve corning cam altlıklar üzerine büyütülmüştür. XRD spektrumları incelendiğinde $2\theta = 7^\circ$ de bulunan (100) yönelimine sahip %100 piki görülmüş, MgPc ince filmin yapısının monoklinik β fazda olduğu anlaşılmıştır. XRD spektrumundan yararlanılarak ve Debye Scherrer formülü kullanılarak parçacık boyutları n-Si/MgPc için 0,31 nm, p-Si/MgPc için 0,41 nm, corning/MgPc için 0,41 nm olarak hesaplanmıştır. Dislokasyon yoğunlukları n-Si/MgPc için $10,4 \text{ nm}^{-2}$, p-Si/MgPc için $5,95 \text{ nm}^{-2}$, corning/MgPc için $5,95 \text{ nm}^{-2}$ olarak hesaplanmıştır. Zorlama değerleri ise; n-Si/MgPc için 0,10, p-Si/MgPc için 0,07, corning/MgPc için 0,07 olarak hesaplanmıştır. Üretilen MgPc ince filmin $200-1800 \text{ cm}^{-1}$ aralığında alınan RAMAN spektrumları incelendiğinde birbiri ile benzer 16 adet aktif raman kipine rastlanmıştır. Bu pikler diğer M-Pc'ler ile aynı olup literatür ile uyum içerisinde. SEM görüntüleri incelendiğinde ince filmlerin yaklaşık olarak 60 nm boyutunda dentritik yapıda büyümeye sahip oldukları görülmüştür. Kesit SEM görüntüsü incelendiğinde büyütülen organik yarıiletken ince filmin yaklaşık olarak $0.5 \mu\text{m}$ kalınlıkta olduğu saptanmıştır. Heteroeklemlerin elektriksel özelliklerini incelemek amacıyla akım-gerilim ölçümleri alınmıştır. MgPc ince filmin ileri yönde besleme durumundaki hesaplanan temel diyot

parametrelerinden bariyer yüksekliği, idealite faktörü ve saturasyon akımları hesaplanmıştır. n-Si/MgPc için bariyer yüksekliği 0,78 eV, idealite faktörü 8,04 ve saturasyon akımı $1,23 \text{ E}^{-9}$ olarak hesaplanmıştır. P-Si/MgPc için ise bariyer yüksekliği 0,64 eV, idealite faktörü 4,03 ve saturasyon akımı $1,22 \text{ E}^{-6}$ olarak hesaplanmıştır. Fotoduyarlılık sonuçları incelendiğinde n-Si/MgPc ince filminin ışığa duyarlılığı yaklaşık 100 kat olarak gözlemlenirken p-Si/MgPc ince filminin ışığa duyarlılığı yaklaşık 10 kat olarak gözlemlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: MgPc, Ftalosiyanın, Kimyasal Sprey Püskürtme Tekniği, Yarıiletken

2019, 59 Sayfa

ABSTRACT

MSc. Thesis

INVESTIGATION OF ELECTRICAL AND OPTICAL PROPERTIES OF MgPc THIN FILMS GROWED BY CHEMICAL SPRAY METHOD

Bahar GEZEROĞLU

Tekirdağ Namık Kemal University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Physics

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Beyhan TATAR

The continuously increasing energy requirement of humanity has led to the exploration of alternative energy sources. Organic solar cells, which have many advantages, have attracted attention in the research of alternative energy sources. Within the scope of this thesis, organic semiconductor material MgPc thin films were prepared on n-type Si, p-type Si and corning glass substrates by chemical spray pyrolysis (CSP) technique. The structural and morphological properties of MgPc thin films were investigated by XRD, RAMAN and SEM analysis. XRD patterns showed that these MgPc thin films have monoclinic β -phase structure with 2θ peak at 7° , which is %100 with oriented (100) direction. Using the XRD spectrum and using the Debye Scherrer formula, the particle sizes were calculated as 0.31 nm for n-Si/MgPc, 0.41 nm for p-Si/MgPc and 0.41 nm for corning / MgPc. Dislocation concentrations were calculated as 10.4 nm^2 for n-Si/MgPc, 5.95 nm^2 for p-Si/MgPc and 5.95 nm^2 for corning/MgPc. Forcing values were calculated as 0.10 for n-Si/MgPc, 0.07 for p-Si/MgPc and 0.07 for corning/MgPc. All of the MgPc thin films examined at the range of 200-1800 cm^{-1} and exhibited the same RAMAN spectrum with determined 16 Raman active peaks. These peaks are the same as the other M-PCs and are consistent with the literature. When SEM images were examined, it was observed that thin films had growth in dendritic structure with a size of approximately 60 nm. When the cross section SEM image was examined, it was found that the

organic semiconductor thin film that was enlarged was approximately thickness 0.5 μm . Current-voltage measurements were taken to examine the electrical properties of the heterostructures. The barrier height, ideality factor and saturation currents were calculated from the calculated basic diode parameters of MgPc thin film in the forward feed direction. For n-Si/MgPc the barrier height was calculated as 0.78 eV, ideality factor 8.04 and saturation current 1.23 E^{-9} . For p-Si/MgPc the barrier height was calculated as 0.64 eV, ideality factor 4.03 and saturation current 1.22 E^{-6} . When the photosensitivity results were examined, the sensitivity of n-Si/MgPc thin film to light was observed to be about 100 times, whereas the sensitivity of p-Si/MgPc thin film to light was observed as 10 times.

Key Words : MgPc, Phthalocyanin, Chemical Spray Technique, Semi-Conductors.

2019, 59 Pages

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	iii
İÇİNDEKİLER	v
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	x
ÖNSÖZ	xii
1.GİRİŞ	1
2.KURAMSAL BİLGİLER.....	4
2.1.Organik Yarıiletkenler ve Özellikleri.....	4
2.1.1.Ftalosiyanimler	7
2.1.2.Ftalosiyanim Genel Yapısı.....	9
2.2.Ftalosiyanim İnce Film Üretim Yöntemleri.....	10
2.2.1.Kimyasal Sprey Püskürtme Yöntemi	10
2.3.Silisyumun Yapısal Özellikleri.....	11
2.4.P-n Eklemler	17
2.4.1. Heteroeklemler	20
2.5.Güneş Pilleri	22
2.5.1. p-n Homoeklemler Güneş Pilleri.....	23
2.5.3 p-n Heteroeklem Güneş Pilleri.....	24
2.5.4. Schottky Eklem Güneş Pilleri	25
2.5.5. İnce Film Güneş Pilleri	26
2.5.6. Organik İnce Film Güneş Pilleri.....	27
3.MATERYAL VE YÖNTEM	28
3.1. Organik Yarıiletken MgPc İnce Filmlerin Büyütülmesi	28
3.2. Hazırlanan MgPc İnce Filmlerin Yapısal ve Morfolojik Özelliklerinin Belirlenmesi	29
3.3. Hazırlanan MgPc İnce Filmlerin Optik Özelliklerinin İncelenmesi.....	32
3.4.Organik-İnorganik Hibrid Heteroeklemlerin Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi	34
3.4.1.Elektriksel Omik Kontakların Hazırlanması	34
3.4.2. Akım-Gerilim Karakteristiklerinin Elde Edilmesi.....	35
3.4.3. Diyot Parametrelerinin Hesaplanması	35
4.ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	36
4.1.Organik Yarıiletken MgPc İnce Filmlerin Yapısal ve Yüzey Özellikleri.....	36
4.1.1.Organik Yarıiletken MgPc İnce Filmlerin XRD Analiz Sonuçları.....	37
4.1.2. Yarıiletken MgPc Filmlerin Raman Spektrumu Sonuçları.....	42
4.1.3.Organik Yarıiletken MgPc Filmlerin Yüzey Morfolojileri	46

4.2. Organik Yarıiletken MgPc İnce Filmlerin Elektriksel Özellikleri	48
4.2.1. Organik Yarıiletken MgPc İnce Filmlerin Akım-Gerilim Karakteristikleri	48
4.2.2. Organik Yarı İletken MgPc İnce Filmlerin Fotovoltaik Özellikleri	50
4.2.3. MgPc/Corning İnce Filmlerin Optik Özellikleri	53
5.SONUÇ VE ÖNERİLER.....	55
6.KAYNAKLAR.....	57

ÇİZELGE DİZİNİ

Çizelge 2.1 : Silisyum yarıiletkeninin çeşitli parametreleri (Sze ve Kwok 2007).	16
Çizelge 4.1: MgPc İnce Filmlerin Parçacık Boyutu, Dislokasyon Yoğunluğu ve Zorlama Değerleri.....	41
Çizelge 4.1: n ve p tipi Si Altlıklar Üzerine Büyütülen MgPc Filmlerin Elektriksel Parametreleri.....	50

ŞEKİL DİZİNİ

Şekil 2.1 : Donör Akseptör Heteroeklemin Şematik Gösterimi	6
Şekil 2.2: Ftalosiyanın genel yapısı	8
Şekil 2.3 : ZnPc ve MgPc Genel Yapısı	9
Şekil 2.4 : Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemleri Şematik Gösterimi.....	10
Şekil 2.5 : Silisyumun elektron yerleşimi ve bağ yapısı.....	12
Şekil 2.6 : n-tipi yarıiletkenin termal dengedeki enerji band diyagramı (Sze M. S., 2007)	13
Şekil 2.7 : p-tipi yarıiletkenin termal dengedeki enerji band diyagramı (Sze M. S., 2007).....	14
Şekil 2.8 : Si kristali indirekt geçişli bir yarıiletken, yasak enerji aralığı ise 1.12 eV'dur....	15
Şekil 2.9 : p-n eklem oluşumu (a) p-tipi ve n-tipi bölgelerin eklem oluşmadan önceki durumları (b) p-n eklem, vakum seviyesinin band profili ve yarıiletkenin band seviyelerinin şematik gösterimi (Umesh ve Singh 2008).....	18
Şekil 2.10 : İleri yönde beslenen bir p-n eklem şematik gösterimi (P. Aydoğan, 2006).....	19
Şekil 2.11 : Ters yönde beslenen bir p-n eklem şematik gösterimi (P. Aydoğan, 2006)	20
Şekil 2.12: p ve n tipi iki farklı yarıiletkenin ve b) p-n heteroeklemin enerji band diyagramları (Tyagi M.S. 1991).....	20
Şekil 2.13: Schottky güneş pilinin enerji-bant diyagramı (Tyagi M.S. 1991).....	25
Şekil 3.1 : n ve p tipi Si ve Corning cam altlık üzerine büyütülen MgPc ince filmlerin görüntüleri.....	29
Şekil 3.2 : Bragg Yasası Şematik Gösterimi	30
Şekil 3.3 : Rayleigh Saçılması ve Raman Saçılması	31
Şekil 3.4 : Yüzeye gelen ışık demetinin yüzeyden ideal yansıma ve geçişinin şematik gösterimi.	32
Şekil 3.5 : Diyotun akım gerilim karakteristiği	35
Şekil 4.1 : n-Si Altlık Üzerine Büyütülen MgPc İnce Filmlerin XRD Analizi.....	38
Şekil 4.2 : p-Si Altlık Üzerine Büyütülen MgPc İnce Filmlerin XRD Analizi	39
Şekil 4.3 : p-Si Altlık Üzerine Büyütülen MgPc İnce Filmlerin XRD Analizi.....	40
Şekil 4.4 : n-Si Üzerine Büyütülen MgPc İnce Filmin Raman Spektrumu.....	42
Şekil 4.5 : p-Si Üzerine Biriktirilen MgPc İnce Filmin Raman Spektrumu.....	43
Şekil 4.6 : Corning Cam Üzerine Biriktirilen MgPc İnce Filmin Raman Spektrumu.....	44
Şekil 4.7 : p-Si, n-Si ve Corning Cam Üzerine Büyütülen MgPc İnce Filmlerin Raman Spektrumlarının Birlikte Gösterimi	45
Şekil 4.8 : n-Si ve p-Si Üzerine Büyütülen MgPc İnce Filmlerin Yüzey SEM Görüntüsü.....	46
Şekil 4.9 : Si Üzerine Büyütülen MgPc İnce Filmlerin Kesit SEM Görüntüsü	47
Şekil 4.10 : nSi Altlık Üzerine Büyütülen MgPc İnce filminin yarı-logaritmik akım-gerilim karakteristiği	48
Şekil 4.11 : pSi Altlık Üzerine Büyütülen MgPc İnce filminin yarı-logaritmik akım-gerilim karakteristiği	49
Şekil 4.12 : n-Si Altlık Üzerine Büyütülen MgPc İnce filminin yarı-logaritmik akım-gerilim karakteristiği	51
Şekil 4.13 : pSi Altlık Üzerine Büyütülen MgPc İnce filminin yarı-logaritmik akım-gerilim karakteristiği	52

Şekil 4.14 : Corning Cam Altlık Üzerine Büyütülen MgPc ince Filmin Yansıma Grafiği.....53
Şekil 4.15 : Corning Cam Altlık Üzerine Büyütülen MgPc ince Filmin Geçirgenlik Grafiği54

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Al	: Alüminyum
As	: Arsenik
ALE	: Atomik Tabaka Epitaksi (Atomic Layer Epitaxy)
CdAlS	: Kadmiyum Alüminyum Sülfür
CdS	: Kadmiyum Sülfür
CdSe	: Kadmiyum Selenür
CdZnS	: Kadmiyum Çinko Sülfür
CVD	: Kimyasal Buhar Biriktirme (Chemical Vapour Deposition)
E_a	: Akseptör Enerji Seviyesi
E_d	: Yarıiletken Donör Enerji Seviyesi
E_F	: Fermi Enerji Seviyesi
E_H	: Hidrojen Atomunun İyonlaşma Enerjisi
ϵ_r	: Yarıiletken Bağlı Dielektrik Sabiti
GaAs	: Galyum Arsenik
HOMO	: İşgal Edilmiş En Yüksek Moleküler Orbital (The Highest Occupied Molecular Orbital)
\vec{k}	: Dalga Vektörü
LED	: Işık Yayan Diyot (Light Emitting Diode)
LUMO	: Boş Kalmış En Düşük Moleküler Orbital (The Lowest Unoccupied Molecular Orbital)
m_e	: Elektronun Kütlesi
m_e^*	: Elektronun Etkin Kütlesi
MPc	: Metaloftalosiyenin
Mg	: Magnezyum
MgPc	: Magnezyumftalosiyenin
N	: Azot
N_A	: Akseptör Atomlarının Konsantrasyonu
N_D	: Donör Atomlarının Konsantrasyonu
OLED	: Organik Işık Yayan Diyot (Organic Light Emitting Diode)
OTFT	: Organik Alan Etkili Transistör (Organic Field Effect Transistor)
P	: Fosfor

Pc	: Ftalosiyenin
PVD	: Fiziksel Buhar Biriktirme (Physical Vapour Deposition)
Sb	: Antimon
Si	: Silisyum
V_{0c}	: Açık Devre Gerilimi
ZnPc	: Çinkoftalosiyenin
ZnS	: Çinko Sülfür
ϕ	: Akı

ÖNSÖZ

Yüksek Lisans eğitimim boyunca bana karşı her zaman son derece sabırlı olan, bilgi ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, her zaman destek olan çok sevgili hocam Sayın Doç.Dr. Beyhan TATAR'a,

Bana İTÜ Kimya Metalurji Fakültesi Yüzey Teknolojileri Laboratuvarı, Korozyon ve Karakterizasyon Laboratuvarlar'nda çalışma imkânı veren hocam Sayın Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN'e ve tüm deney aşamalarında bana destek olan hocam Dilek DEMİROĞLU'na,

Yüksek Lisans Eğitiminin bana kazandırdığı değer olan, birlikte çalışma imkanı bulduğum arkadaşım Canan YÖNEY'E,

Çok değerli AİLEME,

Saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Bahar GEZEROĞLU

1.GİRİŞ

Sürekli gelişen teknolojiye paralel olarak güncel enerji ihtiyacında da düzenli olarak bir artış meydana gelmektedir. Bu enerji ihtiyacındaki artışı karşılayabilmek önemli olmakla birlikte alternatif temiz enerji kaynaklarıyla bu ihtiyacı karşılamak daha da önemli bir hal almıştır. Özellikle güneş enerjisi bu alternatif temiz enerji kaynakları içerisinde çok önemli bir yer kaplamaktadır. Eskiden beri güneş enerjisinin çok farklı kullanım alanları olmakla beraber özellikle fotovoltaik pil teknolojilerinin gelişmesiyle birlikte günümüzde güneş enerjisini doğrudan elektrik enerjisine çeviren güneş pillerinin kullanımı da çok yaygın hale gelmiştir. Güneş pilleri maliyet verim performansı açısından daha ekonomik hale gelmesiyle beraber temiz enerji ihtiyacıyla ilgili çok önemli bir aşama kaydedilmiş olacaktır. Bu sorunun en önemli çözümlerinden biride daha ucuz ve üretimi daha kolay olan malzeme kullanımüdür. Bu alternatif malzeme arayışında daha düşük maliyetli ve kolay üretilebilir olan organik malzemeler oldukça dikkat çekmiştir ve son yıllarda özellikle organik güneş pilleri bu anlamda çok büyük önem kazanmıştır.

Son yıllarda organik yarıiletken malzemelerdeki gelişmelere paralel olarak bunların opto-elektronik teknolojisindeki kullanımı da artmıştır. Organik yarıiletken malzemeler optoelektronik teknolojisinde kullanım olarak inorganik yarıiletken malzemelere kıyasla bazı noktalarda birçok avantaja sahiptir. Organik yarıiletken malzemelerin çeşitlilik olanağı sağlayan neredeyse sınırsız sayıda kimyasal bileşimi mümkündür ve bu çeşitlerden bazılarının görünür bölgede yüksek absorbe kabiliyetlerinden dolayı çok ince yapıda fotovoltaik hücre ve fotodetektör hazırlanabilmektedir. İnorganik yarıiletken malzemelerin ise çeşitliliği sınırlıdır. Organik yarıiletken malzemeleri elektroniğin temel taşı olan silisyuma uyumlu olmaları daha da önemli kılmıştır, farklı altlık malzeme kullanılabilmesi esnek olan altlık uygulamalarına fırsat vermiştir. Günlük yaşantıda LED olarak bilinen ve inorganik olan ışık yayan diyotların düşük kırılma indislerinden dolayı reabsorbsiyon kaybı vardır, bu dezavantaj organik ışık yayan diyotlar olan OLED’lerde neredeyse yoktur.

Organik yarıiletken ailesinden olan ftalosiyanınların kolay hazırlanabilmesi, büyük çaplarda kolay uygulanabilirliği, ısı, nem, ışık karşısındaki dayanıklılığı, yakın infrared bölgede

yüksek soğurma özelliklerine sahip olmalarından dolayı pek çok sayıda çalışmada yer almışlar ve ftalosiyanimler literatürde önemli bir yer almıştır (Sharma G.D 2006). Ftalosiyanimler (Pc) ilk kez 1928 yılında sentezlenmiş olup, ftalosiyanimler üzerine sistematik olarak 90 yıldan daha fazla süredir çalışılmaktadır. Günümüzde de bu malzemeyle ilgili çalışmalar çok yoğun bir şekilde devam etmektedir.

Organik yarıiletken ailesinin bir üyesi olan ftalosiyanimler güneş pili, optik ve gaz sensörü gibi bir çok uygulama alanında sıklıkla kullanılmaktadır. Ayrıca ftalosiyanimler ışık yayan diyot (LED), moleküler termometre, magnet ve değişik gazların algılanmasında algılayıcı madde olarak en çok aranan malzeme grubu olduğu gibi alan etkili transistörlerden, fotovoltaiik aygıtlara, optik veri depolamadan, güneş pillerine, atmosferik kirliliğe neden olan zehirli gazların algılanmasından, fotodinamik kanser terapisinde foto algılayıcı madde olarak kullanılmasına kadar geniş uygulama potansiyeline sahiptirler. Ftalosiyanimlerin bu uygulamalardaki kullanımı esasen ince film halindeki yarıiletken ftalosiyanim malzemenin elektriksel ve optik özelliklerinin belirlenmesi temeline dayanmaktadır (Roy M.S., 2004).

Organik yarıiletken malzeme olan ftalosiyanimler ayrıca dayanıklı boya yapımında, fotokopi makinelerinde ve lazer yazıcılardaki kimyasal sensörlerde, sıvı kristal renkli ekran uygulamalarında, yakıt pillerinde elektrokatalizör olarak, fotovoltaiik hücrelerde benzinin oktan sayısının arttırılmasında ve petrol ürünlerinde istenmeyen kükürtlü bileşiklerin giderilmesinde katalizör olarak kullanılmaktadır.

Ftalosiyanimin moleküler yapısının merkez boşluğuna farklı geçiş metallerinin eklenmesiyle metal ftalosiyanimler oluşmaktadır ve bu metalin yerleşimi yeni yapının fiziksel özellikleri değiştirmektedir. Metalli ftalosiyanimler (MPc) yüksek konjuge π -elektron sistemi ve kimyasal kararlılıklarından dolayı çok amaçlı organik maddelerdir. Metal ftalosiyanimlerin dikkat çekici elektriksel özelliklerinden dolayı güneş pili, fotodiyot ve çeşitli sensör aygıtların yapımında olmak üzere birçok uygulama alanında büyük ilgi görmektedirler.

