

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ORGANİK YARIİLETKEN TABANLI FOTOVOLTAİK AYGITLAR İÇİN
ŞEKİLLİ İNCE FİLM ALTLIKLARIN KULLANIMI VE ETKİLERİNİN
İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Dilek DEMİROĞLU

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı

EYLÜL 2019

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ORGANİK YARIİLETKEN TABANLI FOTOVOLTAİK AYGITLAR İÇİN
ŞEKLİ İNCE FİLM ALTILIKLARIN KULLANIMI VE ETKİLERİNİN
İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Dilek DEMİROĞLU
(521122001)

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN

Eş Danışman: Doç. Dr. Beyhan TATAR

EYLÜL 2019



İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 521122001 numaralı Doktora Öğrencisi Dilek DEMİROĞLU, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “ORGANİK YARIİLETKEN TABANLI FOTOVOLTAİK AYGITLAR İÇİN ŞEKİLLİ İNCE FİLM ALTLIKLARIN KULLANIMI VE ETKİLERİNİN İNCELENMESİ” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN**

İstanbul Teknik Üniversitesi

Eş Danışman : **Doç.Dr. Beyhan TATAR**

Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. M. Kürşat KAZMANLI**

İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Esra ZAYİM

İstanbul Teknik Üniversitesi

Dr.Öğr.Üy. Nuri SOLAK

İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Serbülent YILDIRIM

Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi

Prof. Dr. Kutsal BOZKURT,.....

Yıldız Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : 1 Ağustos 2019

Savunma Tarihi : 30 Eylül 2019



ÖNSÖZ

Lisansüstü eğitimim ve tez çalışmam süresince her aşamada bilgi ve tecrübesiyle yol gösteren, ilgi ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen hocam Prof.Dr. Mustafa ÜRGEN'e,

Tüm lisansüstü eğitimim boyunca beraber çalışabildiğim, sonsuz sabırla yardımcı olan, bilgi ve desteğiyle yol gösteren hocam Doç.Dr. Beyhan TATAR'a,

Tez çalışmam boyunca her zaman fikir alabildiğim ve tartışabildiğim hocam Prof.Dr. Kürşat KAZMANLI'ya,

Laboratuvar çalışmalarım boyunca her zaman yardımcı olan başta Erkan KAÇAR olmak üzere; beraber çalıştığım, hayatımda önemli bir bölümünde yer alan ve desteklerini her zaman hissettiğim çok değerli arkadaşlarım Nagihan SEZGİN, Golnaz TAGHAVİ, N. Münevver DOĞDUASLAN, Seda ARPACI, Sinem ERASLAN ve Çağatay YELKARASI'na,

Birlikte çalışma imkânı bulduğum değerli laboratuvar arkadaşlarıma,

Karakterizasyon çalışmalarında yardımlarından dolayı Hüseyin SEZER'e,

Eğitim hayatım boyunca her zaman yanımda olan, inançları ve destekleri için babam Necdet DEMİROĞLU'na, annem Raife DEMİROĞLU'na ve kardeşim Bedri DEMİROĞLU'na,

En içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışması TÜBİTAK Bilimsel Araştırma Kurumu Mühendislik Araştırma Grubu tarafından desteklenen 112M319 kodlu kariyer projesi ile desteklenmiştir

Ağustos 2019

Dilek DEMİROĞLU



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER	vii
KISALTMALAR	ix
SEMBOLLER	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xix
SUMMARY	xxiii
1. GİRİŞ.....	1
2. ŞEKLİ İNCE FİMLER.....	9
2.1 İnce Filmlerin Büyüme Morfolojisi.....	11
2.1.1 Şekli ince filmlerin büyüme morfolojisi	16
2.1.2 Şekli ince filmlerin özelliklerini etkileyen parametreler	18
2.2 Şekli İnce Filmlerin Kullanım Alanları.....	24
2.3 Eğik Açılı ile Biriktirme Yöntemi	26
2.4 Şekli İnce Filmlerin Üretim Yöntemleri.....	28
2.5 Elektron Demeti Fiziksel Buhar Biriktirme Yöntemi.....	31
2.6 Silisyumun Yapısal Özellikleri.....	33
3. ORGANİK YARIİLETKENLER VE ÖZELLİKLERİ.....	41
3.1 Ftalosiyanın Yapısal Özellikleri.....	45
3.1.1 Ftalosiyanın genel yapısı.....	47
3.1.2 Ftalosiyanın fiziksel özellikleri	47
3.1.3 Ftalosiyanın ince filmlerin büyütme yöntemleri	48
3.2 Kimyasal Sprey Püskürtme Yöntemi.....	48
4. GÜNEŞ PİLLERİ.....	51
4.1 p–n homoelektron güneş pilleri.....	54
4.2 p–n heteroelektron güneş pilleri.....	55
4.3 Schottky Ekleme Güneş Pilleri.....	55
4.4 İnce Film Güneş Pilleri.....	56
4.5 Organik İnce Film Güneş Pilleri.....	57
4.5.1 Boyar Madde Güneş Pilleri	58
4.5.2 Hibrit güneş pilleri.....	59
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	63
5.1 CuPc/a-Si/c-Si Hibrit Heteroelektronların Hazırlanması.....	63
5.1.1 Altlık malzemelerinin hazırlanması	63
5.1.2 Şekli a-Si ince filmlerin büyütülmesi.....	64
5.1.3 Organik Yarıiletken Cupc İnce Filmlerin Büyütülmesi	68
5.2 Hazırlanan İnce Filmlerin Yapısal Ve Morfolojik Özelliklerinin Belirlenmesi	68

5.2.1 a-Si ince filmlerin yapısal ve morfolojik özelliklerinin belirlenmesi	68
5.2.2 CuPc ince filmlerin yapısal ve morfolojik özelliklerinin belirlenmesi	69
5.3 Kimyasal Sprey Büyütme Tekniğinde Kullanılacak Altlıkların İslanabilirlik Özelliklerini ve Temas Açılarının Tayini	69
5.4 a-Si İnce filmlerin Optik Özelliklerinin Belirlenmesi	71
5.5 Organik-İnorganik Hibrit Heteroeklemlerin Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi	75
5.5.1 Akım-gerilim karakteristiklerinin elde edilmesi	75
5.5.2 Diyot parametrelerinin hesaplanması ve elektriksel özelliklerinin belirlenmesi	76
5.5.3 Hibrit heteroeklemlerin fotovoltaiik özelliklerinin belirlenmesi	77
6. BULGULAR VE TARTIŞMA	79
6.1 a-Si Şekilli İnce Filmin Özelliklerinin İncelenmesi	79
6.1.1 Şekilli a-Si İnce Filmlerin Büyütülmesi ve Kaplama Parametrelerinin Optimizasyonu	79
6.1.1.1 Düz a-Si şekilli ince filmlerin büyütülmesi morfolojik özellikleri	79
6.1.1.2 Eğik a-Si şekilli ince filmlerin büyütülmesi morfolojik özellikleri	82
6.1.1.3 Zigzag a-Si şekilli ince filmlerin büyütülmesi ve morfolojik özellikleri	86
6.1.1.4 Spiral a-Si şekilli ince filmlerin büyütülmesi ve morfolojik özellikleri	87
6.1.2 Şekilli a-Si İnce Filmlerin XRD ve Raman Analizleri	91
6.1.3 Şekilli a-Si İnce Filmlerin Optik Özellikleri	97
6.1.4 Şekilli a-Si İnce Filmlerin Temas Açısı ve İslanabilirlik Özellikleri	104
6.1.5 Şekilli a-Si İnce filmlerin Elektriksel ve Fotovoltaiik Özellikleri	108
6.2 Organik Yarıiletken CuPc İnce Filmin Özelliklerinin İncelenmesi	113
6.2.1 p-CuPc Organik Yarıiletken İnce Filmlerin yapısal ve morfolojik özelliklerinin İncelenmesi	115
6.2.1.1 Düz a-Si ŞİF üzerine büyütülen CuPc organik yarıiletken ince filmlerin morfolojik özellikleri	116
6.2.1.2 Eğik a-Si ŞİF üzerine büyütülen CuPc organik yarıiletken ince filmlerin morfolojik özellikleri	119
6.2.1.3 Zigzag a-Si ŞİF üzerine büyütülen CuPc organik yarıiletken ince filmlerin morfolojik özellikleri	122
6.2.1.4 Spiral a-Si ŞİF üzerine büyütülen CuPc organik yarıiletken ince filmlerin morfolojik özellikleri	125
6.2.2 CuPc Organik Yarıiletken İnce Filmlerin XRD ve Raman Analizleri	129
6.2.3 p-CuPc/a-Si/c-Si Hibrit Heteroeklemlerin Elektriksel ve Fotovoltaiik Özellikleri	132
7. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME	139
KAYNAKLAR	145
ÖZGEÇMİŞ	155