Organik yarıiletken olan ftalosiyanimin yapısının merkez boşluğuna Mg atomunun yerleştirilmesi ile elde edilen MgPc molekülünün 1958 yılında David Kearns ve Melvin Calvin tarafından fotovoltaiik özellik gösterdiği keşfedilmiştir. MgPc organik yarıiletken malzemesi ayrıca kolay hazırlanabilme, kolay uygulanabilirlik ve ısı, nem, ışık gibi çevresel faktörlerden

karşısında dayanıklılık özelliklerinden dolayı fotovoltaik çalışmalar için dikkat çekici bir malzemedir.

Bu çalışma kapsamında ilk kez Corning cam ve n tipi ve p tipi silisyum althıklar üzerine kimyasal sprej püskürtme yöntemi ile MgPc ince film büyütülmüştür. Üretilen filmler yapısal, yüzeysel, elektriksel ve optiksel açıdan incelenmiştir.

2.KURAMSAL BİLGİLER

2.1.Organik Yarıiletkenler ve Özellikleri

Sentetik malzemeler günlük yaşantımızın birçok alanında yer almaktadırlar. Polimer malzemeler kendilerini avantajlı kılan bazı özelliklere sahiptirler ve bu özellikleri sayesinde endüstri alanında kullanılmaya elverişlidirler. Son yıllarda elektronik ve malzeme alanındaki ilerlemeler ile beraber polimer malzemeler elektronik çalışmalarında aranan malzemeler haline gelmişlerdir.

İnorganik yarıiletken malzeme olan silisyum mikroelektronik teknolojisinin ve optoelektronik teknolojisinin gelişmesinde, bu teknoloji ile daha yaygın ve daha kullanışlı aygıtlar üretilmesinde büyük rol oynamıştır. Bugün hala üretilen mikroelektronik ve optoelektronik aygıtların %90'ından fazlasının yapı taşı silisyumdur.

Bunların yanında endüstriyel uygulamalarda maliyet ve hacim düşürmek amacı ile alternatif malzemeler aranmaktadır. Bu arayışta organik yarıiletkenler yüksek altyapı maliyeti getirmeme, geniş alanlara ve esnek alanlara uygulanabilme ve kolay bir şekilde üretilbilme gibi özellikleri ile ön plana çıkmışlardır. Organik yarıiletken malzemeler optoelektronik ve mikroelektronik alanlarında üstün nitelikli malzemelerdir.

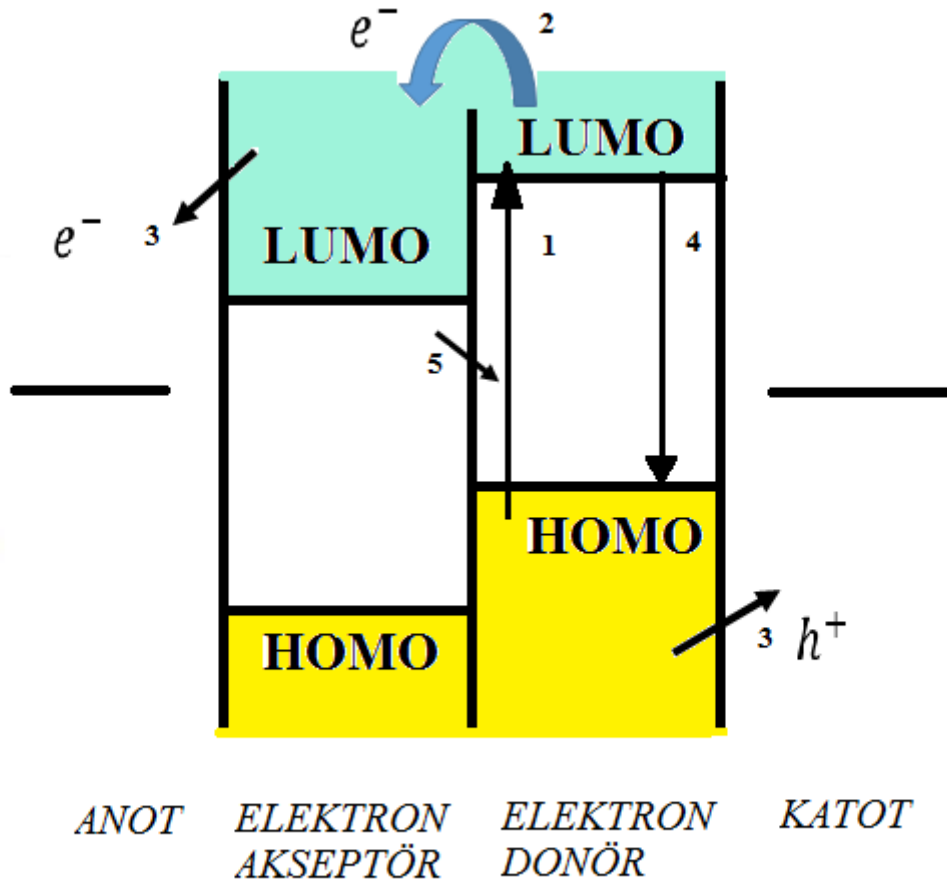
Organik yarıiletken malzemeler ile ilgili ilk çalışmalar 1980'li yıllarda başlamıştır. İlk defa organik diyot Ching W. Steven Van Slyke tarafından East Kodak'ta üretilmiştir.

Organik yarıiletken malzeme çalışmaları için ilk adımlar 1980'li yıllarda atılmıştır. 1987'de ilk organik diyot Eastman Kodak'ta Ching W. Tangand Steven Van Slyke tarafından üretilmiştir. İlerleyen yıllarda yarıiletken organik malzemeler kullanılarak üretilen aygıt çalışmaları hızlanmıştır. Bugün de organik yarıiletken tabanlı yarıiletken cihaz üretim çalışmaları yoğun olarak devam etmektedir.

Daha sonraki yıllarda, iletken organiklerle oluşturulan cihaz üretimi üzerine yapılan çalışmalar hız kazanmıştır ve 2000 yılında Nobel fizik ödülü, kimya dalında iletken polimerler üzerinde yaptıkları çalışma ile Alan J.Heeger, Alan G. MacDiarmid, ve Hideki Shirakawa'ya verilmiştir. Son yıllarda organik tabanlı oluşturulan elektronik cihaz üretimiyle ilgili yapılan çalışmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir.

Organik yarıiletkenlerin çeşitleri alt tabanlı diyot uygulamaları mikroelektronik ve optoelektrik teknolojisinde yoğun olarak kullanılmaktadır. Organik yarıiletkenler, diyot uygulamalarının yapıtaşı olmalarının yanında organik alan etkili ince film transistörler (OTFT), organik ışık yayan diyotlar (OLED), organik güneş pilleri, lazer boya ve organik fotovoltajlar gibi elektronik aygıt teknolojilerinde sıklıkla kullanılmaktadırlar.

Organik yarıiletken malzemelerin fotovoltaj özellikleri organik yarıiletken malzemelerde olduğu gibi enerji bandı modeli ile açıklanamamaktadır. İnorganik güneş pillerinde üç boyutlu kristal yapı vardır, ancak organik güneş pillerinde durum daha farklıdır. Organik yarıiletken malzemelerde, inorganik malzemelerdeki enerji bandı modeli yerine farklı molekül içi ve moleküller arası etkileşimler yer alır. Organik malzemelerin enerji modeli HOMO (The Highest Occupied Molecular Orbital) ve LUMO (The Lowest Unoccupied Molecular Orbital) olarak adlandırılan ayrık moleküler orbital enerjileri yardımı ile açıklanabilir. Kovalent bağlı hidrokarbonların π -orbitalleri düşük enerjili bağlayıcı π -bağlanma orbitali ve yüksek enerjili karşıt bağlayıcı π^* -antibağlanma orbitali olmak üzere iki ayrı orbitalden oluşur. HOMO (π -orbitali) işgal edilmiş en yüksek moleküler orbital, LUMO (π^* -orbitali) ise boş kalmış en alt moleküler orbitaldir. Organik yarıiletken malzemenin enerji bant aralığı HOMO ve LUMO arasındaki enerji farkı olarak kabul edilir. Enerji bant aralığının enerjisi ile eşit veya daha büyük enerjiye sahip fotonların malzeme tarafından soğurulması ile bağlanma ve antibağlanma orbitallerinde eksitonlar oluşur. Elektrostatik kuvvetler ile birbirine bağlanmış elektron boşluk çiftlerinden oluşan eksitonlar, malzeme içerisinde birlikte hareket ederler. Heteroeklemler tarafından meydana gelen elektrik alan yardımıyla eksiton olarak adlandırılan elektron-boşluk çifti birbirinden ayrılır. Elektrik alanın uyguladığı kuvvet ile elektron, soğurucu molekülün iletim bandındayken akseptör molekülün iletim bandına atlar. Bu şekilde elektronlar ve boşluklar farklı bölgelerde toplanmış olur. Ve bu düzenin bozulmaması için elektron ve boşluklar farklı malzemelerde toplanır. (Zafer, 2006)



Şekil 2.1 : Donör Akseptör Heteroeklemin Şematik Gösterimi

Organik yarıiletken malzemelerde yük taşıyıcılar sadece fotonların soğurulması ile oluşmaz. Eksitonlar dışarıdan kuvvet etki etmedikçe birbirlerinden ayrılamazlar çünkü birbirlerine sıkı bir şekilde bağlıdır.

Güneş spektrumu ile kıyaslandığında organik fotovoltaik malzemelerin optik absorpsiyon spektral aralığı daha dar iken inorganik fotovoltaik malzemelerin daha geniştir. İnorganik fotovoltaik malzemelerin mobiliteleri organik fotovoltaik malzemelerin mobilitelerine göre daha yüksektir. Organik fotovoltaik malzemelerin absorpsiyon katsayısı yüksektir ve değer olarak 100 nm'den daha ince olan filmlerde 10^7 cm^{-1} civarındadır. Dahası organik yarıiletken malzemeler tek boyutlu oldukları için yükek bir anizotropikliğe sahiptirler, anizotropiklik yarıiletken cihaz tasarımında aranan özelliklerdendir.

2.1.1.Ftalosiyeninler

Organik yarıiletken ailesinden olan ftalosiyeninler ilk kez South Metropolitan Gas Company'de, 1907 yılında , A. Braun ve J. Tcherniac tarafından tesadüf eseri olarak sentezlenmiştir.

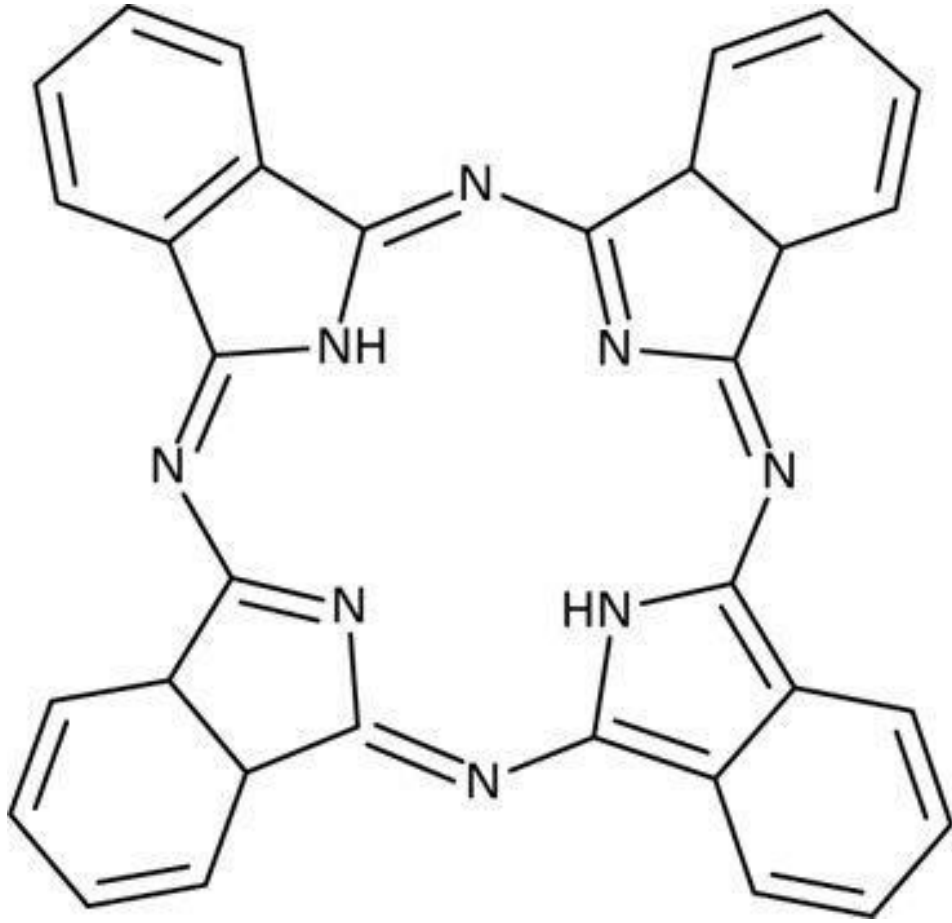
20 yıl sonra 1927 yılında Diesbach ve von der Weid tarafında Fribourg Üniversitesi'nde o'dibromobenzen ve bakır siyanürün reaksiyonu esnasında CuPc elde edilmiş ancak yapısı açıklanamamıştır. 1928 yılında Scottish Dyes şirketinde Dunsworth ve Drescher tarafından ftalik anhidrit ve amonyaktan ftalimit sentez, sırasında ftalosiyenin açığa çıktığı kanıtlanmıştır. Linstead ve ekibinin çalışmaları sonucunda 1933 yılında ftalosiyenin organik yarıiletken molekülünün yapısı aydınlatılmıştır. Ayrıca Linstead bir takım fizikokimyasal ölçümler yaparak ftalosiyeninlerin yapısının doğruluğunu ispatlamıştır. X-ışınları ve ya elektron mikroskop ve benzeri yöntemler ile makrosiklik yapıların düzlemselliği saptanmıştır.

1930-1950 yılları arasında ftalosiyenin moleküllerinin polimorfizm, magnetik, katalitik, yükseltgenme, indirgenme, iletkenlik özellikleri ve fotokimyası araştırılmıştır. (Leznoff, C.C.;Lever, A.B.P. : (1989). Phthalocyanines: Propertiesand ApplicationsI , Volume I, VCH Publishers, Inc., New York.)

Ftalosiyenin ismi ilk kez 1933 yılında Reginald P. Linstead tarafından mineral yağı (naphta) ve koyu mavi (siyanin) sözcüklerinin yunanca karşılıklarının birleştirilmesi ile oluşturulmuştur.

Ftalosiyenin molekülleri genel olarak düzlemsel makrosiklik yapıya sahiptirler. Hückel kuralına göre ftalosiyeninler aromatiklerdir. Nötralliğin sağlanabilmesi için aromatik halmaya iki tane proton ve ya bir tane metal iyonu bağlanmalıdır. (Gaspard, Maillard, 1987, Structuredesphthalocyaninestetratertio-butylees: mecanisme de la synthese, Tetrahedron, 43(6), 1083-1090.). Farklı üretim metodlarıyla üretilen ftalosiyeninlerde farklı kristal yapılar gözlemlenmiştir. (Hurley, Robinson, M.A. and Trotz, S.I., 1967. Complexesderivedfrom 1,3-diiminoisindoline-containing ligands. II. Stepwiseformation of nickelphtalocyanine, Inorg. Chem., 6(2), 389-392.).

Ftalosiyeninler doğada bulunduğu en önemli iki formları α ve β formlarıdır. β formu α formuna göre termodinamik olarak daha kararlı bir yapıya sahiptir. Eğer α formu 200°C 'den daha yüksek sıcaklığa maruz bırakılırsa β formuna dönüştürülebilir. Ftalosiyenin moleküllerinde gözlenen bir diğer kritik yapı ise x formudur. Bazı ftalosiyeninlerin x formu yüksek fotoduyarlılık ve yüksek absorpsiyon kabiliyetlerinden dolayı optoelektronik uygulamalarında dikkat çekmiştir. (Yang, C.H. and Chang, C., 1982. Complexes derived from phthalonitrile, the intermediate to nickel phthalocyanine, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 2539-2540.).

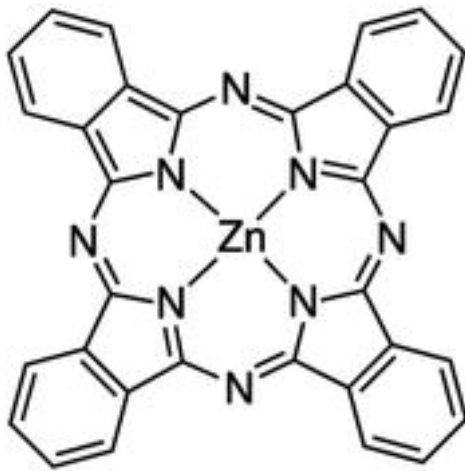


Şekil 2.2: Ftalosiyenin genel yapısı

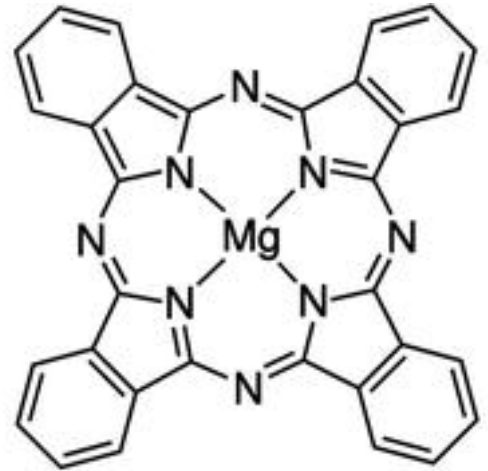
2.1.2.Ftalosiyenin Genel Yapısı

Organik yarıiletken ailesinden olan ftalosiyaninler kararlı bir yapıya sahiptirler. α , β , γ , δ , π , χ , ρ , ϵ fazlarının keşfedilmesi polimorfizm özelliklerinin dikkat çekmesine neden olmuştur. 1967 yılında elektrofotografide metali olmayan ftalosiyaninlerin χ fazı kullanılmıştır. Daha sonra 1977 yılında yine aynı alanda ρ fazı, 1980'lerin sonlarına doğru ise η ve τ fazları kullanılmıştır. Ftalosiyaninler elektrofotografi uygulamalarında fotoiletken tabakalarında fotoreseptör olarak kullanılmıştır. 1930-1960 yılları arasında ftalosiyaninler birçok malzeme grubu için renklendirici olarak kullanılmışlardır.

1930' lu yıllardan 1960' lı yıllara kadar ftalosiyaninler çeşitli malzemeler için renklendirici olarak kullanıldı (Thomas 1990). Organik yarıiletken olan ftalosiyaninlerin merkez boşluğuna bir metal atomunun yerleştirilmesi ile elde edilen metalftalosiyaninler birçok uygulama alanına sahiptirler. Metalftalosiyaninler lineer optik, elektro kimyasal cihazların yapımında ve Langmiur-Blodgett (LB) filmlerde kullanılırlar. Metal ftalosiyaninler ile yüksek kalitede ince film üretilebilir ve de metal ftalosiyaninler kristal yapıları değiştirilerek farklı açılardan inceleme olanağı sunarlar.



ZnPc

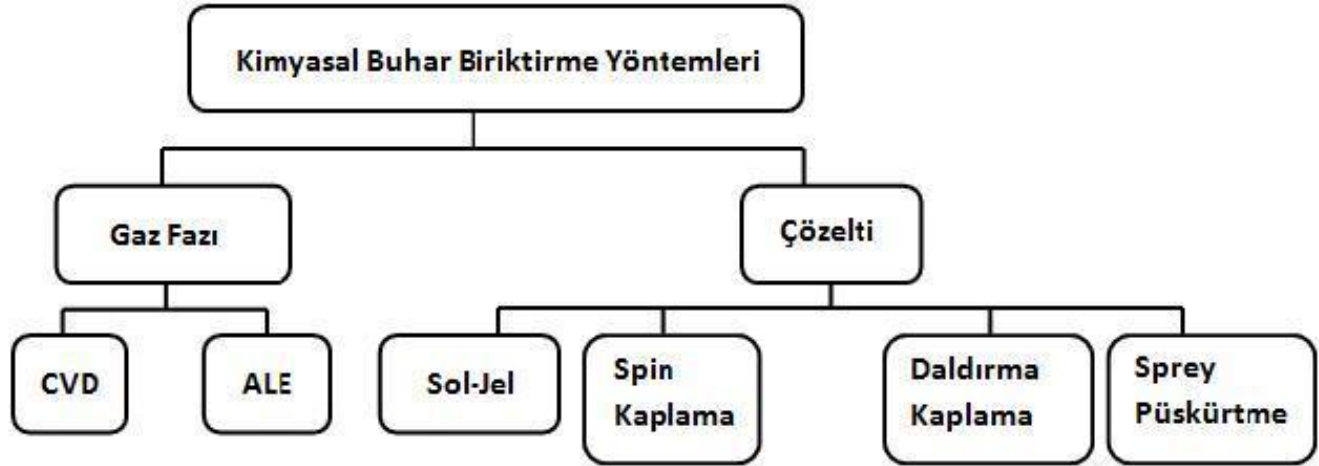


MgPc

Şekil 2.3 : ZnPc ve MgPc Genel Yapısı

2.2.Ftalosiyanin İnce Film Üretim Yöntemleri

İnce film büyütme yöntemleri fiziksel buhar biriktirme (PVD) ve kimyasal buhar biriktirme (CVD) olmak üzere iki ana grupta incelenmektedir. Fiziksel buhar biriktirme (PVD), katı bir kaynağın vakum altında atomizasyonu veya buharlaştırılması ve bu maddenin kaplama oluşturmak için altlık üzerine biriktirilmesi sürecidir. Kimyasal buhar biriktirme ile ince film büyütme tekniği gaz ve çözelti olmak üzere fazlarına göre ikiye ayrılır. Gaz fazında kimyasal buhar biriktirme (CVD), atomik tabaka epitaksi (ALE); çözelti fazında ise sol-jel, spin ve daldırma kaplama ve sprey püskürtme başlıca kaplama yöntemleri olarak sıralanabilir.