KISALTMALAR

GLAD	: Eğik Aç ı ile Biriktirme Yöntemi (Glancing Angle Deposition)
ŞİF	: Şekilli İnce Film
CuPc	: Bakır Ftalosiyanin (Copper Phthalocyanine)
CSP	: Kimyasal Sprey Püskürtme (Chemical Spray Pyrolysis)
XRD	: X – Işınları Difraktometresi
SCLC	: Uzay Yük Limitli Akım (Space Charge Limited Current)
STF	: Slanted Thin Film
Pc	: Ftalosiyaninler
OLED	: Organik Işık Yayan Diyot (Organic Light Emission Diode)
FET	: Alan Etkili Transistör (Field Effect Transistor)
M-Pc	: Metal Ftalosiyanin (Metal Phthalocyanine)
HOMO	: En Yüksek Dolu Moleküler Orbital (Highest Occupied Molecular Orbital)
LB	: Langmiur – Blodgett
LUMO	: En Düşük Boş Moleküler Orbital (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)
FBB	: Fiziksel Buhar Biriktirme
KİF	: Kolonsal İnce Film
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
UHV	: Ultra Yüksek Vakum
AC	: Alternatif Akım
DC	: Doğru Akım
UV	: Morötesi (Ultraviyole)
KBB	: Kimyasal Buhar Biriktirme
ALE	: Atomik Tabaka Epitaksisi (Atomic Layer Epitaxy)
ABD	: Amerika Birleşik Devletleri
ED-FBB	: Elektron Demeti Fiziksel Buhar Biriktirme
FEG-SEM	: Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu (Field Emission Gun Scanning Electron Microscopy)
LED	: Işık Yayan Diyot (Light Emission Diode)
Pc	: Ftalosiyanin (Phthalocyanine)



SEMBOLLER

T_s	: Altlık sıcaklığı
T_M	: Kaynak malzemenin ergime sıcaklığı
β	: Kolonların açısı
α	: Altlık açısı (Buhar geliş açısı)
$ds-s$	: Biriktirme sırasında noktasal kaynak ile altlık yüzeyi arasındaki mesafe
E_F	: Fermi Enerji seviyesi
E_V	: Valans bandının tavan enerjisi
E_C	: İletim bandının taban enerjisi
N_V	: Valans bandındaki boşlukların etkin durum yoğunluğu
N_C	: İletim bandındaki elektronların etkin durum yoğunluğu
E_d	: Donör atomlarının enerji seviyesi
ϵ_r	: Yarıiletkenin bağıl dielektrik sabiti
m_e	: Elektronun kütlesi
m_e^*	: Elektronun etkin kütlesi
E_H	: Hidrojen atomunun iyonlaşma enerjisi(13.6 eV)
N_D	: Donör atomlarının konsantrasyonu
E_a	: Akseptör atomlarının enerji seviyesi
N_A	: Akseptör atomlarının konsantrasyonu
Δk	: Dalga vektörünün değişimi
h	: Planck Sabiti
ν	: Frekans
q	: Temel yük
Φ_B	: Bariyer yüksekliği
E_g	: Yasak band aralığı
V_{oc}	: Açık devre gerilimi
γ_{KG}	: Katı – gaz ara yüzey enerjisi
γ_{KS}	: Katı – sıvı ara yüzey enerjisi
γ_{SG}	: Sıvı – gaz ara yüzey enerjisi

$\cos\theta$	: denge halinde katı yüzeyler ve bu yüzeye temas eden sıvı ile arasındaki temas açısı
ΔW_{KSG}	: ortalama hacimce sıvı – katı arasındaki birim yüzey başına düşen adezyon kuvvet enerjisi
ρ	: Yansıma
Φ_r	: Yansıyan demetin yayılma miktarı
Φ_i	: Gelen ışık demetini
r_r	: Düzgün yansıma
r_d	: Dağınık yansıma
τ	: Geçirgenlik
Φ_t	: Geçirilen ışığın spektral akısı
Φ_i	: Gelen ışığın spektral akısı
t_r	: Düzgün geçirgenlik
t_d	: Dağınık geçirgenlik
α	: Absorbsiyon
Φ_s	: Yarıiletkenin termodinamik iş fonksiyonu
Φ_m	: Metalin çıkış termodinamik iş fonksiyonu
V_F	: İleri yönde potansiyel
I_F	: İleri yön akımı
k	: Boltzmann sabiti
A	: Eğim
A^{**}	: Richardson sabiti
R_j	: Eklem direnci
V_{oc}	: Açık devre gerilimi
I_{sc}	: Kısa devre akımı

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

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 & Messier, 2004).....	30
Çizelge 2.2 : Silisyum yarıiletkeninin çeşitli parametreleri (Simon M. Sze, 2007)..	40
Çizelge 5.1 : Şekli a-Si ince filmlerin altlık ve film morfolojisine bağlı olarak kalınlık değerleri.....	64
Çizelge 5.2 : İyon bombardımanı ile temizleme işlemi için kullanılan parametreler.	64
Çizelge 5.3 : Elektron demeti ile büyütülen şekilli Si ince filmlerin deney parametreleri.....	67
Çizelge 6.1 : Düz a-Si ince filmlerin deney parametreleri.	80
Çizelge 6.2 : Eğik a-Si ince filmlerin deney parametreleri.	82
Çizelge 6.3 : Zigzag a-Si ince filmlerin deney parametreleri.....	86
Çizelge 6.4 : Spiral a-Si ince filmlerin deney parametreleri.	88
Çizelge 6.5 : ŞİF a-Si/c-Si heteroeklemlerin elektriksel özellikleri.	109
Çizelge 6.6 : ŞİF a-Si/c-Si heteroeklemlerin fotovoltajik özellikleri.	109
Çizelge 6.7 : CuPc/ŞİF a-Si/c-Si heteroeklemlerin elektriksel özellikleri.	133
Çizelge 6.8 : CuPc/ŞİF a-Si/c-Si heteroeklemlerin fotovoltajik özellikleri.....	137



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

- 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). **9**
- 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 oluşturmaları, e) Oluşan film tabakasının büyümesi (Petrov, Barna, Hultman, & Greene, 2003). **12**
- Şekil 2.3 :** İnce film büyüme modelleri a) Adacık büyümesi, b) Atomik katmanlar şeklinde büyüme, c) Karışık büyüme (Wasa et al., 1999). **13**
- Şekil 2.4 :** Movchan ve Demchishin yapısal bölge modeli (Lakhtakia & Messier, 2004). **15**
- Şekil 2.5 :** Thornton yapısal bölge modeli (Lakhtakia & Messier, 2004). **16**
- Şekil 2.6 :** Literatürde yer alan başlıca yapı bölgelerinin temel karakteristik modellemesi (Barna & Adamik, 1998). **16**
- Şekil 2.7 :** Şekilli film üretimi için ideal olan bölgenin morfolojisinin yapı modeli (Lakhtakia & Messier, 2004). **17**
- Şekil 2.8 :** Altlık normaline göre buhar geliş açısı ve kolon açılarının şematik gösterimi (K Robbie, Sit, & Brett, 1998). **19**
- Şekil 2.9 :** Tait bağıntısına göre buhar geliş açısı ve kolon açısı arasındaki ilişki (K Robbie et al., 1998). **20**
- Şekil 2.10 :** Altlığın sabit olduğu durumda farklı açılar ile biriktirilmiş ve kolon açıları hesaplanmış olan Cr filmler (K Robbie et al., 1998). **20**
- Şekil 2.11 :** Aynı biriktirme koşullarında a)75° b)85° c)88° geliş açılarında büyütülmüş SiO şekilli ince filmler (K Robbie & Brett, 1997). **21**
- Şekil 2.12 :** Sabit altlık açısında altlığın farklı varyasyonlarda hareket ettirilmesi ile elde edilen yapılar a) Eğik, b) Zigzag, c) Spiral kolonlar (K Robbie & Brett, 1997). **21**
- Şekil 2.13 :** Sabit buhar akışı ile altlığın z-ekseni etrafında farklı dönme hızları ile sabit hızlı döndüğü koşullarda büyütülen SiO şekilli ince filmler (Lakhtakia & Messier, 2004). **22**
- Şekil 2.14 :** Buhar akış hızının değişmesi sonucu spiral kolonun morfolojik yapısının değişmesi (Lakhtakia & Messier, 2004). **23**
- Şekil 2.15 :** Bazı malzemeler için film yoğunluğunun buhar geliş açısına bağlılığı (K Robbie & Brett, 1997). **24**
- Şekil 2.16 :** Eğik açı ile biriktirme yönteminin şematik gösterimi (K Robbie & Brett, 1997). **26**
- Şekil 2.17 :** Eğik açıyla biriktirme yöntemi ile üretilen 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) Dalgali kolonlar; k) ,l) Zigzag kolonlar (Kevin Robbie et al., 2004).	27
Şekil 2.18 : 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 zigzag kolonlar, h) Si eğimli kare sarmal yapılar, i) Dallanmış yapıda Si kolonlar (Kevin Robbie et al., 2004).	28
Şekil 2.19 : Elektron demeti buharlaştırma yönteminin şematığı (The Materials, 2013).	31
Şekil 2.20 : Elektron demeti ile kaynak malzeme arasındaki etkileşimlerin şematik gösterimi (Bishop, n.d.).	32
Şekil 2.21 : Farklı elektron demeti kaynak ve yollarının şematik gösterimi (Bishop, n.d.).	33
Şekil 2.22 : Silisyumun atomunun (a)elektron yerleşimi ve (b)bağ yapısı.....	34
Şekil 2.23 : Elmas yapısı.	34
Şekil 2.24 : Silisyum örgüsünde serbest elektron ve boşluklar (Simon M. Sze, 2007).	35
Şekil 2.25 : Katkısız yarıiletkenin (a) Enerji bant diyagramı (Simon M. Sze, 2007) (b) Enerji bant diyagramında Fermi seviyesinin yeri (Soga, 2007).	35
Şekil 2.26 : n-tipi Si (donör katkılı) yarıiletkenin bağ yapısı (Simon M. Sze, 2007).	36
Şekil 2.27 : n- tipi yarıiletkenin (a) Termal dengedeki enerji bant diyagramı(Simon M. Sze, 2007), (b)Enerji bant diyagramında Fermi seviyesinin yeri(Soga, 2007).	37
Şekil 2.28 : p-tipi Si (akseptör katkılı) yarıiletkenin bağ yapısı (Simon M. Sze, 2007).	37
Şekil 2.29 : p- tipi yarıiletkenin (a) Termal dengedeki enerji bant diyagramı (Simon M. Sze, 2007), (b) Enerji bant diyagramında Fermi seviyesinin yeri (Soga, 2007).	38
Şekil 2.30 : (a) Direkt ve (b) İndirekt bant geçişli yarıiletkenlerde iletim ve valans bandı arasındaki elektron geçişinin modeli (Ohring, 1992).	39
Şekil 3.1 : Organik yarıiletken donör akseptör moleküler heteroeklemin şematik gösterimleri (Beerman et al., 1958).	43
Şekil 3.2 : Ftalosiyanın molekülünün genel yapısı.	46
Şekil 3.3 : Bakır ftalosiyanın molekülünün yapısı.	47
Şekil 3.4 : Kimyasal buhar biriktirme yöntemleri (Perednis & Gauckler, 2005).	48
Şekil 3.5 : Kimyasal sprej püskürtme tekniğinin şematik gösterimi (Patil, 1999). ..	50
Şekil 4.1 : Schottky eklem güneş pilinin enerji-bant diyagramı (Tyagi, 1991).	56
Şekil 4.2 : Boya duyarlı güneş pili hücresinin şematik gösterimi (Mohammad Bagher, 2016).	58
Şekil 4.3 : Boya duyarlı güneş pili hücresinin çalışma prensibi şematığı (Mohammad Bagher, 2016).	59
Şekil 4.4 : İnorganik akseptör malzemeler için olası nanoyapısal tasarımlar a) Kuantum noktalar, b) Nanokolonlar, c) Dallanmış nanokolonlar, d) Gözenekli tekkristaller (Asim et al., 2018).	61
Şekil 5.1 : Yüksek vakum elektron demeti kaplama odası.	65
Şekil 5.2 : Sıvı damlasının katı yüzey ile temasında gerçekleşebilecek durumlar. ...	70
Şekil 5.3 : Katı yüzey ile sıvı damlası arasındaki temas açısı ve arayüzeyler.	71