Şekil 2.4 : Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemleri Şematik Gösterimi

2.2.1.Kimyasal Sprey Püskürtme Yöntemi

Kimyasal sprey püskürtme (Spray Pyrolysis) tekniği elde edilecek ince film için belirli molaritelerde hazırlanan çözeltilerin belirli hacimlerde karıştırılarak ısıtılan tabanlar üzerine püskürtülmesiyle yarı iletken filmlerin üretilmesini sağlayan bir kimyasal çöktürme tekniğidir. Bu teknikle CdS, ZnS, ZnSe, CdSe, CdZnS, CdAlS gibi ikili ve üçlü bileşiklerin yanı sıra fotovoltaik heteroeklem güneş pilleri de elde edilebilmektedir. Elde edilen filmlerin özellikleri farklı parametrelere göre değişir. Bunlar püskürtülen çözelti miktarı, taban sıcaklığı, püskürtme hızı, tabanın cinsi, püskürtme süresi, püskürtme başlığı ile taban arasındaki mesafe, taşıyıcı gazın cinsi, akış hızı ve kullanılan çözeltinin molaritesidir(Krishnakumar, 1987). Kimyasal

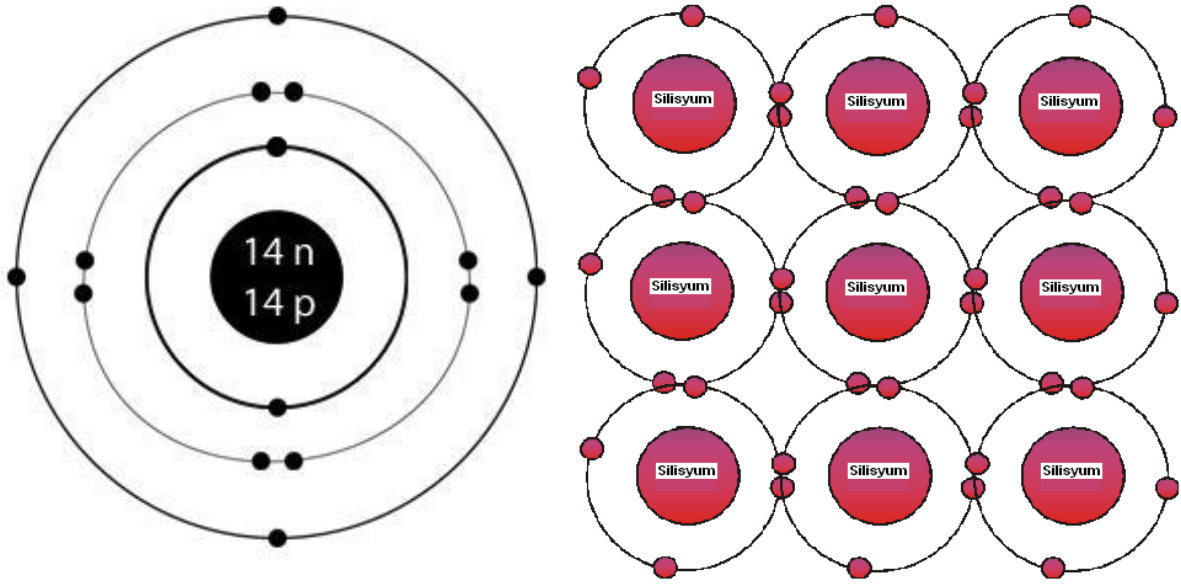
Püskürtme tekniğinde taban materyali olarak genellikle silikonlu ve payreks camlar, titanyum, tungsten, alüminyum gibi metallerin yanı sıra seramik ve polimer malzemeler de kullanılmaktadır (Sze, 1981).

Kimyasal sprej püskürtme yöntemi yüksek kalitede hedef ve altlık gerektirmez ve ince film üretim aşamalarında yüksek vakum ihtiyacı yoktur. Birçok malzemenin sprej çözeltisinin hazırlanması basittir ve rahatlıkla ince filmler altlık üzerine büyütülebilir. Sprej çözelti hazırlanırken parametrelerin kolayca değiştirilmesi ile ince film kalınlığı ayarlanabilir. Uygun sıcaklıklarda (100°C-500°C) ince filmler üretilebilir. İnce film büyütme esnasında sprej çözelti değiştirilerek katmanlı filmler elde edilebilir.

Kimyasal sprej püskürtme yöntemi ile elde edilen ince filmleri özellikleri farklı parametrelere göre değişir. 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 bağlıdır (Patil, 1999).

2.3.Silisyumun Yapısal Özellikleri

Silisyum elementi periyodik tabloda 4A grubunda yer alır ve atom numarası 14'tür. Silisyumun elementinin elektron dağılımı $14\text{Si}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ şeklindedir. Valans kabuğunda dört elektron ($3s^2 3p^2$) olan Silisyum atomunun; silisyum kristali oluştuğunda her Si atomunun 4 valans elektronu ($3s^2 3p^2$) durumundan (sp^3) durumuna geçer. Kristalleşmesi elmas yapıda olan silisyum kristalinin her bir Si atomu diğer 4 komşu Si atomu ile kovalent bağ yapar. Silisyum elementinin elmas yapısında $(0\ 0\ 0)$ ve $(\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4})$ konumlarında iki tane atom bulunmaktadır. Elmas yapının ilkel hücresinde 2 atom, birim hücresinde ise 8 atom bulunmaktadır.



Şekil 2.5 : Silisyumun elektron yerleşimi ve bağ yapısı

Periyodik cetvelde 5A grubunda bulunan As, Sb, P, N elementlerinden herhangi biri Si kristaline katıldığında n-tipi Si elde edilir. Periyodik cetvelde 5A grubunda bulunan bu elementler son yörüngelerindeki beş elektronun dördü ile kovalent bağ oluşturur. Katkılanan 5A grubu elementlerinin kovalent bağ yapmayan tek elektron zayıf bağlıdır ve kolayca serbest kalır, bu elektron ile Si kristaline yapı içinde özgürce hareket edebilen bir elektron verilmiş olur. Katkı atomu elektron verdiği için donör; bu şekilde katkılanan yarıiletken de n-tipi yarıiletken olarak adlandırılır. Elektron veren katkı atomları enerji bant diyagramında iletim bandının altına yerleşirler. Elektron veren katkı atomları donör olarak adlandırıldığı için, enerji bant diyagramında iletim bandının altında oluşturdukları enerji seviyesi donör enerji seviyesi olarak adlandırılır. Donör enerji seviyesi bağıntı (2.1) ile verilebilir.

ϵ_r ;yarıiletken bağıl dielektrik sabiti, m_e elektronun kütlesi, m_e^* elektronun etkin kütlesi, E_H ise hidrojen atomunun iyonlaşma enerjisidir.

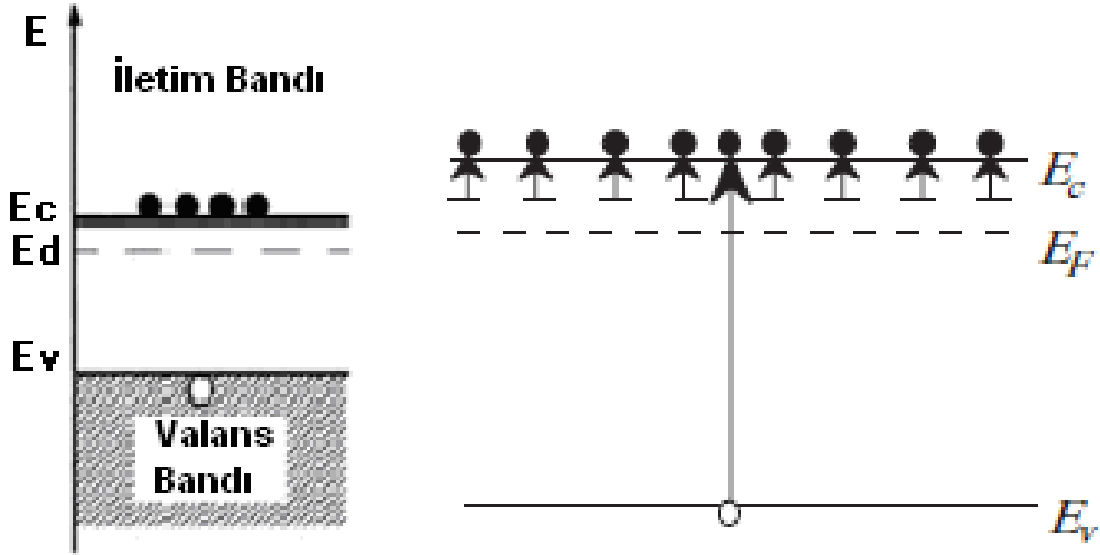
$$E_d = \left(\frac{1}{\epsilon_r}\right)^2 \left(\frac{m_e^*}{m_e}\right) E_H \quad (2.1)$$

n tipi yarıiletkende elektron konsantrasyonu deşik konsantrasyonundan daha yüksektir, elektron konsantrasyonunun daha yüksek olmasının sebebi donörün iyonlaşması ile valans bandında deşik oluşmamasıdır.

n-tipi yarıiletkenin Fermi seviyesi;

$$E_C - E_F = kT \ln \frac{N_C}{N_D} \quad (2.2)$$

(2.2) Bağıntısı ile verilir. Burada N_D donör atomlarının konsantrasyonunu ifade eder. n-tipi yarıiletkende Fermi seviyesi iletim bandının hemen altına yerleşir.



Şekil 2.6 : n-tipi yarıiletkenin termal dengedeki enerji band diyagramı (Sze M. S., 2007)

Periyodik cetvelde 3A grubunda bulunan In, Ga, Al, B ve benzeri elementlerden herhangi biri Si elementine katkılandığından p-tipi Silisyum elde edilir. Periyodik cetvelde 3A grubunda bulunan In, Ga, Al, B ve benzeri elementlerin son orbitallerinde üç valans elektronu bulunmaktadır. Bu üç valans elektronunun üçü de Si atomunun 4 valans elektronundan üç tanesi ile birebir eşleşerek kovalent bağ yapar. Bu durumda Si atomunun bir valans elektronu bağ yapmaz ve karşılığında bir deşik oluşmuş olur. Bu boşluk diğer Si = Si bağlarından bir elektronun bu boşluğa yerleşmesi ile doldurulabilir. Ancak bu durumda da elektronun ayrıldığı yerde bir boşluk oluşmuş olur. Boşluk komşu atomlardan ayrılan elektron ile doldurabilir ancak

sürekli valans bandında bir boşluk oluşmuş olur. Ve bu boşluk örgü içerisinde bağımsız olarak hareket edebilir. Sonuç olarak elektron aldığı için akseptör olarak adlandırılan katkı atomu, Si atomundan bir elektron alarak boşluk oluşturmuş olur. Akseptör atomların Si atomundan elektron almasıyla katkılanan yarıiletken ise p-tipi yarıiletken denir. Akseptör atomları yarıiletken enerji bant diyagramında valans bandının hemen üzerine yerleşirler. Akseptör enerji seviyesi bağıntı (2.2) ile açıklanır.

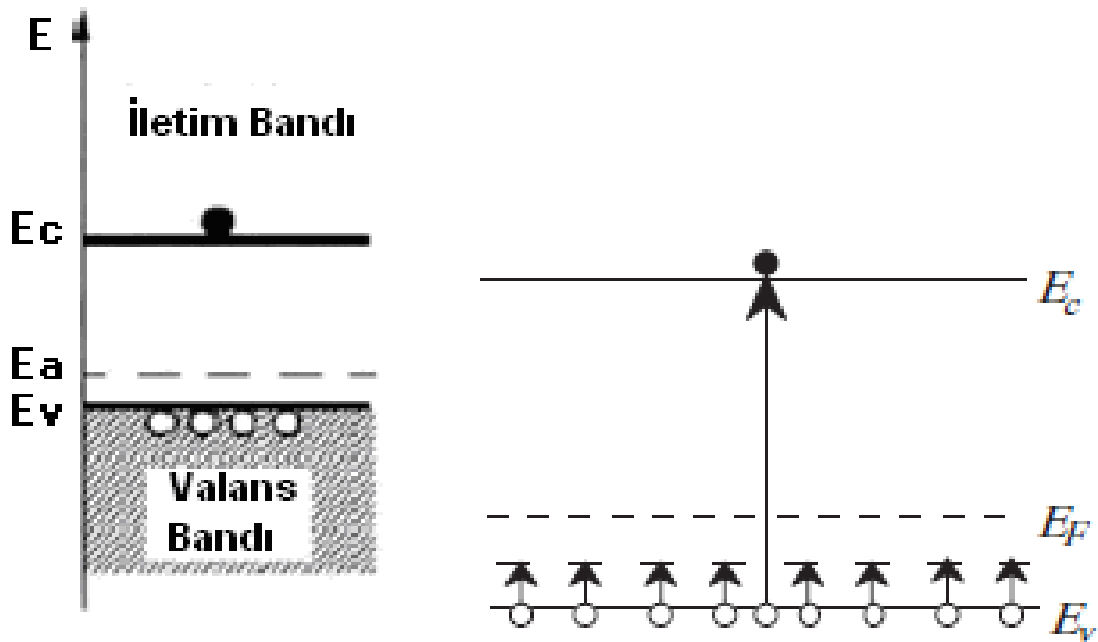
ϵ_r ; yarıiletken bağıl dielektrik sabiti, m_e elektronun kütlesi, m_e^* elektronun etkin kütlesi, E_H ise hidrojen atomunun iyonlaşma enerjisidir.

$$E_a = \left(\frac{1}{\epsilon_r}\right)^2 \left(\frac{m_e^*}{m_e}\right) E_H \quad (2.3)$$

p-tipi yarıiletkenin Fermi seviyesi;

$$E_V - E_F = kT \ln \frac{N_V}{N_A} \quad (2.4)$$

Bağıntı (2.4) ile verilir. Burada N_A akseptör atomlarının konsantrasyonunu ifade eder. p-tipi yarıiletkende Fermi seviyesi valans bantının hemen altına yerleşir.



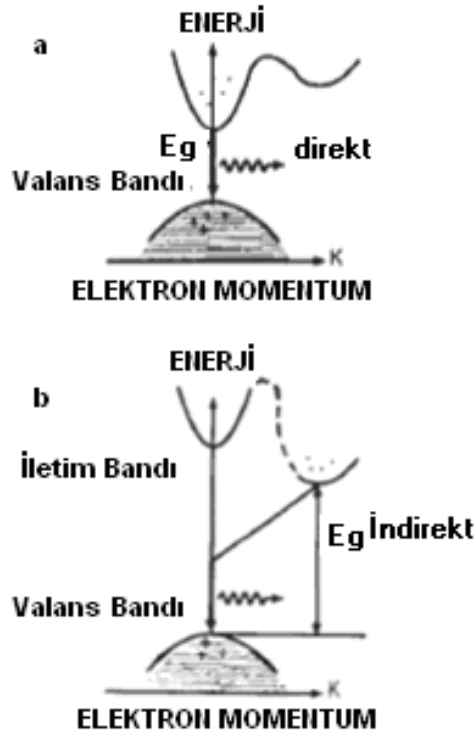
Şekil 2.7 : p-tipi yarıiletkenin termal dengedeki enerji band diyagramı (Sze M. S., 2007)

Yarıiletken üzerine düşen bir fotonun yarıiletken tarafından soğurularak, valans bandındaki bir elektronun yasak bandı aşarak iletim bandına geçmesi direkt geçişler ve indirekt geçişler olmak üzere iki şekilde olabilir:

1. Direkt geçişler
2. İndirekt geçişler

Eğer yarıiletkenin bant yapısı şekilde gösterildiği gibi iletim bandının tabanı ile valans bandının tavanı aynı doğrultuda ($\vec{k}=0$) ise böyle yarıiletkenlere direkt bant geçişli yarıiletkenler denir. Bu; enerji-momentum uzayında dalga vektörü değişiminin sıfır olması anlamına gelir ($\Delta\vec{k}=0$).

İndirekt geçişli yarıiletkenlerde iletim bandının tabanı ile valans bandının tavanı k-momentum uzayında farklı değerlerdedir. Bu da, enerji-momentum uzayında dalga vektöründeki değişimin sıfırdan farklı olması anlamına gelir ($\Delta\vec{k}\neq 0$). Bu geçişte enerji korunur fakat soğurulan fotonun momentumunun, valans bandındaki bir elektronun iletim bandına geçebilmesi için yeterli olmadığından dolayı ortamdaki bir fononun (kristaldeki örgü atomlarının titreşim kuantı) soğurulması veya ortama yayılması gerekmektedir.



Şekil 2.8 : Si kristali indirekt geçişli bir yarıiletkenidir, yasak enerji aralığı ise 1.12 eV'dur

Çizelge 2.1 : Silisyum yarıiletkeninin çeşitli parametreleri (Sze ve Kwok 2007).

Özellikler	Si
Atom yoğunluğu (cm^{-3})	5.02×10^{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 $\gamma(V)$	4.05
Yasak bant aralığı (eV)	1.12 (endirekt)
İletkenlik bandındaki etkin durum yoğunluğu N_c (cm^{-3})	2.8×10^{19}
Valans bandındaki etkin durum yoğunluğu N_v (cm^{-3})	2.65×10^{19}
Asal taşıyıcı konsantrasyonu n_i (cm^{-3})	9.65×10^9
Elektron etkin kütlesi ()	=0.98 =0.19
Boşlukların etkin kütlesi ()	=0.16 =0.49
Elektronların sürüklenme mobilitesi μ_n ($cm^2/V-s$)	1.450
Boşlukların sürüklenme mobilitesi μ_p ($cm^2/V-s$)	500
Doyum hızı (cm/s)	1×10^7
Bozulma alanı (V/cm)	$2.5-8 \times 10^5$
Azınlık taşıyıcı ömrü (s)	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

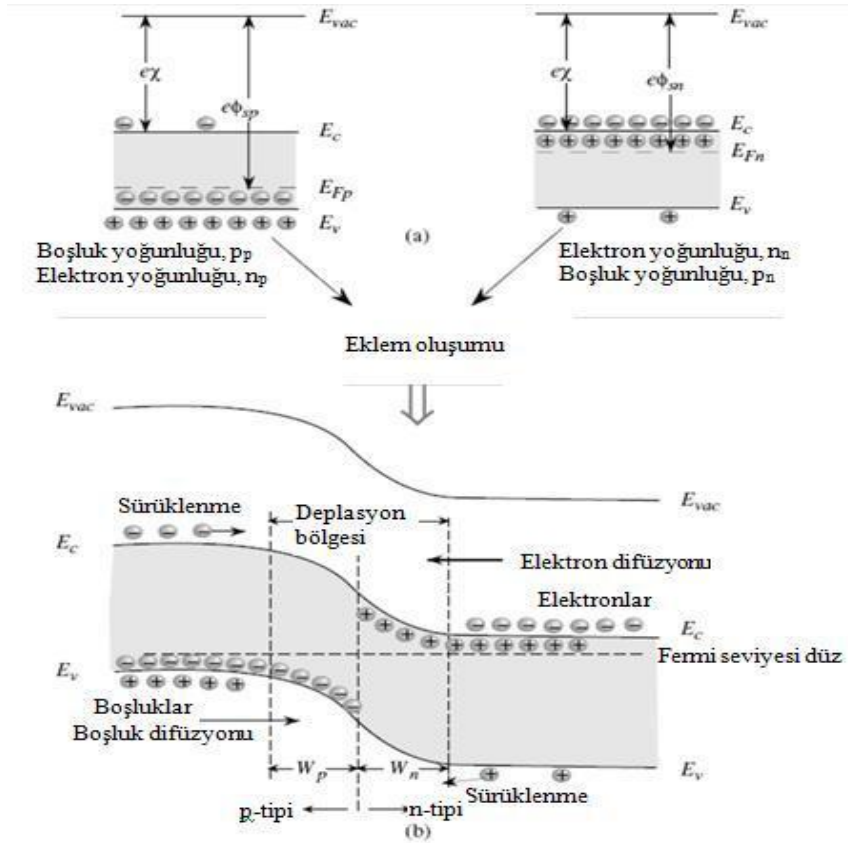
2.4.P-n Eklemler

p-n eklemler yarı iletken tabanlı olan diyot, transistör ve güneş pili gibi uygulamaların temel yapıtaşını oluşturmaktadır. Yarıiletken güneş pillerinde n ve p tipi malzemelerin p-n eklem oluşturmak amacı ile birleştirildiği yüzeyler geniştir. n ve p tipi malzemelerin birleştiği geniş ara yüzeylere düşen fotonların enerjileri yarıiletken malzemedeki serbest elektronların hareket etmesine neden olur. Böyle elektrik akım oluşmuş olur. Saf (nötr) yarıiletkenler alıcı (akseptör) atomlar ile katkılanırsa p tipi yarıiletkenler elde edilir. Saf yarıiletkenler verici (donör) atomlar ile katkılanırsa n tipi yarıiletkenler elde edilir. P-n eklemler katkılanmış n tipi ve p tipi yarıiletkenlerin bir araya getirilmesiyle elde edilir. P-n eklem oluşturulabilmesi için n ve p tipi yarıiletkenlerin beraber üretilmesi gereklidir, çünkü p-n eklem oluşturulabilmesi için n tipi bir yarıiletkenin içerisinde p tipi bir bölge ya da p tipi yarıiletkenin içinde n tipi bir bölgenin oluşması gereklidir.

p-n eklem diğer bir deyişle yarıiletkenin p tipi olan iletkenliğin n tipi, n tipi olan iletkenliğinin p tipine döndüğü bölgedir.

p-n eklemi; p tipi yarıiletken, n tipi yarıiletken ve p-n eklem bölgesi olmak üzere üç bölgeden meydana gelmektedir. Bölgelerin iletkenlikleri birbirlerinden farklıdır. Eklem bölgesi, bu bölgede hareketli yük bulunmadığı için tüketim bölgesi adını almaktadır.

p-n eklemler incelemeye alındığında n ve p tipi yarıiletkenler fiziki olarak eklenmiş gibi varsayılır. p-n eklem bölgesine yakın olan serbest yükler, serbest yüklerin daha az yoğun olduğu tarafa doğru ilerlerler. n tipi bölgenin çoğunluk yük taşıyıcıları serbest elektronlardır ve p tipi bölgeye geçerler. p tipi bölgenin çoğunluk yük taşıyıcıları ise serbest boşluklardır ve n tipi bölgeye geçerler. Serbest elektron ve boşlukların bölgeler arası geçişlerinin sonucunda iki bölgedeki atomlar da iyonlaşır. p tipi bölge eksi yüklenirken, n tipi bölge artı yüklenir. Serbest elektron ve boşlukların bölgeler arası geçişleri termodinamik denge sağlanana dek sürer. p ve n tipi bölgelerin fermi enerji seviyeleri eşitlendiğinde çoğunluk yük taşıyıcılarının hareketi sona erer ve p-n eklem çevresinde elektrik alan meydana gelir. (Oktik,2001)



Şekil 2.9 : p-n eklem oluşumu (a) p-tipi ve n-tipi bölgelerin eklem oluşmadan önceki durumları (b) p-n eklem, vakum seviyesinin band profili ve yarıiletkenin band seviyelerinin şematik gösterimi (Umesh ve Singh 2008).

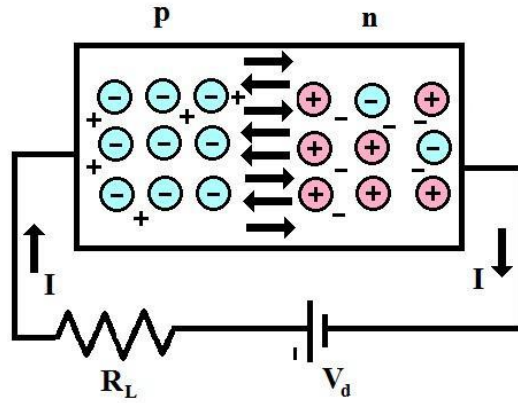
Şekil 2.9’da da görülmektedir ki eğer eklem bölgesine potansiyel fark uygulanmazsa eklemde akım geçmez. Eklemde geçen akım sıfır olduğunda n ve p tipi bölgelerin fermi seviyelerinin birleşmesi düz çizgi halinde olur.

p-n eklem oluşumu sırasında alıcı atomlar ve verici atomlar arasında ‘kontakt potansiyeli’ oluşur. Kontakt potansiyeli n tipi bölgeden p tipi bölgeye geçecek elektronlar için potansiyel duvarı oluşturur. Kontakt potansiyeli azınlık yük taşıyıcıların tersinir olarak bölgeler arası geçişlerini sağlar. Ve bu geçişler sonucunda sürüklenme akımı meydana gelir.

p-n eklemde çoğunluk yük taşıyıcıları difüzyon akımlarını, azınlık yük taşıyıcıları ise sürüklenme akımlarını oluşturur. Difüzyon akımları ile sürüklenme akımları birbirlerini dengelemektedirler. p-n eklem temas potansiyel farkı voltaj kaynağı olmadığı için eklemde

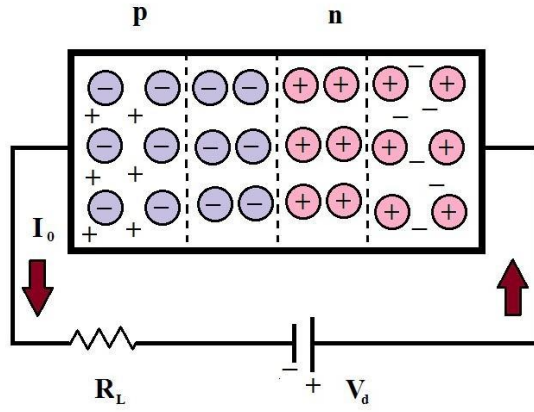
akım geçişini sağlamaz. Gerçekleştirilen deneylerde omik kontakın ısınmaması akımın olmadığını ispatlamıştır. (Oktik,2001)

p-n eklem akımı tek doğrultuda iletmektedir. Ancak difüzyon akımından dolayı p-n eklem bölgesinde oluşan iç elektrik alan hareketli yüklere potansiyel engeli oluşturur. Potansiyel engeli ortadan kaldırmak amacı ile dış devre gerilimi uygulanır. Dış devre geriliminin uygulanmasıyla potansiyel engel ortadan kalkar ve eklemden akım geçer. Potansiyel engeli ortadan kaldırmak amacı ile dış devre gerilimi uygulanması işlemine p-n eklem beslenmesi (kutuplandırılması,polarizasyonu) denir. p-n eklem beslenmesi, ileri yönlü besleme ve ters yönlü besleme olmak üzere iki çeşittir. İleri yönde besleme yapmak için kullanılan dış voltaj kaynağının pozitif kutbu eklem p tipi bölgeye bağlanır, dış voltaj kaynağının negatif kutbu ise eklem n tipi bölgesine bağlanır. Böylece kaynak n-tipi bölgede elektron yoğunluğunu artırırken p tipi bölgede boşluk yoğunluğunu artırır. Kaynağın bu etkisi ile p-n eklem bölgesindeki potansiyel engeli alçalır. Böylece çoğunluk yük taşıyıcılarının sahip olduğu difüzyon kabiliyeti artar. Sürüklenme akımı ile difüzyon akımı arasındaki dengenin bozulması ile eklemden akım geçer. (Küpelı A.Ö, 2005).



Şekil 2.10 : İleri yönde beslenen bir p-n eklem şematik gösterimi (P. Aydoğan, 2006)

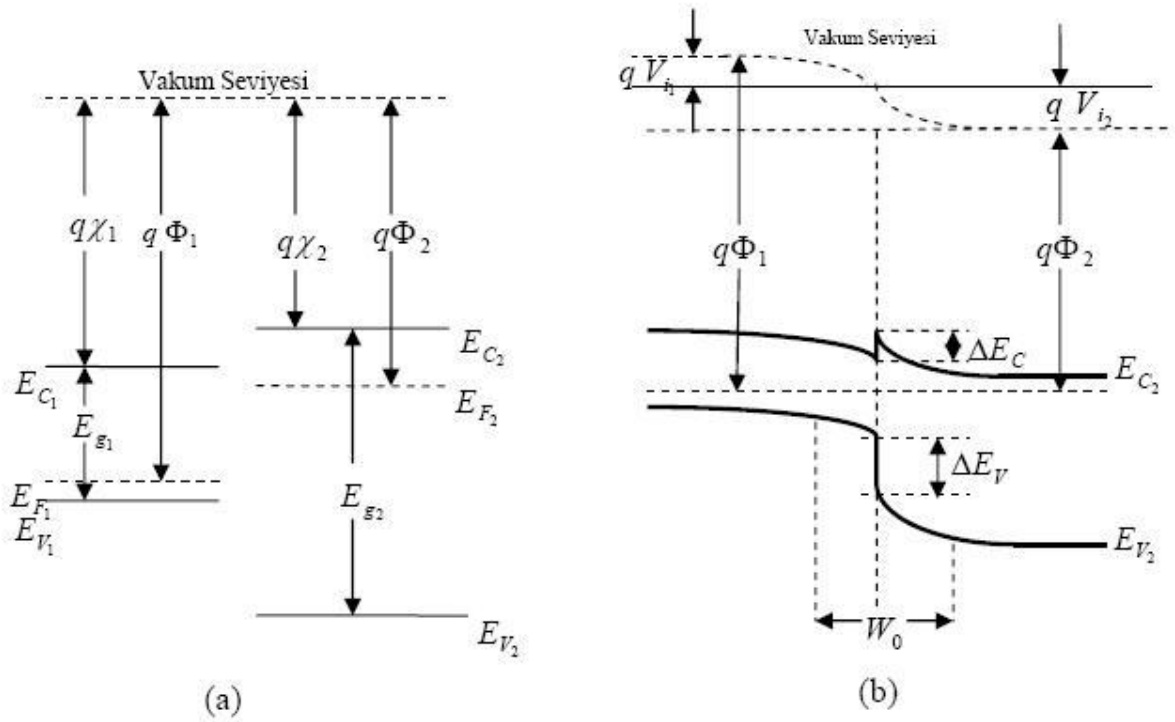
Ters yönde besleme yapmak için kullanılan dış voltaj kaynağının negatif kutbu eklem p tipi bölgeye bağlanır, dış voltaj kaynağının pozitif kutbu ise eklem n tipi bölgesine bağlanır. (Şekil 2.11)



Şekil 2.11 : Ters yönde beslenen bir p-n eklemnin şematik gösterimi (P. Aydoğan, 2006)

2.4.1. Heteroeklemler

Enerji bant aralıkları farklı olan iki yarıiletkenin kondağı heteroeklem olarak adlandırılır. Kimyasal olarak farklı birbirine eklenecek olan yarıiletkenlerin n-tipi ve p-tipi olmasına göre heteroeklemler çeşitlilik gösterir. Bu şekilde heteroeklemler p-n, n-p, p-p, n-n tipi olabilir.



Şekil 2.12: p ve n tipi iki farklı yarıiletkenin ve b) p-n heteroeklemnin enerji band diyagramları (Tyagi M.S. 1991)

Yukarıdaki şekillerde açıklanan dar bant bölgesine (E_{g1}) sahip p-tipi yarıiletken ile geniş bant bölgesine (E_{g2}) sahip n-tipi yarıiletken enerji bant diyagramları verilmektedir. Bu p-tipi ve n-tipi yarıiletkenler sırası ile Φ_1 ve Φ_2 termodinamik iş fonksiyonlarına ve χ_1 ve χ_2 elektron afinitesine sahiptirler. İş fonksiyonu; elektronu fermi seviyesinden vakum seviyesine çıkartmak için gerekli olan enerjidir. Elektron afinitesi ise elektronu iletkenlik bandından vakum seviyesine çıkartmak için gerekli olan enerjidir. Bu iki farklı yarıiletkenin birbiri ile kontak olduğu yapı oluşturulduğunda, heteroeklem termik dengeye gelene kadar eklemden karşılıklı olarak elektron - boşluk akışı olacaktır. p-n homoeklemdeki gibi n-tipindeki iyonlaşmış donörler ve p-tipindeki iyonlaşmış akseptörler heteroeklemde bir arınma bölgesi oluşturacaktır. Sistem dengeye ulaştığı zaman eklemde her iki tarafındaki fermi düzeyi çakışıktır ve vakum seviyesi her yerde bant kenarlarına paralel ve sürekli dir. Eklemdeki yarıiletkenlerin yasak enerji aralıkları farklı olması nedeniyle iletim bandı sınırında bir süreksizlik oluşur ve bu iki iletim bandı arasındaki fark ΔE_c olarak tanımlanır ve (2.5) bağıntısı ile hesaplanır.

$$\Delta E_c = q(\chi_1 - \chi_2) \quad (2.5)$$

Benzer şekilde (2.6) bağıntısı ile valans bandındaki kesinti hesaplanabilir;

$$\Delta E_v = (E_{g2} - E_{g1}) - q(\chi_1 - \chi_2) = \Delta E_g - \Delta E_c \quad (2.6)$$

n-tipi yarıiletkendeki elektronlar p-tipi yarıiletkendeki boşluklara kıyasla daha düşük bir bariyer ile karşılaşır lar. Eğer iki yarıiletkenin bant bölgeleri yeteri kadar farklı değilse dar bant 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. Bu durumda bu p-n heteroeklem için akım voltaj karakteristiği bağıntı (2.7) ile ifade edilebilir.

$$I = \frac{qADnnp_0}{L_n} \left[\exp\left(\frac{K_2 V_a}{V_T}\right) - 1 \right] \quad (2.7)$$

Denklemd e n_{p0} termal dengede p-tipi yarıiletken içerisindeki elektron konsantrasyonudur ve bağıntı (2.8) ile verilir.

$$K_2 V_a = V_{a2} \text{ dir.} \quad (2.8)$$

n-n veya p-p heteroeklemler için baskın akım taşıma mekanizması bariyeri geçen termoiyonik emisyon taşıyıcılarıdır ve akım gerilim karakteristiği bağıntı (2.9) ile ifade edilebilir.

$$I=I_S \left(1 - \frac{V_a}{V_i}\right) \left[\exp\left(\frac{V_a}{V_T}\right) - 1 \right] \quad (2.9)$$

$$I_S = \frac{qAR^*TV_i}{k} \exp\left(\frac{-V_i}{V_T}\right) \quad (2.10)$$

Burada R^* ; etkin Richardson sabitidir.

Heteroeklemler geniş uygulama alanına sahiptirler. Heteroeklemlerin uygulama alanlarından bazıları fotodedektör, yarıiletken lazer, güneş pili, LED, çift kutuplu transistörlerdir.

2.5.Güneş Pilleri

Güneş pilleri fotovoltaik aygıtlardır, bir başka söylemle 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.

1839 yılında Becquerel'in elektrolitin içerisindeki elektrodun üzerine düşen ışığın akım oluşturduğunu gözlemlemesi fotovoltaik olay ile beraber aslında güneş pilinin keşfidir. 1877 yılında ise Adams ve Day benzer gözlemi katı selenyum üzerinde yapmışlardır.

İlk modern güneş pili Si tek kristalinden p-n eklemi oluşturularak yapılmıştır ve %6'lık verim elde edilmiştir (Chapin,1954). 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).

Son yıllarda artan enerji ihtiyacı güneş pillerini önemli hale getirmiştir. Güneş pillerinin maliyetinin düşürülmesi açısından çok büyük çalışmalar başlatılmıştır ve bu çalışmalar sonucunda verim artırılırken maliyet düşürülmüştür. Güneş pilleri son yıllarda pazarı en hızlı büyüyen endüstriyel aygıtlar haline gelmiştir.

Araştırmalar sonucunda ideal güneş pili malzemesinin taşınması gereken özelliklerden bazıları şunlardır;

- 1,2-1,4 eV arasında band aralığına sahip olmalı.
- Direkt band aralıklı olmalı.
- Kolay ve ekonomik olarak üretilebilmeli.
- Zehirli maddeler içermemeli.
- Fotovoltaik dönüşüm verimi iyi olmalı.
- Heteroeklem seçiminde en uygun kombinasyon kullanılmalı.
- Yüksek soğurma katsayısına sahip olmalı.
- Dayanıklı olmalı (Küpeli, 2005).

2.5.1. p-n Homoeklemlerli Güneş Pilleri

Homoeklemlerli bir güneş pilinde, p-n eklemının her iki tarafı aynı kristal yapılı yarıiletken içermektedir. Fakat bu tip güneş pillerinde katkılama yöntemleri çeşitlilik göstermektedir. Katkılama yöntemlerine göre, dört ayrı p-n homoeklemlerli güneş pili yapısı vardır. Bunlar sıg homoeklemlerli güneş pilleri, yüksek alçak yayımlayıcı (High-low emitter) güneş pilleri, ön yüzey alanlı güneş pilleri ve düşey homoeklemlerli güneş pilleridir (Engin, 1995).

p-n homoeklem güneş pilleri aynı türden iki yarı iletken malzemenin kullanılması ile üretilirler, tek veya polikristalli olabilirler. Polikristalli homoeklem güneş pilleri yapım süreci zor ve pahalıdır. Ancak polikristalli güneş pilleri ısıya karşı daha dayanıklı, kullanım ömürleri daha uzun ve verimleri daha yüksektir.

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 ışıklara 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 ışınımdır 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).

2.5.3 p-n Heteroeklem Güneş Pilleri

p-n heteroeklem güneş pillerinin verimleri p-n homoeklemlı güneş pillerinin verimlerinden daha düşüktür. Verimlerinin düşük olmasına rağmen sahip oldukları bazı özelliklerden dolayı birçok alanda p-n homoeklemlı güneş pillerinin yerini almışlardır. Bu özelliklerden bazıları aşağıdaki gibidir,

- ✓ Birim ağırlık başına daha yüksek güç elde edilmektedir.
- ✓ Sıcaklığa karşı p-n homoeklemlı güneş pillerine göre daha dayanıklıdırlar.
- ✓ Radyasyona karşı p-n homoeklemlı güneş pillerine göre daha dayanıklıdırlar.

p-n eklemin iki tarafı birbirinden farklı yarıiletkenlerden oluşan heteroeklem güneş pillerinde p-n eklemin iki tarafının ,

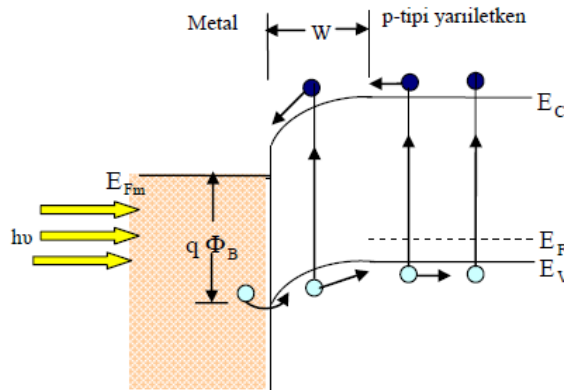
- İş fonksiyonu olarak adlandırılan Fermi seviyesinde bulunan bir elektronu boşluk seviyesine çıkarmak için gerekli olan enerji.
- Electronaffinity olarak adlandırılan iletim bandı kenarında bulunan bir elektronun boşluk düzeyine geçmesi için gerekli olan enerji
- Bant aralıkları
- Katkı konsantrasyonları

Birbirinden farklıdır.

Heteroeklem güneş pilinin p-n eklemi üretilirken eklem her iki tarafının tamamen aynı kristal yapıda olması imkansızdır. Kristal yapıların aynı olmamasından dolayı yasak bant aralığında izinli enerji durumları ve geçiş bölgelerinde birleşme merkezleri meydana gelir. İzinli enerji durumları ve birleşme merkezleri p-n eklemde tünelleme meydana gelmesine neden olur. İzinli enerji durumları ve birleşme merkezleri güneş pilinin çalışmasına negatif olarak etkiler. Heteroeklem güneş pilleri üretiminde, heteroeklemi oluşturan yarıiletkenler seçilirken örgü sabitlerinin yakın değerlerde olmasına dikkat edilir (Küpelı 2005).

2.5.4. Schottky Eklem Güneş Pilleri

Schottky Eklem güneş pilleri yarıiletkenin 100 \AA 'dan daha ince bir metalle kaplanmasıyla üretilmektedir. Işık yarıiletkeni kaplayan metale ulaştığında metalin iş fonksiyonundan büyük enerjiye sahip olan fotonların metal içindeki boşlukları uyarılmasıyla metal ile yarıiletken arasındaki Schottky bariyerini aşarak yarıiletkene geçebilir. $h\nu > E_g$ büyüklüğünde enerjiye sahip olan fotonlar arınma bölgesinden ve de yarıiletkenin içinde elektron-boşluk çiftleri üretir. Bu elektron boşluk çiftlerinden elektronlar kontakta toplanırken boşluklar ise arka kontakta doğru ilerlerler. Böylece diyottakinin tam aksi şeklinde bir fotoakım meydana gelir. Metalden yarıiletkene geçen boşlukların termoiyonik emisyonu sonucu oluşan diyotun karanlık akımı fotoakıma karşıdır.



Şekil 2.13: Schottky güneş pilinin enerji-bant diyagramı (Tyagi M.S. 1991)

Schottky bariyer diyotta meydana gelen karanlık akım p-n eklemde meydana gelen karanlık akımdan birkaç kat daha büyüktür. Dolayısıyla güneş pillerindeki açık devre gerilimi karşılaştırıldığında Schottky güneş pilinde p-n eklem güneş piline göre daha küçüktür. Schottky güneş pilleri;

- Tek tip altlığa ihtiyaç duyarlar,
- Büyük iş fonksiyonuna sahip metaller seçilerek açık devre gerilimleri büyütülebilir,
- İdeallik faktörleri bire yakındır,
- Düşük sıcaklıklarda işlem yapılabilme,
- Düşük üretim maliyeti,

gibi özelliklere sahiptirler.