Şekil 5.4 : Yüzeye gelen ışık demetinin, yüzey ile etkileşimi sonucu gerçekleşen olaylar.....	72
Şekil 5.5 : Diyotun ileri yönde ve ters yönde beseme altında akım–gerilim grafiği.	76
Şekil 6.1 : c-Si altlık üzerine büyütülen düz a-Si ince filmlerin FEG–SEM fotoğrafları.....	81
Şekil 6.2 : ITO cam altlık üzerine büyütülen düz a-Si ince filmlerin FEG–SEM fotoğrafları.....	82
Şekil 6.3 : c-Si altlık üzerine büyütülen eğik a-Si ince filmlerin FEG–SEM fotoğrafları.....	84
Şekil 6.4 : c-Si altlık üzerine büyütülen eğik a-Si ince filmde kolon kalınlık değerleri.....	84
Şekil 6.5 : ITO cam altlık üzerine büyütülen eğik a-Si ince filmlerin FEG–SEM fotoğrafları.....	85
Şekil 6.6 : ITO cam altlık üzerine büyütülen eğik a-Si ince filmde kolon kalınlık değerleri.....	85
Şekil 6.7 : c-Si altlık üzerine büyütülen zigzag a-Si ince filmlerin FEG–SEM fotoğrafları.....	87
Şekil 6.8 : ITO cam altlık üzerine büyütülen zigzag a-Si ince filmlerin FEG–SEM fotoğrafları.....	87
Şekil 6.9 : Spiral nano kolonlu S2 (a),(b) ve S3 (c), (d) numunelerinin kesit ve yüzeylerinin FEG–SEM fotoğrafları.....	89
Şekil 6.10 : c-Si altlık üzerine büyütülen S7 numunesinin FEG–SEM fotoğrafları..	90
Şekil 6.11 : c-Si altlık üzerine büyütülen spiral a-Si ince filmlerin FEG–SEM fotoğrafları.....	91
Şekil 6.12 : ITO cam altlık üzerine büyütülen zigzag a-Si ince filmlerin FEG–SEM fotoğrafları.....	91
Şekil 6.13 : c-Si ve c-Si altlık üzerine büyütülen a-Si ŞİF’lerin XRD paterni.....	93
Şekil 6.14 : ITO cam altlık ve ITO cam altlık üzerine büyütülen a-Si ŞİF’lerin XRD paterni.....	93
Şekil 6.15 : Corning cam altlık üzerine büyütülen a-Si ŞİF’lerin XRD paterni.....	94
Şekil 6.16 : c-Si altlık üzerine büyütülen a-Si ŞİF’lerin Raman spektrumu.	95
Şekil 6.17 : ITO cam altlık üzerine büyütülen a-Si ŞİF’lerin Raman spektrumu.....	96
Şekil 6.18 : Corning cam altlık üzerine büyütülen a-Si ŞİF’lerin Raman spektrumu.....	97
Şekil 6.19 : a-Si ŞİF’lerin yansıma spektrumu.....	100
Şekil 6.20 : a-Si ŞİF’lerin geçirgenlik spektrumu.	100
Şekil 6.21 : a-Si ŞİF’lerin absorpsiyon spektrumu.....	101
Şekil 6.22 : a-Si ŞİF’lerin $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ enerji grafiği.....	104
Şekil 6.23 : c-Si altlıklar üzerine büyütülen (a) Düz, (b) Eğik, (c) Zig-zag, (d) Spiral nano-kolonlu a-Si şekilli ince filmlerin temas açısı.....	105
Şekil 6.24 : ITO cam altlıklar üzerine büyütülen (a) Düz, (b) Eğik, (c) Zig-zag, (d) Spiral nano-kolonlu a-Si şekilli ince filmlerin temas açısı.	106
Şekil 6.25 : ŞİF a-Si/c-Si heteroeklemlerin R_p –V grafikleri.....	110
Şekil 6.26 : ŞİF a-Si/c-Si heteroeklemlerin logaritmik I–V grafikleri.	111
Şekil 6.27 : ŞİF a-Si/c-Si heteroeklemlerin fotovoltaj I–V grafikleri.	113
Şekil 6.28 : Düz a-Si/c-Si üzerine büyütülen CuPc ince filmin FEG–SEM fotoğrafları.....	118
Şekil 6.29 : Düz a-Si/ITO cam üzerine büyütülen CuPc ince filmin FEG–SEM fotoğrafları.....	119

Şekil 6.30 : Eğik a-Si/c-Si cam üzerine büyütülen CuPc ince filmin FEG–SEM fotoğrafları.	121
Şekil 6.31 : Eğik a-Si/ITO cam üzerine büyütülen CuPc ince filmin FEG–SEM fotoğrafları.	122
Şekil 6.32 : Zigzag a-Si/c-Si üzerine büyütülen CuPc ince filmin FEG–SEM fotoğrafları.	124
Şekil 6.33 : Zigzag a-Si/ITO cam üzerine büyütülen CuPc ince filmin FEG–SEM fotoğrafları.	125
Şekil 6.34 : Spiral a-Si/c-Si üzerine büyütülen CuPc ince filmin FEG–SEM fotoğrafları.	128
Şekil 6.35 : Spiral a-Si/ITO cam üzerine büyütülen CuPc ince filmin FEG–SEM fotoğrafları.	129
Şekil 6.36 : .ŞİF a-Si/c-Si altlıklar üzerine büyütülen CuPc ince filmlerin XRD paterni.	130
Şekil 6.37 : ŞİF a-Si/ITO cam altlıklar üzerine büyütülen CuPc ince filmlerin XRD paterni.	130
Şekil 6.38 : ŞİF a-Si/c-Si altlıklar üzerine büyütülen CuPc ince filmlerin Raman spektrumu.....	131
Şekil 6.39 : ŞİF a-Si/ITO cam altlıklar üzerine büyütülen CuPc ince filmlerin Raman spektrumu.....	132
Şekil 6.40 : CuPc/ŞİF a-Si/c-Si heteroeklemlerin R_j –V grafikleri.	134
Şekil 6.41 : CuPc/ŞİF a-Si/c-Si heteroeklemlerin logaritmik I–V grafikleri.....	136
Şekil 6.42 : CuPc/ŞİF a-Si/c-Si heteroeklemlerin fotovoltajik I–V grafikleri.....	138