2.5.5. İnce Film Güneş Pilleri

İnce film güneş pilleri birinci nesil güneş pilleri ve ikinci nesil güneş pilleri olarak iki sınıfa ayrılmaktadır. Kristal silisyum güneş pilleri birinci nesil güneş pilleri olarak bilinmektedir. İkinci nesil güneş pili olarak adlandırılanlar ise amorf silisyum, kadmiyum tellür, bakır indiyum, galyum disellenür ve ince film kristal silisyum pilleridir. İnce film güneş pillerinin üretim maliyetlerinin diğer güneş pilleri kadar yüksek olmaması üretimlerinin başlamasına neden olmuştur.

İnce film güneş pillerinde kullanılan silisyum miktarı diğer güneş pillerine göre yaklaşık olarak bin kat daha azdır. İnce film güneş pillerinde tümleşik devre teknolojisi ile ara bağlantılar otomatik bir şekilde yapılabilir. Ayrıca diğer güneş pillerinde silisyum kristallerini eritmek için kullanılan yüksek ısı, dolayısıyla kullanılan yüksek enerjiye ince film güneş pillerinde ihtiyaç yoktur. Bunlar maliyetin düşmesine neden olan etkenlerdir. Maliyeti düşüren bir diğer etken de ince film güneş pillerinin geniş alanlarda üretilebilmesidir.

İnce film yarıiletken malzemelerin soğurma katsayıları silisyuma göre daha yüksektir. Böylece oldukça pahalı olan yarıiletken malzeme kullanımı azalmaktadır. (Halme, 2002)

2.5.6. Organik İnce Film Güneş Pilleri

Bir takım organik ve polimer fotovoltaik malzemeler kolayca, geniş alanlarda ve düşük maliyetli olarak üretilebilmektedir. Bu malzemelerin gelişimi ile organik güneş pilleri fikri ortaya çıkmıştır. Bazı organik malzemeler kullanılarak üretilen güneş pillerinden verim olarak başarılı sonuçlar alınması organik güneş pilleri araştırmalarının yoğunlaşmasına neden olmuştur.

Organik yarıiletken malzemeler esnek yapıya sahip malzemeler üzerine de basit bir şekilde kaplanabilmeleri ve seçilen her yüzeye uygulanabilmelerinden dolayı avantajlı hale gelmişler ve oldukça dikkat çekmişlerdir.

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.

3.MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada n-tipi Si(100), p-tipi Si(111) ve Corning cam altlıklar üzerine kimyasal sprey püskürtme yöntemi ile MgPc ince filmler oda sıcaklığında büyütülmüştür. Büyütülen organik yarıiletken MgPc ince filmlerin yapısal analizleri XRD ve RAMAN spektrometresi kullanılarak yapılmıştır. MgPc ince filmlerin yüzey morfolojileri taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak incelenmiştir. Bununla birlikte bu yöntemle elde edilen filmlerin elektriksel ve optik özellikleri incelenmiş ve literatürle karşılaştırılmıştır.

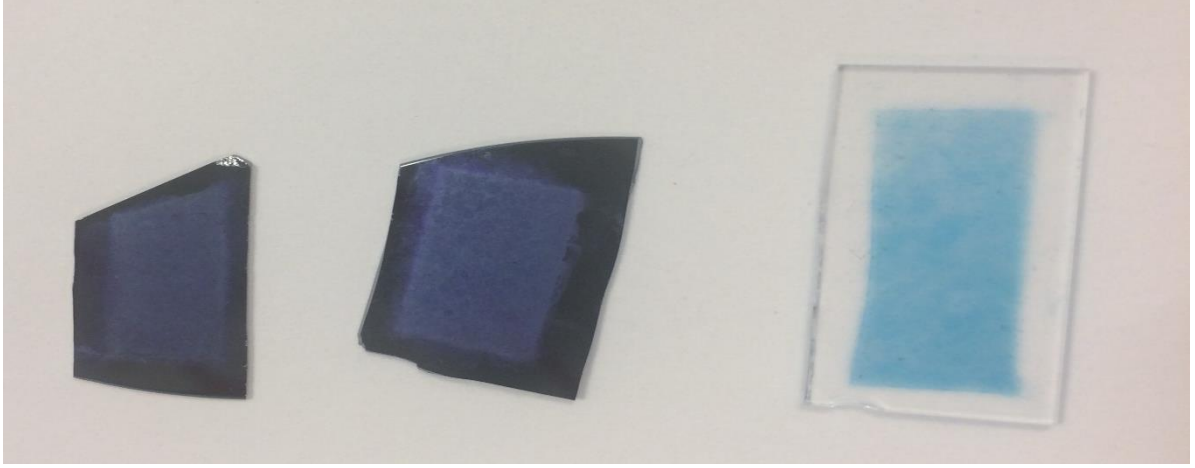
3.1. Organik Yarıiletken MgPc İnce Filmlerin Büyütülmesi

Organik yarıiletken MgPc ince filmler kimyasal sprey püskürtme yöntemi ile n-tipi Silisyum, p-tipi silisyum ve corning cam altlıklar üzerine Namık Kemal Üniversitesi İnce film Fiziği laboratuvarında büyütülmüştür.

MgPc ile çözelti hazırlamak üzere çözücü olarak amonyak, etanol ve aseton ile denemeler yapılmış, aseton içerisinde çözüldüğü saptanmıştır. Çözücü olarak aseton belirlendikten sonra kaplama sırasında uygulanacak olan çözelti reçetesinin hazırlanması için çeşitli denemeler yapılmış ve en iyi çözelti karışımı hazırlanmıştır. Böylece çözelti hazırlanırken kullanılacak olan miktarlar 5 mg toz MgPc, 300 ml aseton ve 200 ml etanol olarak belirlenmiştir ve karışımda herhangi bir dibe çökme olmadığı ve istenen renge ulaşıldığı saptanmıştır..

Çözelti hazırlanırken 5 mg MgPc, 300ml aseton ve 200 ml etanol kullanıldı. İlk olarak toz halindeki MgPc aseton ile çözdürüldü ve çözünmeyi arttırmak amacı ile manyetik karıştırıcıda 30 dakika karıştırıldı. MgPc ince filmlerinin sınırlarının belirlenmesi amacı ile alüminyum folyo ile maskeleyme işlemi yapıldı. MgPc ince film büyütme işlemi için uygun altlık sıcaklık değeri 200⁰C olarak belirlendi.Hazırlanan numuneler ısıtıcı altlık üzerine yerleştirilerek 15 dk boyunca ısıtıldı ve ısıtıcı altlık üzerinde ince film büyütme işlemine başlandı. Hazırlanan MgPc çözeltisi belirli aralıklar ve yaklaşık olarak 5ml/dk olacak şekilde tüm çözelti bitene kadar püskürtüldü. Püskürtme işlemi bittiğinde numuneler ısıtıcı üzerinden alınarak kendi kendilerine soğumaya bırakıldı.

Sırasıyla n ve p tipi Si ve Corning cam altlık üzerine büyütülen MgPc ince filmlerin görüntüleri aşağıdaki gibidir.



Şekil 3.1 : n ve p tipi Si ve Corning cam altlık üzerine büyütülen MgPc ince filmlerin görüntüleri

3.2. Hazırlanan MgPc İnce Filmlerin Yapısal ve Morfolojik Özelliklerinin Belirlenmesi

XRD (x-ray diffraction) yöntemi kristal katıların yapılarının analizinde kullanılan bir yöntemdir. XRD yöntemi her bir kristalin fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak, X-ışınlarını karakteristik bir düzen içerisinde kırması temeline dayanır.

W. L. Bragg tarafından bulunan Bragg Yasası x ışınları kırılım teoremleri arasında en yaygın olarak kullanılan teoremdir.

Bragg Yasası:

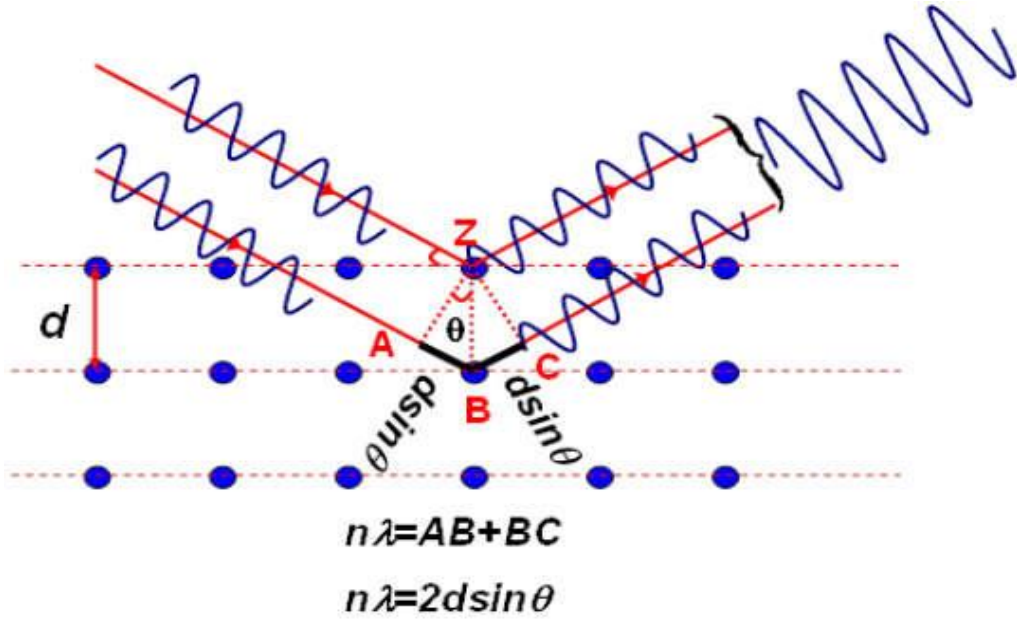
$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2.11)$$

İle verilir. Burada;

d : kristal düzlemler arası mesafe

λ : x ışınının dalga boyu

2θ : gelen ve saçılan x ışınları arasındaki açıdır.

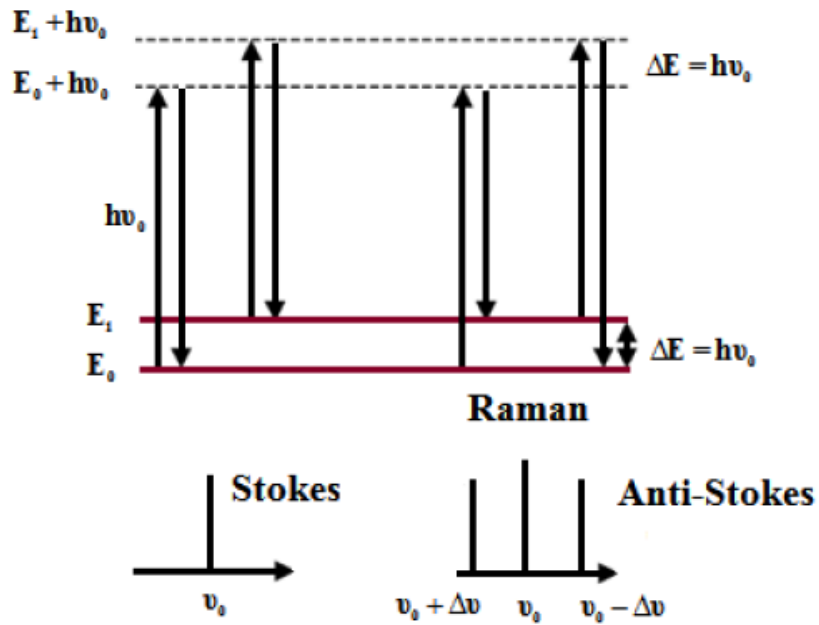


Şekil 3. 2 : Bragg Yasası Şematik Gösterimi

Kimyasal sprej püskürtme tekniği ile n-Si(100), p-Si(111) ve corning cam üzerine büyütülen MgPc ince filmlerin X-ışınları kırınım deseni analizleri İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya-Metalurji Fakültesi Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Kaplama Karakterizasyon Laboratuvarı'nda bulunan "Philips PW3710" model XRD cihazı ile alınmıştır. XRD spektrumları 2θ açısı aralığı 5° - 30° olarak belirlenmiştir ve $0,5^\circ$ demet giriş açısı ile $0,02^\circ$ lik adımlarla 1 saniye bekleme süresiyle taranmıştır.

Bir numune foton kaynağı ile bombardıman edildiğinde foton kaynağın moleküle enerji aktaracaktır. Enerji aktarımıyla molekül bir üst enerji seviyesine uyarılabilir. Bu üst enerji seviyesi kararlı olmadığı için molekül alt enerji seviyesine geri dönecektir. Bu olayda eğer enerji kaybı yok ise Rayleigh Saçılması meydana gelecektir. Molekülün uyarıldığı düzey $E_0 + h\nu_0$, kararlı enerji seviyesi ise E_1 ile verilsin. Molekül uyarılıp E_1 seviyesine geri döndüğünde molekül $E_1 - E_0$ kadar enerji kazanır iken foton $E_1 - E_0$ kadar enerji kaybetmiş olur. Bu durumda saçılan ışığın frekansı gelen ışının frekansından düşük olur ve saçılma çizgileri

Stokes çizgileri olarak isimlendirilir. Atomlar fotonun enerjisini soğurarak taban titreşim düzeyinden uyarılmış düzeye geçerler ve Stokes saçılmalarını oluştururlar. Uyarılmış düzeydeki atomlar ise daha üst bir seviyeye uyarılarak Anti-Stokes saçılmalarını oluştururlar. Eğer gelen ışığın frekansı saçılan ışığın frekansından büyük ise Stokes, küçük ise Anti-Stokes saçılmaları oluşur. Normal şartlar altında atomlar uyarılmış halde olmadıkları için Stokes saçılmaları daha şiddetlidir. Kristal içerisinde bulunan optik fononların titreşimleri sebebiyle raman saçılmaları $10-3000 \text{ cm}^{-1}$ aralığında görülmektedir.

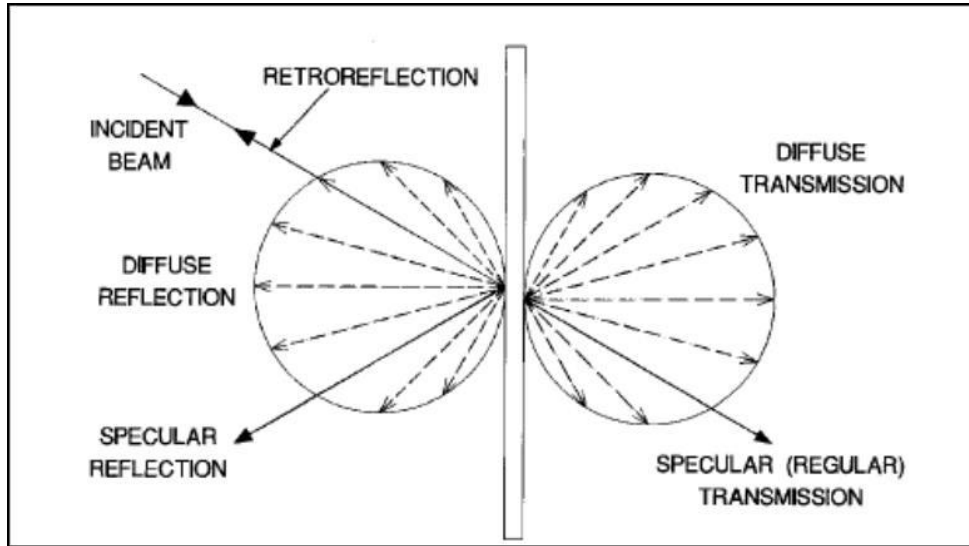


Şekil 3.3 : Rayleigh Saçılması ve Raman Saçılması

Yapısal karakterizasyon için n-Si(100), p-Si(111) ve corning cam üzerine büyütülen MgPc ince filmlerin Raman spektrumları ölçülmüştür. Raman spektrumları, İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya-Metalurji Fakültesi Metalürji 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^{-1} aralığında, 3x5 saniye süre ile yapılmıştır.

MgPc 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.

3.3. Hazırlanan MgPc İnce Filmlerin Optik Özelliklerinin İncelenmesi



Şekil 3.4 : Yüze gelen ışık demetinin yüzeyden ideal yansıma ve geçişinin şematik gösterimi.

Işık bir yüzeye geldiğinde yansıyan ışık, geçen ışık ve soğurulan ışık olmak üzere üçe ayrılmaktadır. Bu olay ışığın optik özellikleri olan polarizasyon, yüzeyin özellikleri, yüzeye gelen ışığın geometrik dağılımı, yüzeyin kalınlığı, sıcaklık ve ışığın yüzeye geliş açısı ile doğrudan alakalıdır.

Işık demetinin bir yüzeye çarparak bir kısmının geri dönmesi olayına yansıma denir. Yansıma speküler ve yayıncı olarak iki şekilde olabilmektedir, iki çeşit yansıma aynı anda da gerçekleşebilir.

ρ ; yansıma katsayısı, ϕ_i ; gelen ışık, ϕ_r ; yansıyan ışık olmak üzere;

$$\rho = \frac{\phi_r}{\phi_i} \text{ bağıntısı ile hesaplanır.} \quad (3.1)$$

Işık demetinin geldiği yüzeyi geçerek diğer tarafa geçmesi olayı iletim (geçme, transmisyon) olarak adlandırılır. Geçme katsayısı τ ; ϕ_t geçen ışığın akısı olmak üzere;

$$\tau = \frac{\phi_t}{\phi_i} \quad (3.2)$$

bağıntısı ile hesaplanır.

Enerjinin korunumu ilkesinden yola çıkarak ;

$$\rho + \tau + \alpha = 1 \quad (3.3)$$

olmalıdır.

Burada α ; absorpsiyon katsayısıdır.

Transmisyon, yansıma 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 dalga boyuna 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 mercek 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. (D.Demiroğlu,2009)

MgPc ince filmlerin optik özelliklerini incelemek için İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya-Metalurji Fakültesi Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Kaplama Karakterizasyon

Laboratuvarı'nda bulunan shimadzu uv-vis-nir spectrophotometer uv-3600 spektrofotometresi kullanılmıştır.

3.4.Organik-İnorganik Hibrid Heteroeklemlerin Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi

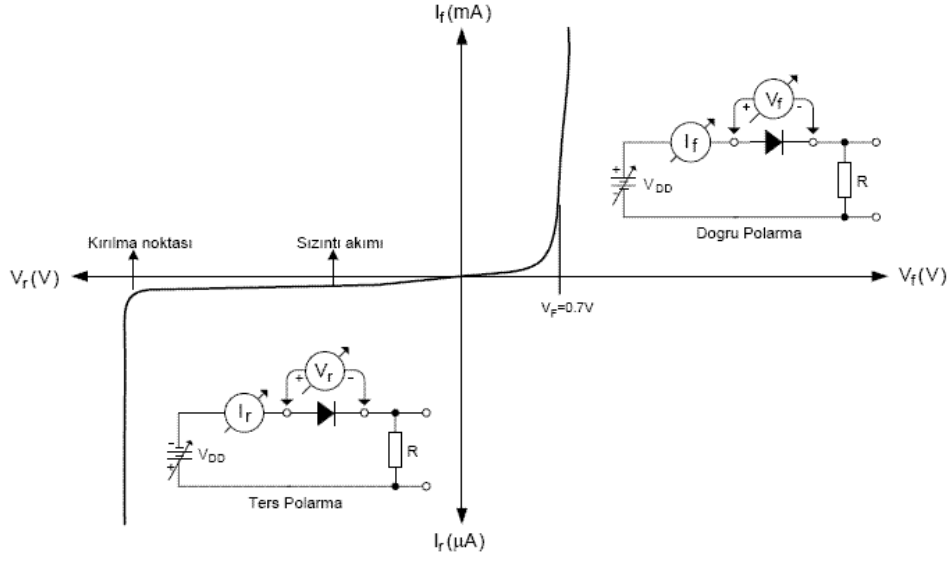
3.4.1.Elektriksel Omik Kontaktların Hazırlanması

Heteroeklemlerin elektriksel özelliklerinin ölçülmesi için omik kontaktlar yapılmıştır.Yapılan omik kontaktların taşınması gereken bazı özellikler vardır, bunlardan bazıları;

- Doğrultucu özellik göstermemelidirler.
- Kontakın direnci uygulanan akıma bağlı olarak değişmemelidir.
- Kontak ince filmin üzerine iyi sabitlenmelidir.
- 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 özelliklerinin ölçümü için hazırlanan kontaktlar gümüş boya kullanılarak nokta biçiminde yapılmıştır.

3.4.2. Akım-Gerilim Karakteristiklerinin Elde Edilmesi



Şekil 3.5 : Diyotun akım gerilim karakteristiği

Hazırlanan 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. Eklemlerin 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 verileri grafik programı olan (Grapher 13.0) ile işlenerek gerekli grafikleri çizilmiş ve hesaplamaları yapılmıştır.

3.4.3. Diyot Parametrelerinin Hesaplanması

Bir diyotun akım gerilim ölçümü yapıldığında diyotun doğrultma özelliği olduğu görülür, yani düz besleme gerilimi altında akım iletilirken, ters beslemede akım neredeyse hiç iletilmeyecektir. Bir diyotun düz besleme uygulanması durumunda, üzerinden geçireceği akım gerilimle üstel olarak değişir. Akım skalası logaritmik olarak alındığında, termiyonik emisyonun gerçekleştiği düşük gerilim bölgesinde, yani gerilimin $3kT/q$ değerinden küçük

olduğu kısımda, lineer bir bölge görülür. Bu bölge saptanıp eğimi hesaplanarak diyotun o sıcaklık için idealite sabiti ve bariyer yüksekliği hesaplanabilir. (P.Aydoğan, 2007)

İdeal diyot denklemi;

$$I = I_0 \left(e^{\frac{qV}{kT}} - 1 \right) \quad (3.4)$$

$$\eta = \frac{q}{AkT} \quad (3.5)$$

$$\phi_B = -\frac{kT}{q} [\ln I_0 - \ln(SxA^{**} xT^2)] \quad (3.6)$$

Burada q:elektronun yükü, k:Boltzman sabiti, A:logI-V eğrisinin lineer kısmının eğim değeri, ϕ_B ; Bariyer yüksekliği, ** A :Richardson sabiti.

4.ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

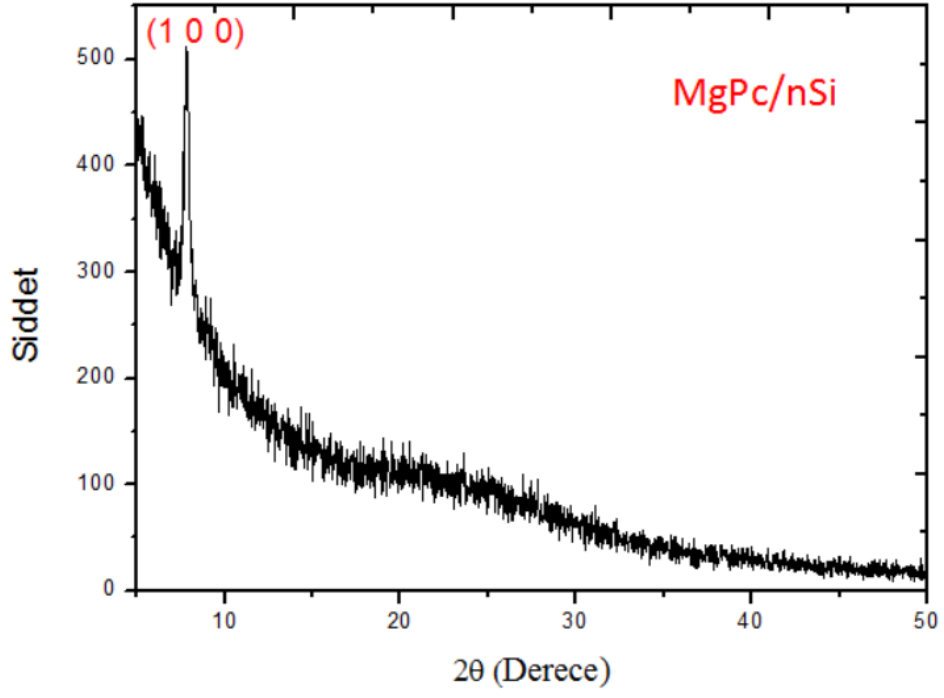
Bu tez çalışmasında organik yarıiletken metal ftalosiyanın ailesinden olan MgPc 'in Si ve Corning Cam altlıklar üzerine kimyasal sprej püskürtme yöntemi ile büyütülmesi amaçlanmıştır. Bu tez çalışması kapsamında kimyasal sprej püskürtme yöntemi ile ilk defa MgPc organik yarıiletken ince filmlerin başarılı bir şekilde üretilmiş ve literatüre kazandırılmıştır. Ayrıca kimyasal sprej püskürtme yöntemi kullanılarak organik yarıiletken MgPc ince filmlerin farklı altlıklar üzerine büyütülmesi ve detaylı karakterizasyonlarının yapılması ile elde edilen bulgular literatüre bu konuda bir bilgi-birikim sağlamıştır.

4.1.Organik Yarıiletken MgPc İnce Filmlerin Yapısal ve Yüzey Özellikleri

Bu tez kapsamında Si ve Corning cam altlıklar üzerine MgPc ince filmi büyütüldü ve büyütülen organik ince filmlerin yapısal, yüzey ve elektriksel özellikleri incelendi. Bu kısımda yapılan çalışmaların detaylı sonuçları mevcuttur.

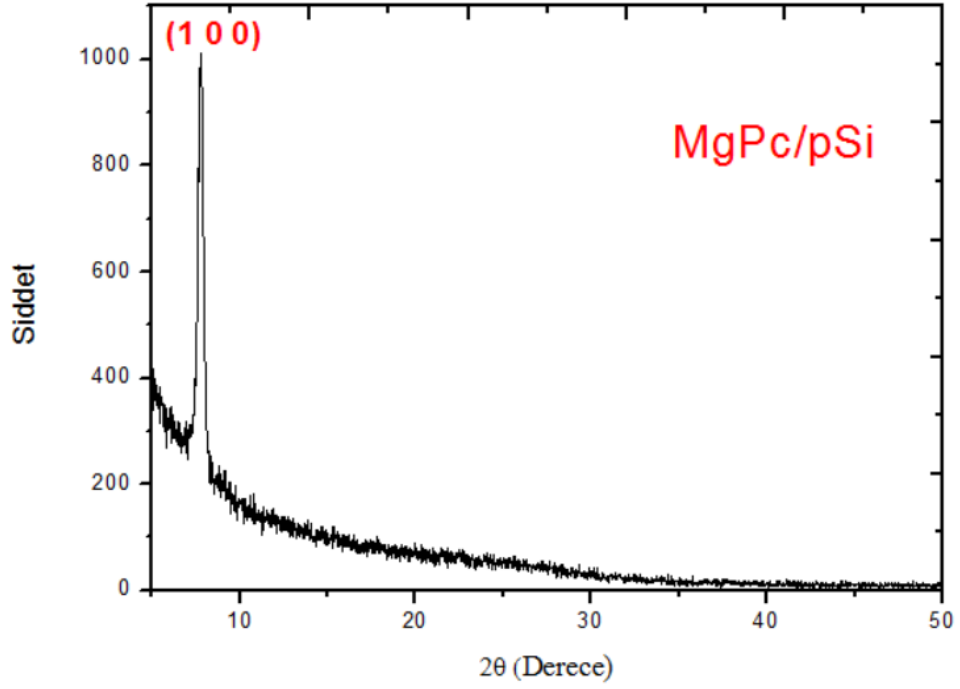
4.1.1.Organik Yarıiletken MgPc İnce Filmlerin XRD Analiz Sonuçları

Kimyasal sprej püskürtme yöntemi ile n-Si, p-Si ve Corning cam altlıklar üzerine büyütülen MgPc organik yarıiletken ince filmlerin XRD analizleri Şekil 19, 20 ve 21’de verilmiştir. MgPc organik yarıiletken ince filmlerin XRD analizleri 2θ açısı 5° - 50° aralığında incelenmiştir. Şekil 19’da n-Si altlık üzerine büyütülen MgPc organik yarıiletken ince filme ait XRD spektrumu incelendiğinde $2\theta = 7.84^\circ$ difraksiyon açısında %100 pikine karşılık gelen (100) düzlemi belirlenmiştir. XRD spektrumunda görülen (100) yönelimindeki bu pik büyütülen MgPc ince filmin β -fazda ve monoklinik kristal yapıda olduğunu göstermiştir. Şekil 19 ve 20’deki XRD spektrumları incelendiğinde (100) yönelimindeki MgPc organik yarıiletkenine ait %100 piki iki spektrumda da hemen hemen aynı 2θ difraksiyon açısında belirlenmiştir. XRD spektrumu analizi sonuçları Kimyasal sprej püskürtme yöntemi kullanılarak tüm altlıklar üzerine büyütülen MgPc organik yarıiletken ince filmlerin başarılı bir şekilde β -fazda ve monoklinik kristal yapıda elde edildiğini göstermiştir. Ayrıca literatür tarandığında organik yarıiletken MgPc ince filme ait en karakteristik difraksiyon piki (100) yönelimine ait hkl pikidir ve elde ettiğimiz XRD spektrumu sonuçları literatürle tamamen uyumludur.



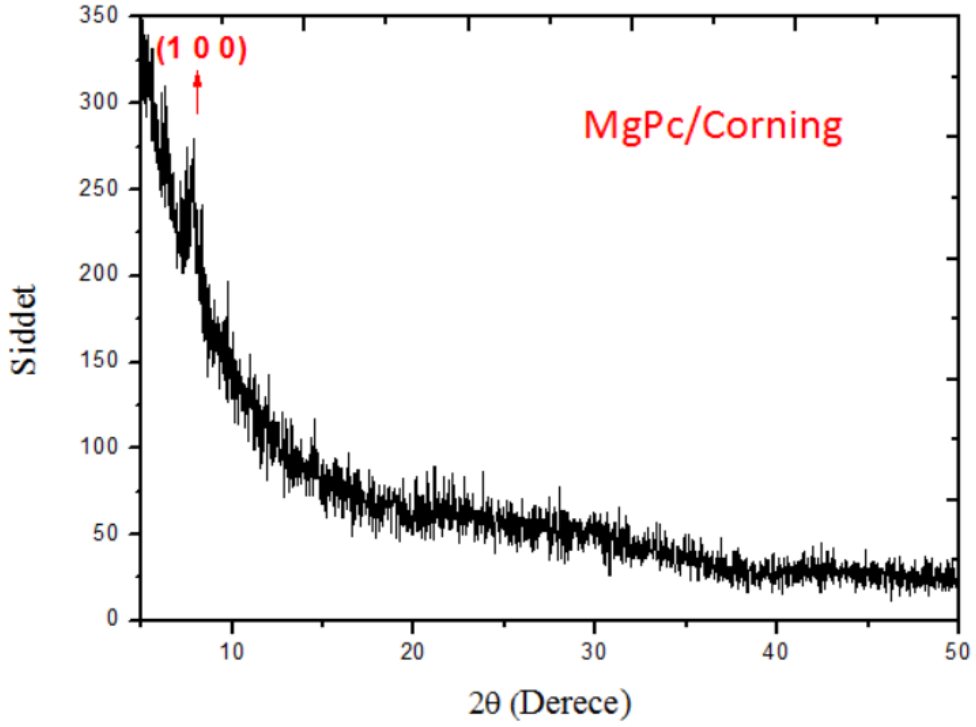
Şekil 4.1 : n-Si Altlık Üzerine Büyütülen MgPc İnce Filmlerin XRD Analizi

Şekil 4.1’de görüldüğü üzere $2\theta = 7.84^\circ$ difraksiyon açısında %100 piki görülmektedir. Bu pik büyütülen ince filmin β -fazda ve monoklinik kristal yapıda olduğu bilgisini vermektedir.



Şekil 4.2 : p-Si Altlık Üzerine Büyütülen MgPc İnce Filmlerin XRD Analizi

Şekil 4.2 de p tipi silisyum altlık üzerine büyütülen MgPc ince filmin XRD analizinde görülmektedir ki, n tipi silisyum altlık üzerine büyütülen MgPc ince filmin XRD analizinde olduğu gibi $2\theta = 7.84^\circ$ difraksiyon açısında %100 piki görülmektedir. Büyütülen ince film β -fazda ve monoklinik kristal yapıdadır.



Şekil 4.3 : p-Si Altlık Üzerine Büyütülen MgPc İnce Filmlerin XRD Analizi

Kimyasal sprey püskürtme yöntemi ile corning cam altlık üzerine MgPc ince filmin XRD analizi şekil 4.3’de görülmektedir. %100 piki silisyum altlıklarda olduğu kadar net gözlenmemektedir, ancak yine $2\theta = 7.84^\circ$ difraksiyon açısındadır. Corning cam altlık üzerine büyütülen ince filmde β -fazda ve monoklinik kristal yapıda olduğu görülmektedir.

Kimyasal püskürtme yöntemi ile büyütülen MgPc ince filmlerin tanecik boyutu denklem (3.7)’de verilen Debye-Scherrer formülü kullanılarak hesaplanmıştır. Dislokasyon yoğunluğu bağıntı (3.8) ile zorlama ise bağıntı (3.9) kullanılarak hesaplanmıştır.

Debye-Scherrer Formülü;

$$D_{hkl} = \left(\frac{0,94\lambda}{w \cos\theta} \right) \quad (3.7)$$

Dislokasyon Yoğunluğu,

$$\rho = \frac{1}{D^2} \quad (3.8)$$

Zorlama,

$$\varepsilon = \frac{w \cos \theta}{4} \quad (3.9)$$

Burada;

D : Filmin kristal boyutu

λ : Gelen ışığın dalga boyu

w : Pikin yarı maksimum yüksekliğindeki genişliği

θ : Difraksiyon açısı'dır.

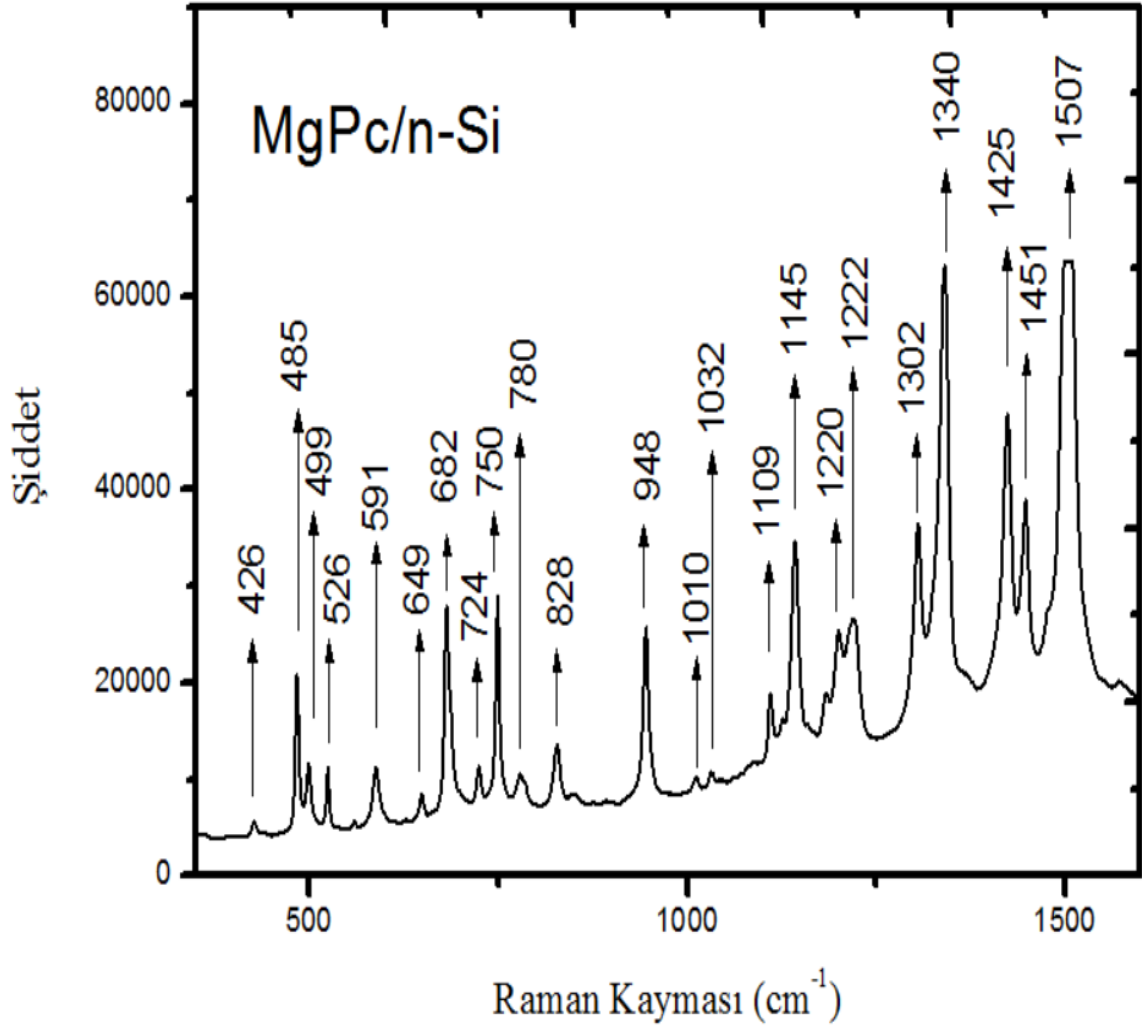
Çizelge 4.2: MgPc İnce Filmlerin Parçacık Boyutu, Dislokasyon Yoğunluğu ve Zorlama Değerleri

	w	θ	D (nm)	ρ (nm ²)	ε
Corning/MgPc	0,3	3,5	41	5,95	0,07
nSi/MgPc	0,4	3,5	31	10,4	0,10
pSi/MgPc	0,3	3,5	41	5,95	0,07

Çizelge 4.2'de n tipi silisyum, p tipi silisyum ve corning cam altlıklar üzerine büyütülen MgPc ince filmlerin parçacık boyutu, dislokasyon yoğunluğu ve zorlama değerleri verilmiştir. Bağıntı (3.7), (3.8) ve (3.9) kullanılarak hesaplanan değerler literatür ile uyum içerisindedir.

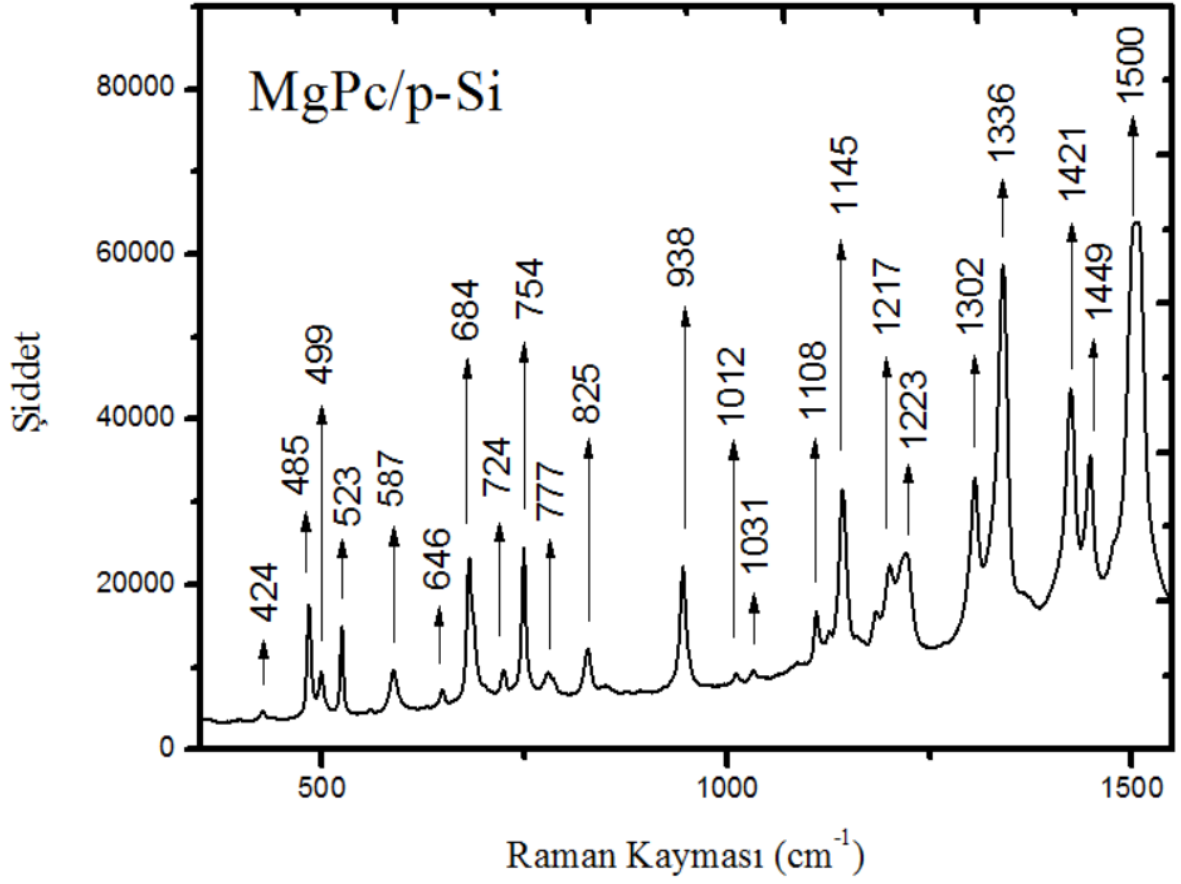
4.1.2. Yarıiletken MgPc Filmlerin Raman Spektrumu Sonuçları

MgPc ince filmlerin yüzeyinden Mikro Raman Sistemi ile alınan MgPc ince filmlerin Raman spektrumları Şekil 22, Şekil 23 ve Şekil 24’te verilmiştir.