ORGANİK YARIİLETKEN TABANLI FOTOVOLTAİK AYGITLAR İÇİN ŞEKLİİ İNCE FİLM ALTILIKLARIN KULLANIMI VE ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Fotovoltaik etkinin keşfedilmesi ile güneş enerjisi elektrik enerjisine dönüştürülebilir hale gelmiştir. Yapılan araştırmalar ve geliştirilen sistemler ile güneş enerjisi yenilenebilir enerji kaynakları arasında ilk sıralara yerleşmiştir. Fotovoltaik hücrenin çevrim veriminin artırılması için maliyetlerin düşürülmesi veya üretim verimlerinin artırılması gerekmektedir. Kullanılan inorganik yarıiletken tarafından sınırlandırılan bu koşulları aşabilmek için farklı tasarım ve malzeme kullanımı yoluna gidilmiştir. Organik yarıiletkenlerin kullanıldığı esnek yapıda cihazların tasarımı, nanoyapılardan oluşan hücreler ve organik–inorganik bileşenlerin beraber kullanılması ile her iki malzemenin avantajlarının bir araya getirilmesi fikirleri ağırlık kazanmıştır.

Yarıiletken malzemelerin fotovoltaik etki gösterdiğinin keşfi ile başlayan süreçte en çok çalışılan fotovoltaik malzeme silisyum olmuştur. İlk modern güneş pili ise 1954 Si tek kristalinden p–n eklem oluşturarak yapılmış ve %6’lık verim elde edilmiştir. Bu süreçte silisyum yarıiletkeninin özelliklerinin geliştirilmesi, farklı yarıiletken bileşikler oluşturulması, fotovoltaik hücrenin eklem yapısının geliştirilmesi gibi farklı alanlarda ilerleyen çalışmalar güneş pillerinin sınıflandırılmasına sebep olmuştur. Bu sınıflandırma;

- I. Nesil güneş pilleri; tek kristal c-Si güneş pilleri,
- II. Nesil güneş pilleri; a-Si, kadmiyum tellür (CdTe), bakır indiyum galyum diselenid (CIGS) ve ince film kristal silisyum güneş pilleri
- III. Nesil güneş pilleri; Organik güneş pilleri, boyar madde güneş pilleri
- IV. Nesil güneş pilleri; Hibrit heteroeklemler güneş pilleri şeklinde yapılmıştır.

İnorganik yarıiletkenlerin nanoyapılardan oluşan ince filmler şeklinde büyütülmesi ince filmin tüm özelliklerini değiştirmektedir. Bu amaca yönelik uygulamalardan bir tanesi yarıiletkenin şekilli ince film (ŞİF) olarak büyütülmesidir. ŞİF’ler, nanoyapılı olduklarından elektriksel ve optik özellikleri açısından farklılıklar göstermektedir. ŞİF’lerin kolonsal yapıları filmin gözenekliliğinin yüksek olmasına ve geniş yüzey alanına sahip olmasına sebep olmaktadır. Bu sayede ışık filmin daha iç kısımlarına kadar sızarak film içindeki absorpsiyonu ve saçılmayı artırarak ışık ile oluşan yük taşıyıcılarının artmasını sağlar. Organik yarıiletkenler ise alternatif malzeme arayışlarında ortaya çıkan düşük maliyet, kolay uygulanabilirlik, hafiflik, esnek yapıları ve esnek yüzeylere uygulanabilirliği gibi özellikleri ile fotovoltaik hücrelere farklılıklar getirmiş olan malzemelerdir. Organik yarıiletkenler düşük maliyetle, istenilen özelliklerde geliştirilebilme ve kolay üretilebilmeleri açısından fotovoltaik hücrelere farklı bir bakış açısı kazandırmıştır. Organik yarıiletkenin altlık malzemesi ile uyumu, hazırlama tekniği, çevresel faktörlere dayanıklılık cihazın verimini doğrudan etkilemektedir. Bu parametrelerin kontrolü ve daha iyi anlaşılması ile

özelliklerin istenilen yönde geliştirilebilmesine olanak sağlar. Organik ve inorganik yarıiletkenlerin avantajlı oldukları özellikleri birleştirecek bir fotovoltaiik hücre tasarımı bu tez çalışmasının ana amaçlarından biridir.

Şekilli ince filmler, birçok fiziksel buhar biriktirme tekniği ile birleştirilebilen eğik açı ile biriktirme yöntemi ile hazırlanabilmektedir. Eğik açı ile biriktirme (GLAD) yönteminde sınırlı buhar geliş açısından altlığa belirli bir eğim açısı ve hareket sağlanarak ince filmin istenilen morfolojide büyümesi sağlanır. Bu tez çalışmasında, ŞİF'ler, GLAD yönteminin en verimli ve başarılı şekilde uygulanabildiği yöntemlerden biri olan elektron demeti fiziksel buhar biriktirme sistemi ile düz, eğik, zigzag ve spiral olmak üzere 4 farklı morfolojide üretilmiştir.

Organik yarıiletken olarak seçilen CuPc, ftalosiyanin ailesine mensup yüksek aromatikliğe sahip makro halka şeklinde olan bir metal ftalosiyanindir. Ftalosiyaninler, fiziksel ve kimyasal buhar biriktirme yöntemleri kullanılarak ince filmler şeklinde büyütülebilir. En çok kullanılan yöntemler arasında vakum altında ısıtma yöntemleri, sol-jel, spin ve daldırma ile büyütme sayılabilir. Bu çalışmadan CuPc ince filmler kimyasal püskürtme yöntemi olarak adlandırılan kimyasal çöktürme tekniği ile büyütülmüştür. Kimyasal spre y püskürtme (CSP) yöntemi çözelti şeklinde hazırlanan malzemenin sıcak yüzeye belirli frekansta püskürtülmesi ile altlık yüzeyinde biriktirilerek ince filmin oluşturulması ilkesine dayanan bir tekniktir. CSP düşük maliyetli, kolay uygulanabilir, çözeltisi hazırlanabilen tüm malzemeler için kullanılabilir, katmanlı filmlerin kolaylıkla üretilbildiği düşük sıcaklıklarda çalışılabilen bir ince film büyütme yöntemidir. Kolay uygulanabilme gibi özellikleri de destekleyen bir yöntemdir. CuPc ince filmi kimyasal spre y püskürtme yöntemi ile ilk defa yine grubumuz tarafından yüksek lisans araştırması olarak çalışılmıştır. Edinilen bilgiler ışığında hibrit heteroeklemin organik yarıiletken kısmı için CuPc seçilerek kimyasal spre y püskürtme tekniği ile a-Si ŞİF'lerin üzerine yine ilk defa büyütülerek, bu çalışma kapsamında morfolojik ve yapısal özellikleri incelenmiştir. İnorganik ve organik yarıiletken filmlerin başarılı şekilde büyütülmesi ile oluşturulan p-CuPc/ŞİF a-Si hibrit heteroeklemin elektriksel ve fotovoltaiik özellikleri incelenmiştir.

a-Si ŞİF'ler sırası düz, eğik, zigzag ve spiral morfolojide c-Si, ITO kaplı cam ve Corning cam altlıklar üzerine büyütülmüştür. a-Si şekilli ince filmleri düz ve kolonsal yapı olarak iki farklı grupta sınıflanmıştır. Düz film homojen, sürekli ve yüzeyi pürüzlü yapıda iken; eğik, zigzag ve spiral filmler kolonsal yapıdadır. Benzer özelliklerde olan düzenli şekilde yerleşmiş kolonlardan oluşan filmler homojen, yüksek oranda gözeneklilik ve kolon boyları arasındaki farktan dolayı pürüzlü yüzey yapısındadırlar. XRD desen analizlerinde tüm filmlerin amorf yapıda olduğu belirlenmiştir. Kolonsal yapıdaki filmlerde dağılım pikinin daha belirgin hale geldiği görülmüştür. Nanokristal yapının arttığını gösteren bu durum Raman analizleri ile de desteklenmiştir. Kolonsal yapıdaki ince filmlerde, eğikten spiral yapıya doğru nano kristalinitenin güçlendiği, spiral şeklinde büyütülen filmlerin ise mikrokristalin yapıda olduğu belirlenmiştir. Optik incelemelerde kolonsal yapının ışığın sızma derinliğinde etkili olduğu, yansıma oranının azalarak absorpsiyonun arttığı belirlenmiştir. Kolonsal yapının sızma derinliğini, saçılmayı ve absorpsiyonu beklendiği gibi olumlu yönde etkilediği belirlenmiştir. Bu açıdan en yüksek absorpsiyona sahip olan film spiral a-Si ŞİF'tir. Hesaplanan optik yasak bant içerisinde en yüksek bant aralığı 2,16 eV ile spiral a-Si ŞİF için belirlenmiştir. a-Si ŞİF'lerin temas açıları incelendiğinde filmlerin gözeneklilik oranının artması kapiler etkiyi güçlendirerek temas açısı değerinin küçüldüğü ve hidrofilik özelliklerin iyileştirdiği belirlenmiştir. a-Si ŞİF/c-Si

heteroeklemlerin arayüzeylerinde oluşan kusur ve düzensizlikler idealite faktörlerinin yüksek olmasına sebep olmuştur. Ancak bariyer yüksekliğinin film morfolojisine bağlı olarak azaldığı gözlenmiş, kısa devre akımının arttığı belirlenmiştir. SCLC ve düşük alan emisyon akım mekanizmalarının etkin olduğu belirlenmiştir. Nanokolonsal yapı ile artan yük taşıyıcısı sayısı fotovoltaiik özellikleri iyileştirmiştir. Yine en yüksek fotoduyarlılık özelliklerinin spiral a-Si/c-Si heteroekleminde olduğu belirlenmiştir.

Organik yarıiletken CuPc ince filminin a-Si ŞİF'ler üzerinde katmanlı bir yapıda büyüdüğü belirlenmiştir. Organik ince filmlerin büyüme aşamasında öncelikle yüzey-molekül etkileşimlerinin daha güçlü olmasından dolayı sürekli bir yapının oluştuğu, ardından molekül-molekül etkileşimlerinin baskın hale gelmesi ile bölgesel olarak farklı yapıların oluşmaya başladığı gözlenmiştir. Bu yapılar arasında çeşitli boyutlarda dropletler, dendritik yapı, nanoküme, mercan benzeri yapılar, kısmen kolonsal yapılar mevcuttur. CuPc ince filmin hidrofilik özellikler ile paralel olarak kolonlar arasına penetrasyonu da artmıştır. XRD analizlerinde CuPc ince filmlerinin amorf yapıda olduğu belirlenmiştir. Raman spektrumları incelendiğinde ise CuPc ince filme ait olan 20 adet pik belirlenmiştir.

Hibrit heteroeklemin elektriksel özellikleri incelendiğinde ışığın kristalin Si-amorf Si eklemine kadar sızamadığı belirlenmiştir. Elde edilen sonuçların p-CuPc/a-Si ŞİF heteroekleminde elde edildiği belirlenmiş ve değerlendirmeler bu bilgi ışığında yapılmıştır. Kolonsal yapı devreye girerek bariyer yüksekliğini azaltmış, dolayısı ile de idealite faktörünü, doyumluk (saturasyon) akımının ve kısa devre akımının artmasına sebep olmuştur. Eklem dirençlerinin kolonsal yapıdaki gözenekliliğin artması ile azaldığı belirlenmiştir. SCLC akım mekanizması ve düşük alan emisyon mekanizmaları baskın akım mekanizmaları olarak belirlenmiştir. Organik yarıiletkenlerin kullanıldığı heteroeklemlerde SCLC baskın mekanizma olarak bilinmesine rağmen arayüzey yapısı ve oluşumuna bağlı olarak rekombinasyon ve tünelleme etkilerinin de gözlemlenebileceği bilinmektedir. Fotovoltaiik özellikler incelendiğinde en yüksek kısa devre akımı CuPc/Zigzag a-Si ŞİF eklemine elde edilirken en büyük açık devre gerilimi ve fotoduyarlılık CuPc/Spiral a-Si ŞİF eklemine elde edilmiştir. Bütün olarak değerlendirildiğinde CuPc/Spiral a-Si ŞİF eklemine fotovoltaiik hücre olarak kullanım açısından en verimli olan yapıdır.

Bu tez çalışması kapsamında hibrit heteroeklem olarak kullanılması amacı ile CuPc organik yarıiletkeni a-Si ŞİF'ler üzerine ilk defa büyütülmüştür. Organik yarıiletken filmin kalınlığının kontrol edilememesinde dolayı tasarlandığı şekilde ikili bir heteroeklem yapısı oluşturulamamıştır. Bu sebeple sadece CuPc/a-Si ŞİF heteroeklemi değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlar incelenen heteroeklemin hibrit fotovoltaiik hücre olarak kullanılması açısından gelecek vaat ettiğini göstermektedir. Organik yarıiletkenin daha kontrollü şekilde ince bir yapıda büyütülebilmesi, elektrik ve fotovoltaiik ölçümlerin daha duyarlı sistemler kullanılarak araştırılması ile çalışmanın devam ettirilebileceği düşünülmektedir.



THE EFFECT OF THE USAGE OF SCULPTURED THIN FILM SUBSTRATES FOR ORGANIC SEMICONDUCTOR BASED PHOTOVOLTAIC DEVICES

SUMMARY

Studies on clean energy sources have gained importance because of the environmental pollution related to the usage of fossil fuels, and ever increasing demand of energy with developing technology and industrialization. By the discovery of photovoltaic effect in 1905 idea of generating energy from sunlight became a realistic approach. Solar energy is now among the renewable energy sources allied with the researches and developed systems. The devices used for generating electrical energy from sunlight is named as photovoltaic cells or solar cells.

Solar cells convert the light falling on the semiconductor into the electrical energy by photovoltaic effect. After the discovery of semiconductors that may exhibit photovoltaic effect, such as silicon, the first modern solar cell was made as p–n junctions by using single crystal silicon in 1954. This first cell had a 6% efficiency. Progressive studies on the development of the properties of silicon, the formation of different semiconductor compounds, and the development of the junction structure of photovoltaic cell led to classification of solar cells;

- I. Generation solar cells; c-Si single crystal,
- II. Generation solar cells; a-Si, cadmium tellür (CdTe), copper indium gallium diselenide (CIGS) and thin film solar cells,
- III. Generation solar cells; dye sensitized solar cells
- IV. Generation solar cells; organic–inorganic hybrid heterojunction

Among these cells organic–inorganic hybrid heterojunction solar cells is a topic of research and development interest because of the possibility of increasing the cycle efficiency, reduce costs or increase the production efficiency. Other advantage of organic semiconductors is the possibility of designing them as flexible films.

Nanostructured thin films have remarkable optical and electrical properties, which can be change with changing the morphology of the nanostructure. This type of thin films, which we used them in photovoltaic device, called sculptured thin films (STF). STFs are have significant electrical and optical properties due to their nanostructures and it has completely different physical and chemical properties compared to classical thin films and bulk material. STFs demonstrate high porosity and large surface area because of their columnar structure. In this way, the incident light diffuses the inner parts of the film and enhance the absorption. By the increasing the scattering the light in the film, number of photogenerated charge carriers increase. Thus one of the aims of this study is to produce junctions between crystalline and amorphous STF silicon and investigate its structure dependent photovoltaic performance.

Organic semiconductors such as copper phthalocyanine (CuPc) provide a different perspective to photovoltaic cells in terms of their ability to be developed and produced easily with the desired properties at low cost. Thus the second aim of this study is to deposit CuPc on amorphous Si STF to produce efficient photovoltaic organic–inorganic hybrid heterojunctions

STFs are deposited by glancing angle deposition (GLAD) which can be combined many. In this study, electron beam physical vapor deposition system is used to deposited a-Si STF, which is the most efficient and successful method for GLAD. We deposited 4 different type Si STF, as flat, slanted columnar, zigzag and helicoidal nanostructured. After investigation of the morphological, structural, optical properties and contact angle of these films, their electrical and photovoltaic properties as a-Si STF/c-Si heterojunction were determined.

CuPc is a metal phthalocyanine and selected as organic part of PV, which is a organic semiconductor in the form of a high aromatic molecule. Pc thin films can deposited physical and chemical vapor deposition methods. High vacuum heating methods, sol–gel, spin coating and dipping are the most commonly used methods for deposition. In this study, CuPc thin films were grown by chemical precipitation technique called chemical spray pyrolysis (CSP) method. CSP technique based on the principle of forming thin film by spraying the material prepared in solution form on the hot surface at a certain frequency by accumulating on the substrate surface. CSP is an ideal method for preparing thin films of organic semiconductors in terms of ease of application and low cost. Our group deposited CuPc thin films with CSP method for the first time, in a previous master thesis study. In the light of the information obtained, CuPc was selected the organic semiconductor part of the hybrid heterojunction and deposited on Si STF by CSP technique, first time by us. Morphological and structural properties of CuPc thin film were examined. Then, the electrical and photovoltaic properties of p-CuPc/a-Si STF hybrid heterojunctions were investigated.

Flat, slanted columnar, zigzag and helicoidal STF are deposited on c-Si, ITO coated glass and Corning glass substrates. While flat film has homogeneous, continuous and rough surface; oblique, zigzag and helicoidal films are columnar in morphology. The films that consist of uniformly placed columns with similar properties are homogeneous, have high porosity and rough surface structure due to the difference between column lengths. All the films are amorphous as determined with XRD and supported with Raman spectroscopy. However, films with helicoidal structure exhibited a microcrystalline structure.

From optical point view the highest absorbance was obtained for helicoidal STF. The highest optical band gap was also determined for helicoidal STF as 2,16 eV indicating a blue shift.