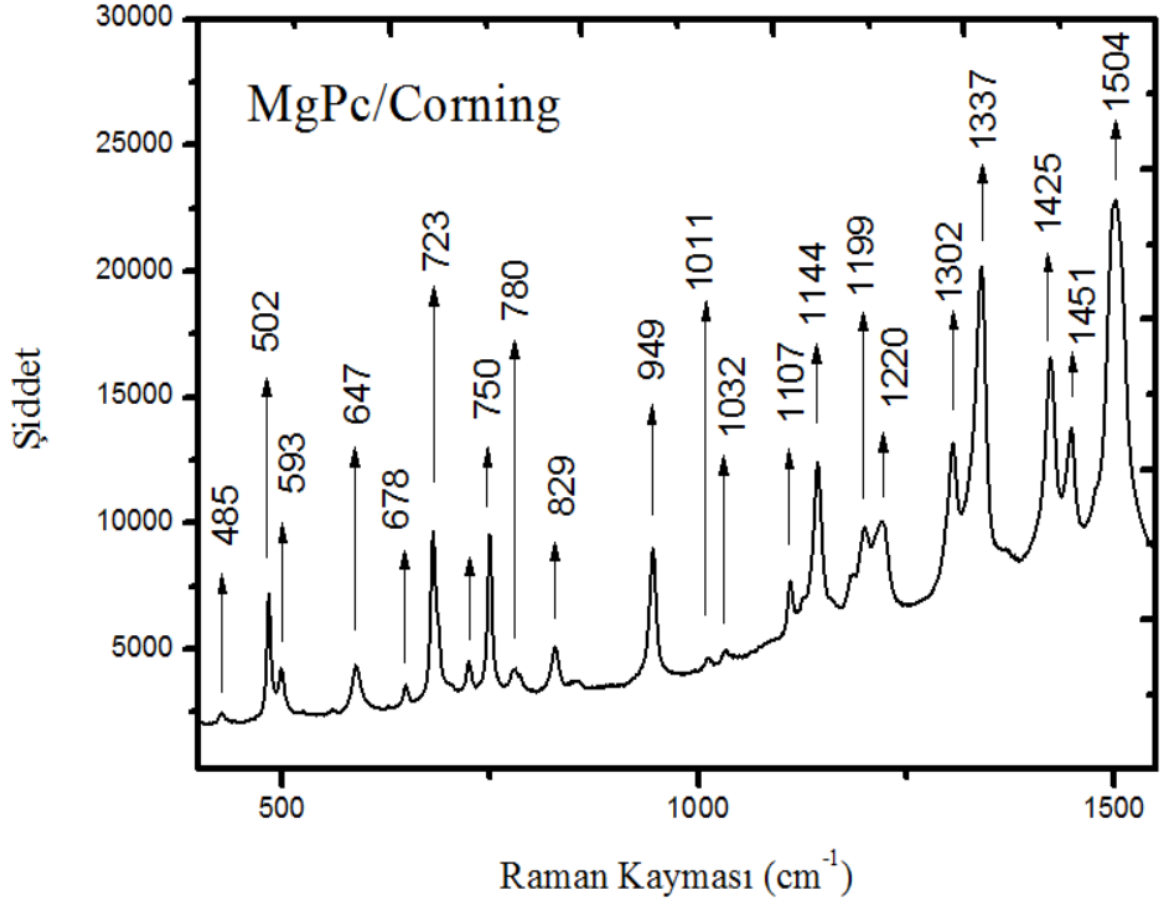
Şekil 4.4 : n-Si Üzerine Büyütülen MgPc İnce Filmin Raman Spektrumu

Örneklere ait raman spektrumlarından Şekil 4.6 n-Si üzerine büyütülen MgPc raman spektrumudur ve bu spektrum incelendiğinde; 426, 489, 499, 526, 560, 591, 649, 682, 724, 750, 780, 828, 948, 1010, 1032, 1109, 1145, 1220, 1222, 1306, 1343, 1425, 1452, 1507 cm⁻¹ dalga sayılarına karşılık gelen 25 adet aktif mod saptanmıştır.



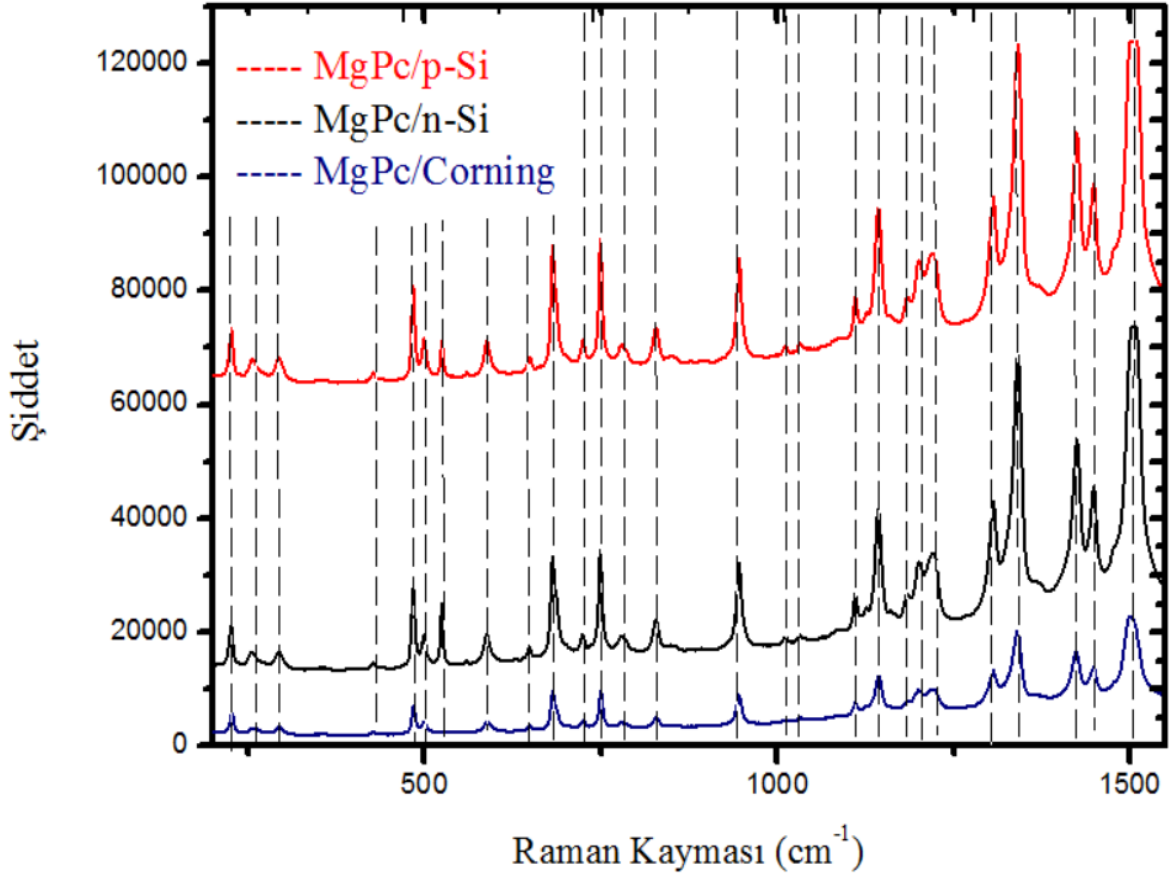
Şekil 4.5 : p-Si Üzerine Biriktirilen MgPc İnce Filmin Raman Spektrumu

p-tipi Si üzerine büyütülen MgPc'in raman spektrumu incelendiğinde ise 424, 485, 499, 523, 587, 646, 684, 724, 754, 777, 825, 938, 1012, 1031, 1108, 1145, 1217, 1223, 1302, 1336, 1421, 1449, 1500 cm⁻¹ dalga sayılarında 23 adet aktif raman kiplerine rastlanmıştır.



Şekil 4.6 : Corning Cam Üzerine Biriktirilen MgPc İnce Filmin Raman Spektrumu

Corning/MgPc incelendiğinde ise; 485, 502, 593, 647, 678, 723, 750, 780, 829, 949, 1011, 1032, 1107, 1144, 1199, 1220, 1302, 1337, 1425, 1451, 1504 cm⁻¹ dalga sayılarında 21 adet aktif raman kipleri saptanmıştır.



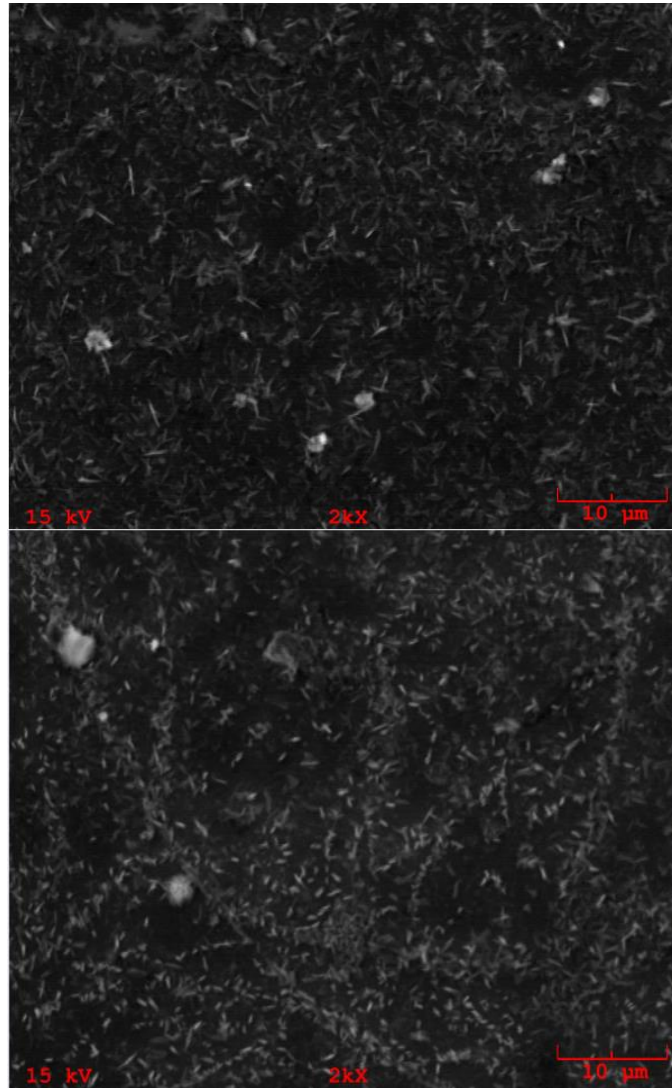
Şekil 4.7 : p-Si, n-Si ve Corning Cam Üzerine Büyütülen MgPc İnce Filmlerin Raman Spektrumlarının Birlikte Gösterimi

MgPc ait ince filmlerin raman spektrumları birlikte incelendiğinde 595 cm^{-1} kipi nin silisyumdan geldiği görülmektedir. Corning cam üzerine büyütülen ince filmde bu pikin olmaması bağın silisyuma ait olduğunu kanıtlamaktadır. Her üç spektrumun aynı desende olması MgPc'in başarılı bir şekilde büyütüldüğünü göstermektedir.

Raman analizi sonuçları elde edilen filmlerin MgPc organik yarıiletkenine ait olduğunu net bir şekilde göstermiştir. Her bir MgPc molekülü 8 azot atomu, 32 karbon atomu, 16 hidrojen atomu ve 1 magnezyum metal atomundan oluşmaktadır. Bu nedenle toplamda 165 titreşim moduna sahip kompleks bir moleküldür. Bu piklerin hepsi diğer organik yarıiletken M-Pc'ler için de geçerlidir ve literatürle uyum içindedir.

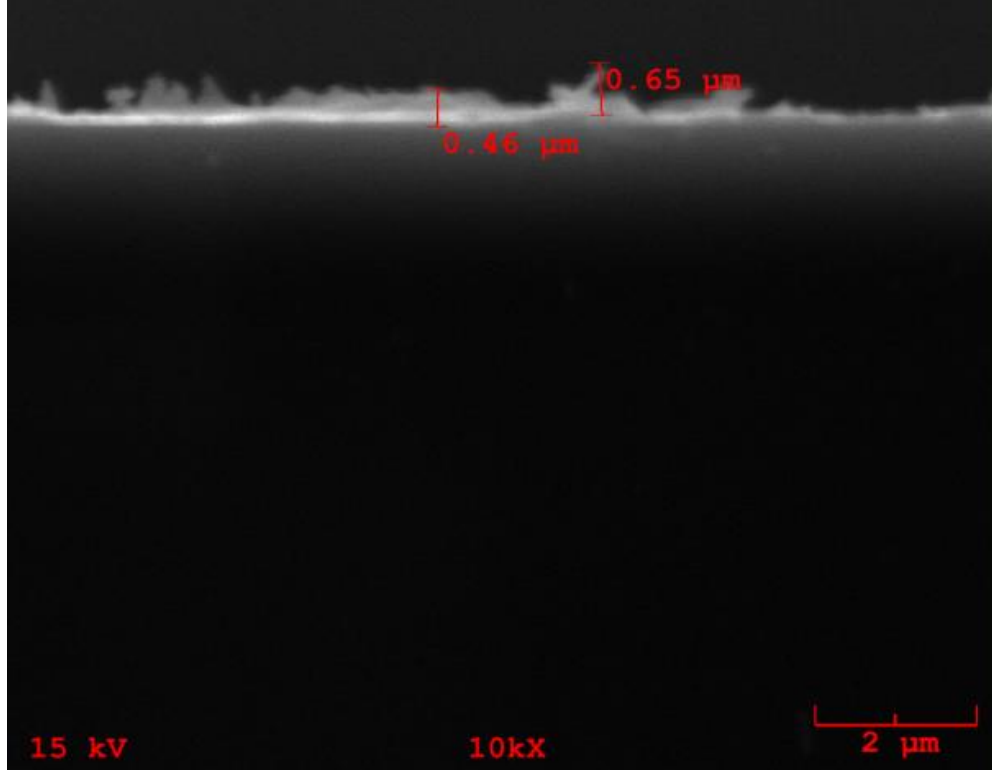
4.1.3. Organik Yarıiletken MgPc Filmlerin Yüzey Morfolojileri

Kimyasal sprej püskürtme yöntemi ile n-Si, p-Si altlık üzerine büyütülen MgPc organik yarıiletken ince filmlerin yüzey morfolojilerini belirlemek amacı ile SEM görüntüleri alınmıştır. Şekil 26'da sırasıyla n-Si ve p-Si altlıklar üzerine büyütülen MgPc yarıiletken ince filmlerin SEM görüntüleri verilmiştir. 2000 kat büyütme yapılarak alınan her iki görüntü incelendiğinde ince filmlerin yaklaşık olarak 60 nm boyutunda dentritik yapıda büyümeye sahip oldukları görülmektedir. Şekil 4.8'da ince filmlerin yüzey morfolojilerinin çok homojen olmadığı görülmektedir. Kimyasal sprej püskürtme yöntemi ile büyütülen ince filmlerin literatürdeki SEM görüntüleri incelendiğinde bizim SEM görüntümüzle benzer oldukları görülmüştür. Yüzey morfolojisinin düzensizliği üretim tekniğinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.8 : n-Si ve p-Si Üzerine Büyütülen MgPc İnce Filmlerin Yüzey SEM Görüntüsü

Şekil 4.9’da n-Si altlık üzerine kimyasal spreyleme yöntemi ile büyütülen MgPc yarıiletken ince filmin ara kesit SEM görüntüsü verilmektedir. Ara Kesit SEM görüntüsü incelendiğinde büyütülen organik yarıiletken ince filmin yaklaşık olarak 0.5 μm kalınlıkta olduğu saptanmıştır.

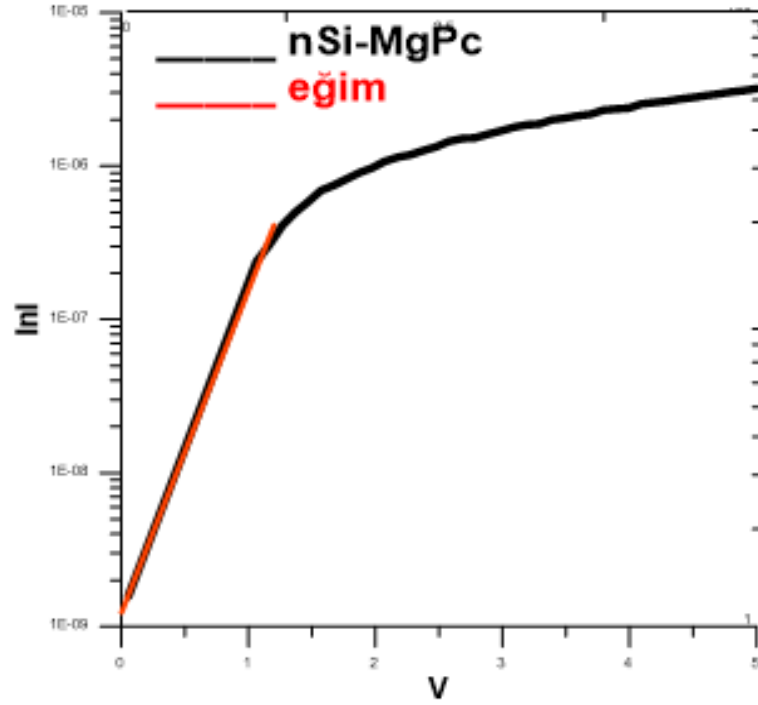


Şekil 4.9 : Si Üzerine Büyütülen MgPc İnce Filmlerin Kesit SEM Görüntüsü

4.2. Organik Yarıiletken MgPc İnce Filmlerin Elektriksel Özellikleri

4.2.1. Organik Yarıiletken MgPc İnce Filmlerin Akım-Gerilim Karakteristikleri

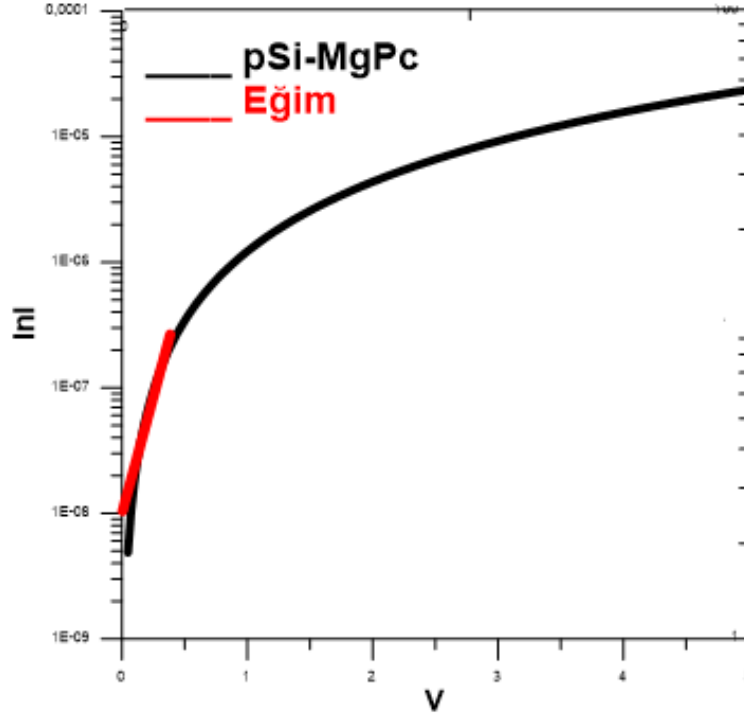
Kimyasal sprej püskürtme tekniği kullanılarak n ve p tipi Si altlıklar üzerine organik yarıiletken MgPc ince filmi büyütülerek n-Si/MgPc ve p-Si/MgPC hibrit heteroeklemler hazırlandı. Hazırlanan inorganik-organik hibrit heteroeklemlerin karanlıkta doğru ve ters besleme gerilimlerinde yapılan akım-gerilim ölçümlerinde bu heteroeklemlerin idealite faktörü ve bariyer yüksekliği gibi bazı diyot parametreleri belirlendi. Heteroeklemlerin saturasyon akımı ve hesaplanan idealite faktörü, bariyer yüksekliği Çizelge 4.2’de verilmiştir.



Şekil 4.10 : nSi Altlık Üzerine Büyütülen MgPc İnce filminin yarı-logaritmik akım-gerilim karakteristiği

Kimyasal sprej püskürtme yöntemi ile n tipi silisyum üzerine büyütülen MgPc ince filmin yarı-logaritmik akım-gerilim grafiği şekil 4.10 ile verilmiştir. n-Si/MgPc hibrit heteroeklemin idealite faktörü (η), bariyer yüksekliği (ϕ_B) denklem 3.5 ve 3.6 kullanılarak

hesaplanmıştır. n-Si/MgPc hibrit heteroeklemin idealite faktörü (η) ve bariyer yüksekliği (ϕ_B) sırasıyla 8,04 ve 0,78 eV olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.11 : pSi Altlık Üzerine Büyütülen MgPc İnce filminin yarı-logaritmik akım-gerilim karakteristiği

Kimyasal sprej püskürtme yöntemi ile n tipi silisyum üzerine büyütülen MgPc ince filmin yarı-logaritmik akım-gerilim grafiği şekil 4.11 ile verilmiştir. p-Si/MgPc hibrit heteroeklemin idealite faktörü (η), bariyer yüksekliği (ϕ_B) denklem 3.5 ve 3.6 kullanılarak hesaplanmıştır. p-Si/MgPc hibrit heteroeklemin idealite faktörü (η) ve bariyer yüksekliği (ϕ_B) sırasıyla 4,03 ve 0,64 eV olarak hesaplanmıştır.