STF also decreased the contact angle by the capillary effect, and improved the hydrophilic properties. Helicoidal STF has the minimum contact angle, as expected.

During electrical measurements of a-Si STF/c-Si heterojunctions high ideality factors were obtained and this effect is attributed to the defects and irregularities at the interfaces. However, it was observed that the barrier height decreased and short circuit current increased due to film morphology indicating that SCLC and low field emission current were the effective mechanisms. The raising amount of the charge carriers with the columnar structure improved the photovoltaic properties. The highest photosensitivity properties were determined in helicoidal a-Si/c-Si heterojunction.

In the growth phase of organic thin films, first a continuous structure was formed because of the stronger surface - molecule interactions, and then regionally different structures began to form with the dominance of molecular - molecule interactions. These morphologies includes droplets of various sizes, dendritic structure, nanocluster, coral-like structures, and partially colonial structures. Parallel to hydrophilicity of the STF substrates, the penetration of CuPc thin into the film is increased.

When the electrical properties of hybrid heterojunction examined, it was found that the light could not reach the desired diffuse depth. In the light of this information, the results were evaluated as CuPc/a-Si STF heterojunction electrical and photovoltaic properties. With the improvement of columnar structure the barrier height was reduced which increased the ideal factor, saturation current and short circuit current. It was determined that junction resistances decreased with increasing porosity in columnar structure. SCLC current mechanism and low field emission mechanisms have been identified as dominant current mechanisms. Although SCLC is known as the dominant mechanism in heterojunction using organic semiconductors, it is known that recombination and tunneling effects may be observed due to its interface structure and formation. The highest short circuit current was obtained in CuPc/Zigzag a-Si STF junction, while the largest open circuit voltage and photosensitivity were obtained in CuPc/Helicoidal a-Si STF junction. When evaluated as a whole, we can say that CuPc/Helicoidal a-Si STF junction has the most efficient results in terms of its use as a photovoltaic cell.

In this research, CuPc organic semiconductor has been deposited on Si STF to order to use as hybrid heterojunction photovoltaic, for the first time by our group. Because of the inability to control the thickness of the organic semiconductor film, a dual heterojunction structure could not be formed as hypothesized. For this reason, only p-CuPc/a-Si STF heterojunction was evaluated. The results show that the heterojunction examined with a controlled thickness is a promising approach for hybrid photovoltaic cells.



1. GİRİŞ

Günümüzde, özellikle gelişmekte olan ülkelerde nüfus artışı, sanayileşme ve teknolojinin hızla gelişmesinin etkisi olarak artan bir enerji ihtiyacı söz konusudur. Fosil yakıtların artan bu enerji ihtiyacını karşılamada yetersiz kalması ve çevreye verdikleri zararlar nedenleri ile alternatif enerji kaynaklarına yönelinmektedir. Alternatif enerji kaynakları ile birlikte temiz enerji kaynakları ve sürdürülebilirlik ilkesi ön plana çıkmış ve büyük önem kazanmıştır. Rüzgâr, güneş, hidrojen, jeotermal, hidrolik, biokütle ve dalga enerjileri temiz enerji kaynakları arasında yer alırken; rüzgâr ve güneş enerjisi tüketimdeki payını hızla arttırmaktadır (Koç & Şenel, 2013). Fotovoltaik etkinin keşfedilmesi ve ilk güneş pilinin üretiminden bu yana, güneş enerjisinin kullanımı konusunda özellikle son 40 yıllık süreçte araştırmalar bu konu üzerine yoğunlaşmıştır. Bu alandaki çalışmaların artmasındaki en önemli etken, güneş enerjisinin dünyadaki başlıca yenilenebilir enerji kaynağı olmasıdır. Ancak güneş enerjisinin elektrik enerjisine çevriminde kullanılan fotovoltaik hücrelerin üretiminde kullanılan geleneksel inorganik kaynakların enerji verimliliği sınırlıdır. Fotovoltaik hücrelerin enerji çevrim verimlerinin artırılması, maliyetlerin düşürülmesi ya da üretim verimlerinin artırılması ile gerçekleştirilebilir. Bu aşamada, hem alınan verimin yükseltilmesi hem de maliyetlerin düşürülmesi temel odak noktası olmuştur. Fotovoltaik hücrelerin verimlerinin artırılması amacıyla yapılan çalışmalarda yük taşıyıcılarının yakalanabilmesine olanak sağlayan esnek yapıda cihazların tasarımı, nanoyapıda fotovoltaik hücreler ve inorganik nanoyapıların organik malzemeler ile birleştirilerek aktivite yüzey alanının genişletilmesi şeklinde üç ana başlık ön plana çıkmıştır (Green, Zhao, Wang, & Trupke, 2003). İnorganik yarıiletken malzemelerin farklı nanoyapılarda ince film olarak biriktirilmesindeki en büyük motivasyon, nanoyapı olarak büyütülen malzemenin kendine has fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olmasıdır. Nanoyapıların kullanılması ile ışığın yarıiletken ile etkileşim yüzeyinin artması güneş spektrumundaki absorpsiyonu artırır ve verimi artırma açısından ilk adım olarak görülebilir. Fotovoltaik hücrelerinin verimlerinin geliştirilmesi için yapılan çalışmalarda var olan teknolojilerin iyileştirilme çabalarının

yanı sıra, enerji sektöründe alternatif malzeme arayışlarına da gidilmiştir (Sagadevan, 2014). İnorganik yarıiletkenlere alternatif olarak görülen ve son yıllarda oldukça dikkat çeken organik yarıiletken malzemeler fiziksel pek çok avantaja sahiptir. Bunlar;

- Görünür bölgede oldukça yüksek absorpsiyona sahip bazı boyalar ile hazırlanan fotodedektör veya fotovoltaiik hücrelerin çok ince yapıda hazırlanabilmeleri ve içerdikleri tabakaların çok ince olmasından dolayı kimyasal ve yapısal uyumluluğa gerek duymadan yük taşıyıcılarının uyarılması ile daha kısa mesafeler katedebilmesi,
- Organik yarıiletkenlerin moleküler yapıları doymuş elektron sistemlerinden oluşmuştur. Bu sebeple, tamamlanmamış bağ sayısı (dangling bond) çok fazla olmasına rağmen düzensiz sistemler içindeki kusur sayıları inorganik yarıiletkenlere göre daha azdır,
- Organik yarıiletkenler, kolaylıkla sentezlenebilir ve neredeyse sınırsız sayıda kimyasal bileşimi vardır, bu nedenle istenilen özelliklerde üretilmeye fırsat tanılır (Pfeiffer et al., 2003).

Elektronik uygulamalarda, inorganik yarıiletken yerine organik yarıiletken malzemeleri kullanmak düşük maliyet, kolay uygulanabilirlik, esnek yapı, kırılmazlık, optik olarak şeffaflık, hafiflik ve düşük güç tüketimi gibi önemli özellikler kazandırmıştır. Özellikle organik yarıiletken tabanlı ekranlar yüksek parlaklık, hızlı cevap süresi, geniş izleme açısı ve düşük çalışma voltajı gibi özelliklere sahiptir (Jacob, 2014). Bu tip avantajlı yapısal özelliklerinden dolayı organik yarıiletken malzemeler, fotovoltaiik uygulamalarda en çok çalışılan malzemelerin başında gelir. Organik yarıiletkenlerin kolaylıkla üretilebilmesi, istenilen özelliklerde geliştirilebilmesi, geniş ve esnek yüzeylere kolaylıkla uygulanabilmesinden dolayı fotovoltaiik endüstrisindeki maliyetleri oldukça düşürmüş ve klasik güneş pili anlayışını değiştirmiştir. Fotovoltaiik hücrelerde kullanılan organik yarıiletkenin altlık malzemesi ile uyumu, hazırlama tekniği, çevresel faktörlere dayanıklılığı ise cihazın performansını doğrudan etkilemektedir. Bu parametrelerin ve fotovoltaiik hücrenin çalışmasına etki eden süreçlerin daha iyi anlaşılması ve yorumlanması, özelliklerinin kontrol edilebilmesine ve istenilen yönde geliştirilebilmesine de olanak sağlar. Ayrıca, donör ve akseptör moleküller arasındaki yük transfer mekanizmasının üzerine yapılan çalışmalar ile birlikte bu işleyişin daha iyi anlaşılması, organik fotovoltaiiklerin daha

da ilgi çekmesini sağlamıştır. Organik fotovoltaiikler çift katmanlı donör ve akseptör tabakasına sahiptir. Organik fotovoltaiik eklemnin çalışması için öncelikle foton absorpsiyonu ile yük taşıyıcıları oluşur. Yüksek potansiyel farkının da yardımıyla ayrıışan taşıyıcılar ara yüzeye doğru hareket eder ve seçici malzemeye doğru ayrıışarak elektronegatifliği yüksek akseptör tabakasının ara yüzeyinden donör tabakasının içine doğru yayılır. Düşük enerji ile ayrıışan yük taşıyıcılarından boşluklar donörde kalırken elektronlar akseptör tabakasına doğru hareket eder (Hoppe & Sariciftci, 2004; Rieger, 2009). Bu çalışma mekanizmaları organik fotovoltaiik malzemelerin temel çalışma prensipleri olup bu basamakların işleyişı verimi doğrudan etkilemektedir.

Organik fotovoltaiiklerde en çok kullanılan malzemeler iletken polimerler ve küçük moleküller olup boyalar, pigmentler ve sıvı kristallerde bu sınıfta yer alır (*Physics of Semiconductor Devices*, 2007). Ftalosiyaninler (Pc) kızılötesi bölgede yüksek absorpsiyon bandına sahip, ışık altında kolay bozunmayan, iyi derecede kimyasal ve ısıl kararlılığı olan ve küçük moleküller sınıfında yer alan organik yarıiletken bileşiklerdir. Ayrıca ftalosiyaninlerin elektriksel özellikleri katkılama yoluyla büyük oranda değıştirilebilir. Tüm bu dikkat çekici ve önemli özelliklerinden dolayı ftalosiyaninler, güneş pili uygulamalarında mükemmel bir alternatif malzeme olarak öne çıkmaktadır (Archer & Green, 2015; Balraju, Kumar, Roy, & Sharma, 2009; Manandhar, Park, Ma, & Hrbek, 2009). Bunun yanında ftalosiyaninler, optik algılayıcılar, gaz sensörü, sıvı kristal ekran, organik ışık yayan diyet (OLED), moleküler termometre, alan etkili transistör (FET), optik veri depolama aygıtları gibi birçok elektronik ve fotovoltaiik uygulamalarda kullanılmaktadır (Khrishnakumar & Menon, 2001; Pakhomov, 2005). Ftalosiyaninler, ince filmlerinin çok kolay hazırlanabilmesi, büyük çaplarda kolay uygulanabilirliği, fonksiyonel gruplarının değışkenliği sayesinde belirli bir amaca uygun olarak sentezlenebilmesi, ısı ve neme karşı dayanıklılığının yüksek olmasından dolayı geniş kullanım alanına sahiptir (Biyiklioğlu, Güner, Topçu, & Kantekin, 2008; G. D. Sharma, Kumar, & Roy, 2006). Ftalosiyanin ince filmlerin elektriksel ve optik özellikleri, aynı zamanda filmin yapısal ve morfolojik özelliklerini değıştiren ince filmin üretim yöntemine, sıcaklık, ışık ve nem parametrelerine bağılı olarak değışkenlik gösterebilmektedir. Bu sebeple bu değışkenlerin doğru şekilde kontrol edilebilmesi, hem mevcut uygulamaların iyileştirilmesi hem de yeni uygulama alanlarının geliştirilmesi açısından önem teşkil etmektedir (Balraju et al., 2009). Bu aşamada uygulamada kullanılacak olan

ftalosiyenin ince filmin, uygulamanın amacına uygun olup olmadığının belirlenebilmesi için yukarıda bahsi geçen parametrelerin elektriksel ve optik özellikler açısından ayrıntılı olarak incelenmesi gereklidir. Ayrıca filmin elektriksel ve optik özellikleri biriktirme oranı, altlık sıcaklığı ve biriktirme sonrası ısı işlem gibi özellikler ile doğrudan ilintilidir (Ambily & Menon, 1998; Sivamalar, Shanthi, & Kalugasalam, 2012). Bu sebeple, ftalosiyeninler üzerindeki çalışmalar, farklı molekül yapılarına sahip yeni malzemeler sentezlemek ve bu malzemelerin elektriksel, optik ve manyetik özelliklerini incelemek üzerine odaklanmıştır.

Metal ftalosiyeninler (M-Pc), ftalosiyenin molekülünün merkezinde bulunan iki hidrojen atomunun, herhangi bir metal atomu ile yer değiştirmesi sonucu oluşan aromatik bileşiklerdir. Ftalosiyenin molekülünün merkezine yaklaşık 70 farklı metal atomu bağlanabilir ve bu durum molekülün fiziksel özelliklerini güçlü şekilde etkilemektedir (Yalcinkaya, 2015). Fotovoltaik cihazların hazırlanmasında, cihaz tasarımı ve malzemenin fotoelektrik özelliklerinin doğru belirlenmesi için yük taşıyıcılarının oluşum, taşınım ve rekombinasyon mekanizmalarının iyi anlaşılması gerekmektedir. Metal ftalosiyeninlerin birçoğu, yasak bant aralığında akseptör seviyesi gibi davranan oksijen molekülü sebebiyle p-tipi yarıiletken davranışı sergilemektedir. Bununla beraber, metal ftalosiyeninlerin oksijen ile katkılanması sonucu, akseptör seviyesinde yeni tuzak bölgelerinin oluşumu sonucu fototaşıyıcı konsantrasyonunu arttırarak fotoelektrik özelliklerin iyileştirilmesi sağlanır (Naito, Kishimoto, & Nagase, 1998).

Organik ve inorganik yarıiletken malzemeler, fotovoltaik endüstrisinde ayrı ayrı kullanılmış olup, kendi içlerinde sınırlamaları ve avantajları olan malzemelerdir. 4. nesil fotovoltaikler olarak adlandırılan organik–inorganik hibrit heteroeklemlerin oluşturulma amacının temelinde, bu malzemelerin avantajlı yönlerini bir araya getirerek malzeme bazında sınırlamalara sebep olan etkileri azaltma fikri yatmaktadır. İdeal bir organik–inorganik fotovoltaikten beklenen; organik malzemenin solüsyon bazlı üretimi, organik malzemenin yüksek absorpsiyon ve fotojenerasyon özelliklerini yarıiletken özellikleri iyi bilinen bir inorganik malzeme ile birleştirerek bu özelliklerin avantajlı hale getirilmesidir. Bu bileşimde organik kısım genellikle donör tabakası olarak seçilirken inorganik kısım ise akseptör tabakası olarak davranır. Hibrit fotovoltaiklerde, taşıyıcı iletim özelliklerinin iyi olmasından dolayı çoğunlukla silisyum inorganik malzeme olarak seçilmektedir. Bunun temelinde ise, güçlü

absorbsiyona sahip olan organik malzemeyi daha faydalı hale getirmekte yatmaktadır (Badescu, Viorel; Paulescu, 2010; Wright & Uddin, 2012).

İnorganik yarıiletken malzemelerin organik yarıiletken malzemeler ile kullanımı sonucu oluşturulan hibrit fotovoltalıklarda öne çıkan en önemli özellikler ise şu şekilde sıralanabilir;

- Organik–inorganik hibrit fotovoltalıklar istenilen ışıyım özelliklerinin yanında esnek yapılyı yarıiletkenler oluşturulmasına olanak verdikleri için performans ve maliyet avantajı sağlamaktadır,
- İletkenlik özellikleri geliştirilebilen nanoyapıdaki inorganik yarıiletkenin organik yarıiletken malzeme ile birleştirilmesi sonucu güneş spektrumunda cevaplanabilen dalgaboyu aralığı genişler ve cihaz performansının iyileştirilebilir (Green, 1986).

Bu çalışmada üretilen organik–inorganik hibrit heteroeklemlerde, organik malzeme olarak bakır ftalosiyanin (CuPc) seçilmiştir. Ftalosiyanin bileşikleri arasında fotovoltalık ve fotoiletkenlik özellikleri yüksek bir malzeme olmasından dolayı CuPc fotovoltalık uygulamalarda sıkça kullanılan ve gelecek vadeden bir organik yarıiletkenidir. Direkt bant geçişli, morötesi ve görünür bölgede yüksek optik yoğunluğa sahip olan bakır ftalosiyanin p-tipi iletkenlikte olduğundan fotovoltalık uygulamalarda yaygın olarak donör tabakası olarak kullanılır. CuPc kullanılarak üretilen güneş pillerinde bir diğer dikkat çekici özellik ise açık devre gerilimlerinin yüksek olmasıdır (Chintakula, Rajaputra, & Singh, 2010; Rajesh, Varghese, & Menon, 2007). İnorganik yarıiletkenlerden farklı olarak, organik yarıiletkenlerde yasak bant aralığı, moleküler orbitaller arasındaki fark olarak tanımlanır. Bakır ftalosiyanin için, en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) 5,2 eV enerji düzeyinde iken; en düşük boş moleküler orbital (LUMO) ise 3,6 eV'tur dolayısı ile yasak bant aralığı 1,7 eV'tur (Krzywiecki, 2008). Metal ftalosiyaninlerin ince filmlerinin hazırlanmasında vakum buharlaştırma, püskürtme, damlatma, spin kaplama ve Langmiur–Blodgett gibi pek çok farklı yöntem kullanılmaktadır. Bu çalışmada, CuPc ince filmler, düşük maliyet ve geniş alanlara kolay uygulanabilirlik açısından tercih edilen kimyasal sprey püskürtme (CSP) yöntemi ile hazırlanmıştır. Bu yöntem, kullanılacak olan malzemenin çözelti olarak hazırlanması ve ısıtılmış altlık malzemenin üstüne belirli

frekanslarda püskürtülmesi ilkesine dayanmaktadır (El-Nahass, Zeyada, Aziz, & El-Ghamaz, 2005).