İdeal bir diyot için idealite faktörü 1 olmalıdır ($\eta=1$), fakat elde edilen değerler bu hibrit heteroeklemlerin ideal olmayan bir diyot davranışı sergilediği görülmektedir. İdealite faktörünün bu yüksek değerleri homojen olmayan bir eklem bariyerini veya organik-inorganik

yarıiletkenlerin kontak bölgesinde oluşmuş ara yüzey durumlarını ve seviyelerini isaret eder. Diyot idealite faktörü yük taşıyıcılarının rekombinasyonları ile direkt ilgilidir.

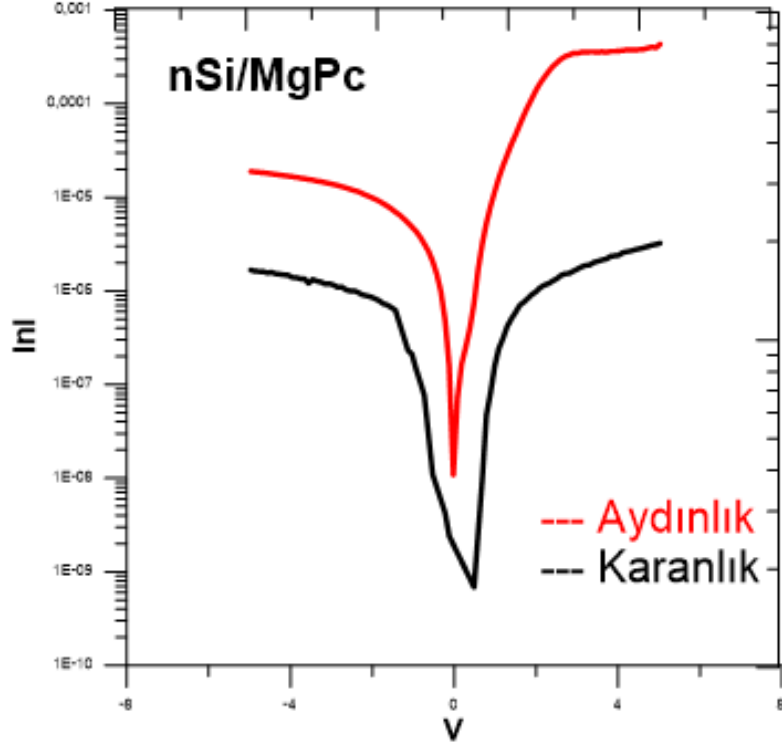
Çizelge 4.12: n ve p tipi Si Altlıklar Üzerine Büyütülen MgPc Filmlerin Elektriksel Parametreleri

Numune	Bariyer yüksekliği (ϕ_B) (eV)	İdealite faktörü (η)	Saturasyon Akımı (I_0)
n-Si_MgPc	0,78	8,04	1,23E-9
p-Si_MgPc	0,64	4,03	1,22E-6

4.2.2. Organik Yarı İletken MgPc İnce Filmlerin Fotovoltaik Özellikleri

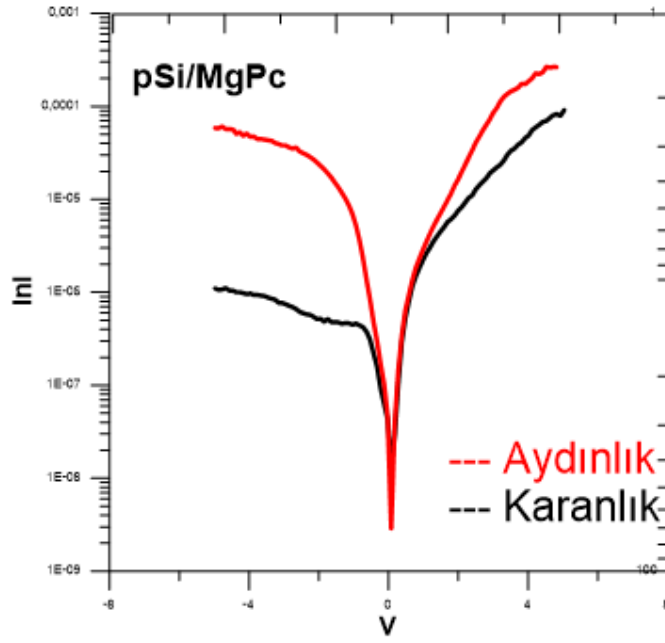
Kimyasal Sprey Püskürtme Yöntemi ile n ve p tipi Si altlıklar üzerine büyütülen MgPc ince filmlerin karanlık ve aydınlık ortamda akım gerilim karakteristikleri ölçülmüştür. Bu ölçümlerden elde edilen veriler kullanılarak çizilen yarı-logaritmik akım-gerilim grafikleri şekil 30 ve 31’de verilmiştir.

Grafikler incelendiğinde nSi/MgPc ince filminin ışığa duyarlılığı yaklaşık 100 kat olarak gözlemlenirken pSi/MgPc ince filminin ışığa duyarlılığı yaklaşık 10 kat olarak gözlemlenmiştir.



Şekil 4.13 : n-Si Altlık Üzerine Büyütülen MgPc İnce filminin yarı-logaritmik akım-gerilim karakteristiği

Şekil 4.12 ile verilen akım gerilim karakteristiği incelendiğinde ince filmin ışığa duyarlılığının 100 kat civarında olduğu görülmektedir.



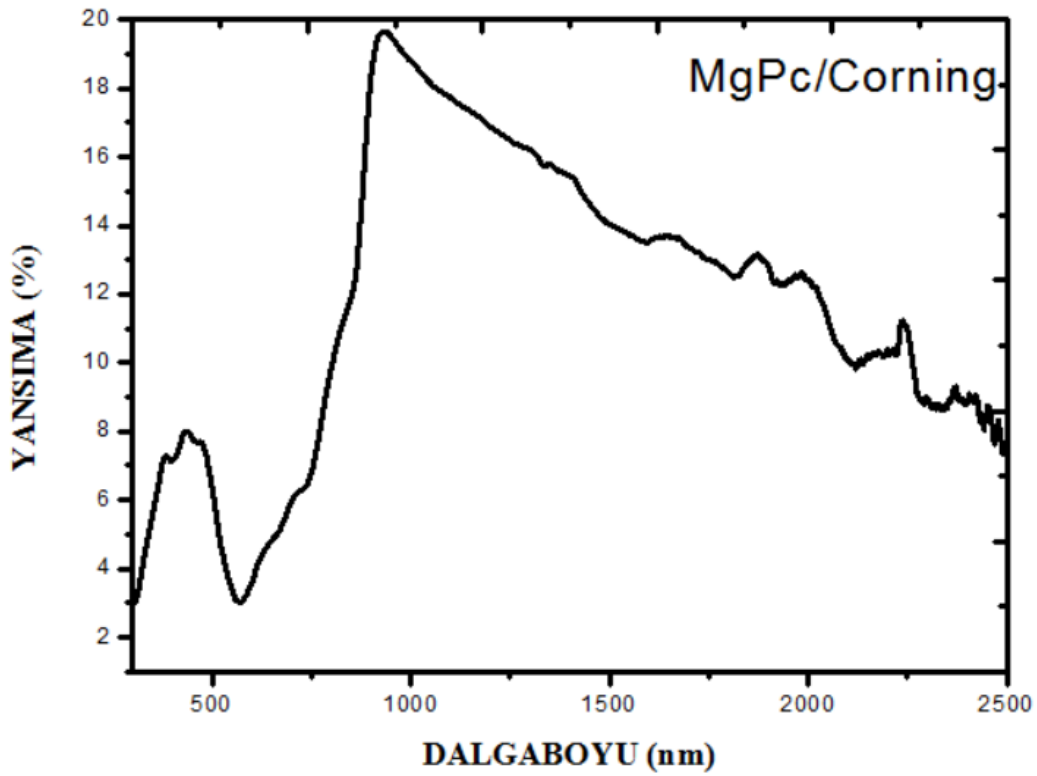
Şekil 4.14 : pSi Altlık Üzerine Büyütülen MgPc İnce filminin yarı-logaritmik akım-gerilim karakteristiği

Şekil 4.15’de p tipi silisyum altlık üzerine büyütülen MgPc ince filmin yarı logaritmik akım-gerilim grafiği incelendiğinde heteroeklemin ışık duyarlılığının 10 kat civarında olduğu görülmektedir.

MgPc ince filmlerin karanlık ve aydınlık koşullardaki akım gerilim karakteristikleri incelendiğinde görüldüğü gibi bu organik-inorganik hibrit heteroeklemler ters bölgede yüksek fotoakımla birlikte güçlü bir fotoduyarlılık davranışı sergilemektedir. Bu durum MgPc ve Si arasındaki arayüzeyde ışığın neden olduğu elektron-boşluk çift yük taşıyıcılarının oluşması ve uygulanan elektrik alanla bereber fotoakım oluşumu sonucudur.

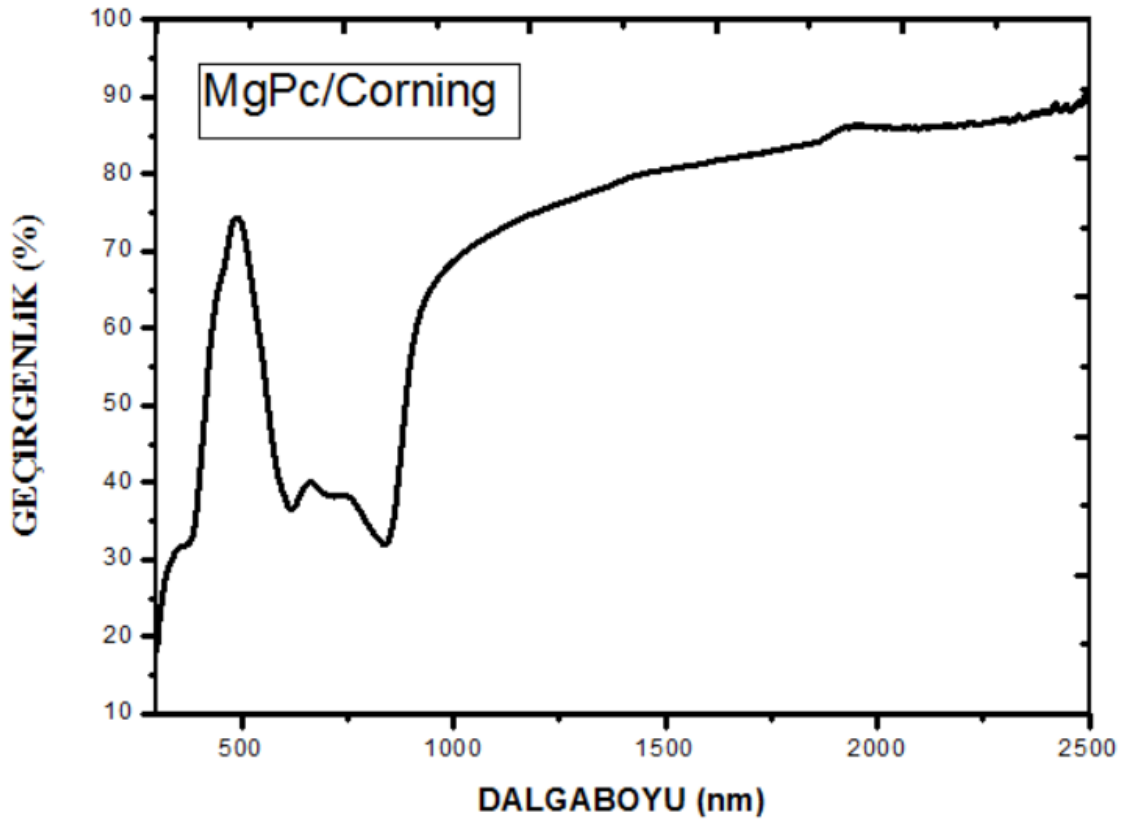
4.2.3. MgPc/Corning İnce Filmlerin Optik Özellikleri

Gerçirgenlik ve yansımaya parametreleri güneş pili uygulamaları için dikkat edilmesi gereken önemli özelliklerdir. Bu nedenle fotovoltaik uygulamalar için ince filmlerin geçirgenlik özellikleri ışığın etkileşmeleri ve fotovoltaik dönüşümdeki artış için önemlidir. Bu amaç için corning cam altlık üzerine büyütülen MgPc ince filmlerin yansımaya ve geçirme özellikleri 250-2500 nm dalgaboyu aralığında incelenmiş ve şekil 28 ve şekil 29’da verilmiştir.



Şekil 4.15 : Corning Cam Altlık Üzerine Büyütülen MgPc ince Filmin Yansımaya Grafiği

Kimyasal sprey püskürtme yöntemiyle corning cam altlık üzerine büyütülen MgPc ince filmin yansımaya grafiği incelendiğinde elektromanyetik spektrumda görünür bölgede olan 500 nm ve kızıl ötesi bölgedeki 1000 nm civarında keskin bir yükseliş gözlenmektedir. 1000 nm’den itibaren dalga boyu arttıkça yansımaya azaldığı görülmektedir.



Şekil 4.16 : Corning Cam Altlık Üzerine Büyütülen MgPc ince Filmin Geçirgenlik Grafiği

Şekil 33'teki geçirgenlik grafiği incelendiğinde ise 1000 nm'den sonra dalga boyu arttıkça geçirgenliğin arttığı görülmektedir.

5.SONUÇ VE ÖNERİLER

Sürekli gelişen teknoloji enerji ihtiyacının artmasına neden olmaktadır. Artan bu enerji ihtiyacını karşılamak amacıyla alternatif enerji kaynakları aranmaktadır. Bu noktada güneş enerjisi aynı zamanda temiz enerji kaynağı olması nedeniyle alternatif enerji kaynakları arasında dikkati çekmiştir.

Güneş enerjisinden yararlanmak amacıyla üretilen aygıtların yapımında kullanılan malzemelerin kullanım sınırlarının yetersiz olması da güneş pili yapımında kullanılmak üzere alternatif malzeme arayışını doğurmuştur. Silisyum elektronik endüstrisinin temel taşıdır ve mikroelektronik teknolojisinde önemli bir rol oynamaktadır, bu yüzden aranılan malzemelerin silisyuma uyumlu olması önem taşımaktadır. Bu alternatif malzeme arayışında silisyuma uyumlu, daha düşük maliyetli ve kolay üretilen organik malzemeler oldukça dikkat çekmiştir ve son yıllarda özellikle organik güneş pilleri bu anlamda çok büyük önem kazanmıştır.

Son yıllarda sıklıkla üzerinde çalışmalar yapılan, elektriksel ve fotovoltaik özelliklerinden dolayı opto-elektronik teknolojisi için gelecek vaat eden organik yarıiletken ince film büyütme çok önemlidir.

Çalışmanın ilk aşamasında ilk kez kimyasal sprey püskürtme yöntemi ile n-Si ve p-Si ve corning altlıklar üzerine MgPc ince filmi başarılı bir şekilde büyütülmüştür. Sonrasında büyütülen bu ince filmlerin, XRD, SEM, RAMAN ve elektriksel analizleri yapılarak detaylı olarak incelenmiştir.

XRD spektrumları incelendiğinde $2\theta = 7^\circ$ de bulunan (100) yönelimine sahip %100 piki görülmüş, MgPc ince filmin yapısının monoklinik β fazda olduğu anlaşılmıştır. XRD spektrumundan yararlanılarak ve Debye Scherrer formülü kullanılarak parçacık boyutları n-Si/MgPc için 0,31 nm, p-Si/MgPc için 0,41 nm, corning/MgPc için 0,41 nm olarak hesaplanmıştır. Dislokasyon yoğunlukları n-Si/MgPc için $10,4 \text{ nm}^{-2}$, p-Si/MgPc için $5,95 \text{ nm}^{-2}$, corning/MgPc için $5,95 \text{ nm}^{-2}$ olarak hesaplanmıştır. Zorlama değerleri ise; n-Si/MgPc için 0,10, p-Si/MgPc için 0,07, corning/MgPc için 0,07 olarak hesaplanmıştır.

Raman spektrumları incelendiğinde 25 adet aktif pik gözlenmiştir. Gözlenen aktif pikler literatürdeki metaloftalosiyanin Raman spektrumları ile karşılaştırıldığında tamamen uyum içerisinde. Bu uyum bize yapının tekrar oluştuğunu göstermektedir.

SEM analizi için 2000 kat büyütme yapılarak SEM görüntüleri alınmıştır. Alınan SEM görüntüleri incelendiğinde ise n-Si ve p-Si altlıklar üzerine büyütülen ince filmlerin yaklaşık olarak 60 nm boyutunda dentritik yapıda büyümeye sahip oldukları görülmüştür. Kesit SEM görüntüsü incelendiğinde büyütülen organik yarıiletken ince filmin yaklaşık olarak 0.5 µm kalınlıkta olduğu saptanmıştır.

Elektriksel özelliklerin incelenmesi için öncelikle malzemelerin her iki yüzeyine gümüş kontak yapılmıştır. Elektriksel özelliklerin belirlenmesi için oda sıcaklığında, karanlık ve aydınlık koşullarda akım gerilim ölçümleri alınmıştır. Karanlık ortamda ölçülen akım-gerilim (I-V) sonuçları ile çizilen yarılogaritmik akım-gerilim grafikleri incelendiğinde, grafiğin ideal diyot özelliklerine sahip olduğu, doğrultma özelliğinin olduğu, lineer olmayan bir eğriye sahip olduğu gözlenmiştir. MgPc ince filmin ileri yönde besleme durumundaki hesaplanan temel diyot parametrelerinden bariyer yüksekliği, idealite faktörü ve saturasyon akımları hesaplanmıştır. n-Si/MgPc için bariyer yüksekliği 0,78 eV, idealite faktörü 8,04 ve saturasyon akımı $1,23 \text{ E}^{-9}$ olarak hesaplanmıştır. P-Si/MgPc için ise bariyer yüksekliği 0,64 eV, idealite faktörü 4,03 ve saturasyon akımı $1,22 \text{ E}^{-6}$ olarak hesaplanmıştır.

Fotoduyarlılık sonuçları incelendiğinde n-Si/MgPc ince filminin ışığa duyarlılığı yaklaşık 100 kat olarak gözlemlenirken p-Si/MgPc ince filminin ışığa duyarlılığı yaklaşık 10 kat olarak gözlemlenmiştir.

6.KAYNAKLAR

- Charge generation and photovoltaic properties of hybrid solar cells based on ZnO and copper phthalocyanines (CuPc) G.D.SharmaaRajKumaraShailendra KumarSharmaaM.S.Royb (2006)
- Gaspard, S. et Maillard, P.H., 1987. Structuredesphthalocyaninestetratertio-butylees: mecanisme de la synthese, Tetrahedron, 43(6), 1083-1090.
- Güneş-Elektrik Dönüşümleri Fotovoltaik Güneş Gözeleri ve Güç Sistemleri. Ş Oktik - Temiz Enerji Vakfı Yayınları, Ankara. (2001)
- Hurley, T.J.,Robinson, M.A. andTrotz, S.I., 1967. Complexesderivedfrom 1,3-diiminoisindoline-containing ligands. II. Stepwiseformation of nickelphtalocyanine, Inorg. Chem., 6(2), 389-392.
- Lakhtakia A, Messier R. Sculptured Thin Films: Nanoengineered Morphology and Optics, SPIE Press, Washington, USA. (2004)
- Leznoff, C.C.;Lever, A.B.P. : (1989). Phthalocyanines: Propertiesand ApplicationsI , Volume I, VCH Publishers, Inc., New York
- Patil P. S (1999). Versatility of chemical spray pyrolysis technique. Materials Chemistry and Physics, 59(3):185–198.
- Photovoltaic materials, history, status and outlook. Adolf Goetzberger Christopher Heblinga Hans-Werner Schock. (2003)
- Role of the donor material and the donor–acceptor mixing ratio in increasing the efficiency of Schottky junction organic solar cells. Sibi Suty, Graeme, Williams, Hany, Aziz. (2013)
- SM Sze 1981 Physics of Semiconductor Devices (John Wiley & Sons, New York) 2nd ed. p. 385.
- SM Sze 1981 Physics of Semiconductor Devices (John Wiley & Sons, New York) 2nd ed. p. 441.
- The Energy of Charge-Transfer States in Electron Donor–Acceptor Blends: Insight into the Energy Losses in Organic Solar Cells Dirk Veldman, Stefan C.J. , Rene A. J. Janssen (2013)
- Thomas A. L (1990). Phthalocyanine Research and Applications, CRC Press, Florida, USA

Yang, C.H. and Chang, C., 1982. Complexes derived from phthalonitrile, the intermediate to nickel phthalocyanine, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 2539-2540.

ÖZGEÇMİŞ

Bahar GEZEROĞLU 1991 yılında Tekirdağ'da doğdu.2009 yılında Tekirdağ Anadolu Lisesi'nden mezun oldu. 2015 yılında Hacettepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fizik Mühendisliği bölümünde lisans eğitimini tamamladı. 2015 yılında Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi Fizik Anabilim Dalı'nda yüksek lisans programına başladı.