Nanoyapılı inorganik ince filmler, elektriksel ve optik özellikler açısından kitlesel yapıdaki filmlere göre fiziksel ve kimyasal olarak tamamen farklı özelliklere sahiptir. Bu durum temelde küçültülmüş olan boyutların sebep olduğu, malzemenin optik ve elektriksel özelliklerini doğrudan değiştiren bir olgu olarak karşımıza çıkan kuantum hapsolme (quantum confinement) özelliğinden kaynaklanmaktadır. Fotovoltaiklerde kullanılan nanoyapılı silisyumun ince filmler yüksek absorpsiyon oranına sahiptir (Lee et al., 2013; Peng, Wang, Li, Hu, & Lee, 2013; Z. Y. Zhang et al., 2005). Ayrıca, nanoyapılı ince filmler yüksek gözeneklilikleri sebebiyle oldukça geniş yüzey alanına sahiptir. Hibrit heteroeklemlerde yüksek gözeneklilik, kolonlar arasına giren organik malzemenin inorganik kısım ile etkileşime girdiği ara yüzey alanının artmasına, dolayısıyla da donör–akseptör tabakaları arasındaki elektron iletimin oranının artmasına sebep olur. Ara yüzeydeki nanoyapıların dikey formda olması elektronların akseptör tabakasına geçişleri için alternatif iletim yolları sağlamaktadır (Hosseini Siyanaki, Rezagholipour Dizaji, Ehsani, & Khorramabadi, 2015). Bu tez kapsamında üretilen hibrit fotovoltaikler için inorganik malzeme olarak seçilen silisyum, farklı formlarda nanoyapılardan oluşan şekilli ince filmler (ŞİF) halinde büyütülmüştür. Şekilli ince filmler, nano-boyutta fiziksel buhar biriktirme yöntemiyle kontrollü olarak büyütülen, kolon yönelimleri kolaylıkla değiştirilebilen farklı morfolojilere sahip, boşluklu ve kolonsal yapılardır. Bu filmlerin morfolojilerinin kolaylıkla tasarlanabilmesi, değiştirilebilmesi, farklı morfolojilerinin sahip olduğu optik ve elektriksel özelliklerin avantajları ince film araştırmalarına farklı bir bakış açısı ve yön kazandırmıştır (R Messier, Gehrke, & Frankel, 1997). Şekilli ince filmlerin bu kadar çok avantaja sahip olması optik, kimyasal, elektronik, biyolojik ve mekanik birçok uygulamada kullanılmasına olanak sağlamıştır. Düz kolonsal ince filmler homojen ve anizotropik bir sürekliliğe sahip iken, ŞİF’ler tek yönlü homojen olmayan, anizotropik bir sürekliliğe sahiptir. Şekilli ince filmlerin boşluklu yapılarına akışkanlar difüz ettiğinde veya polimerler, sıvı kristaller ve inorganik katılar girdiğinde temel özellikleri homojen olmayan bir şekilde değişmektedir. Bu özelliklerinden dolayı ise genel olarak biyolojik, nükleer ve kimyasal anlamda akışkanlar için optik sensörlerde, elektronik devreler ile çift oluşturabilen lineer veya lineer olmayan optik devrelerde, çok katmanlı elektronik çiplerdeki çok düşük geçirgenliğe sahip bariyerlerde,

mikroelek, virüs tuzakları, biyouyumlu altlık gibi biyomedikal uygulamalarda kullanılmaktadır (Ambily & Menon, 1998; Khrishnakumar & Menon, 2001; Pakhomov, 2005; G. D. Sharma et al., 2006).

Bu tez çalışmasında üretilen güneş pilleri için, 4. nesil olarak nitelendirilen organik–inorganik hibrit heteroeklem güneş pili fikrinden yola çıkılmıştır. İnorganik kısmı daha etkili kullanabilmek amacıyla fotovoltaiçler için verimli bir yarıiletken olan silisyumun şekilli ince film olarak büyütölerek daha avantajlı hale getirilmesi hedeflenmiştir. Çalışmada heteroeklemin inorganik kısmı için kullanılan Si şekilli ince filmler, ilk defa bu amaçla altlık olarak kullanılmıştır. Şekilli ince filmlerin morfolojik özellikleri filmin elektrik ve optik özelliklerini de belirlemektedir. ŞİF’lerin özelliklerini etkileyen parametreler altlık açısı, altlığın dönüş hızı, kaynak malzemenin buharlaşma hızı ve cinsi, altlık yüzeyinin topografyasıdır. Bu parametreler, eğik açı ile biriktirme yöntemi (Glancing Angle Deposition–GLAD) ile kontrol edilerek ŞİF morfolojisi kolayca değıştirilebilir ve farklı morfolojilerde filmler kolaylıkla üretilebilir (Badescu, Viorel; Paulescu, 2010; Naito et al., 1998). Eğik açı ile biriktirme yöntemi birçok yöntem ile beraber kolaylıkla kullanılarak metal, iletken, yarıiletken ve çok çeşitli uygun malzemelerin ince filmleri hazırlanabilir. Termal buharlaştırma, elektron demeti buharlaştırma ve sıçratma GLAD en sık kullanılan ince film büyütme yöntemleridir. Hibrit heteroeklemin organik kısmı için ise CuPc seçilmiştir. CuPc organik yarıiletken ince filmi, Si ŞİF’ler üzerine büyütölerek nanoyapısal olarak bütünlüğün sağlanması hedeflenmiştir. CuPc ince filmler kimyasal spre y büyütme tekniğı ile üretilmiş olup, Si ŞİF’ler üzerine uygulaması ilk defa grubumuz tarafından yapılmıştır.

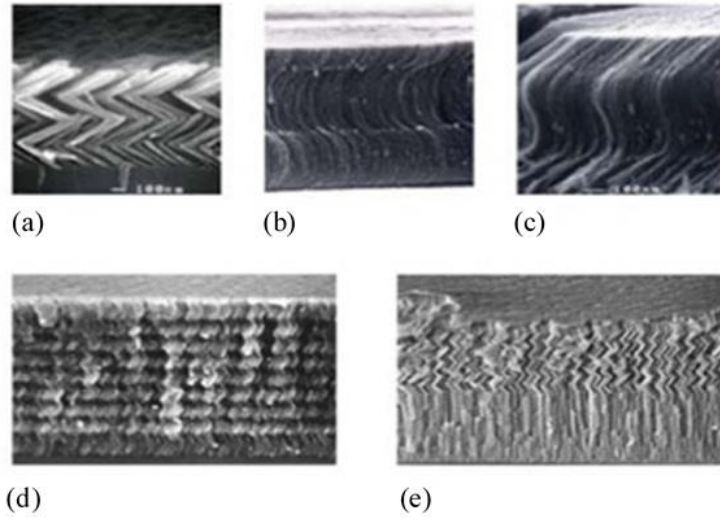
Bu çalışmanın amacı, düşük maliyetli yeni nesil güneş pilleri olarak bilinen organik–inorganik hibrit heteroeklemin organik ve inorganik kısımların en avantajlı şekilde bir araya getirilmesi, bu şekilde verim ve maliyet avantajının sağlanmasıdır. Bu amaçla, daha önce yüksek lisans araştırmasının bir kısmında çalışılan ve optimize edilen CuPc organik yarıiletkeninin kimyasal spre y yöntemi ile büyütölmüştür. CuPc organik yarıiletkeninin kimyasal spre y püskürtme tekniğı ile ince film olarak büyütölmesi ve özelliklerinin incelenmesi grubumuz tarafından hazırlanan bu çalışmada yapılmıştır. Orada elde edilen bilgiler ışığında, CuPc organik yarıiletkeni hibrit heteroeklemin organik kısmı için kullanılması için seçilmiştir. Şekilli ince filmler için literatürde verilen pek çok farklı morfoloji ve uygulama alanı vardır. Bu

filmlerin hibrit heteroeklem yapısı oluşturma amacı ile kullanımı ve özelliklerinin araştırılması ise ilk defa bu çalışma kapsamında yapılmıştır. şekilli ince filmlerin fotovoltaiik aygıtlar için geliştirilebilir ve önemli özelliklere sahip olması sebebiyle potansiyellerinin bu açıdan yüksek olduğu düşünölmektedir. İnorganik malzemeye nanoyapının kazandırdığı özelliklerin organik yarıiletkenin özelliklerini destekleyici ve geliştirici bir davranış sergileyeceği düşünölmektedir.



2. ŞEKİLLİ İNCE FİLMLER

Şekilli ince filmler (ŞİF); fiziksel buhar biriktirme (FBB) yöntemleri kontrollü olarak büyütülebilen, farklı morfolojilere sahip, boşluklu ve nano boyutta kolonsal yapılar olarak tanımlanabilir. Şekilli ince filmlerin kolon yönelimleri buhar akış hızının ve altlığın kontrolü ile ani veya yavaş olarak değiştirilebilir. Böylece, iki boyutta basit eğimli, zigzag kolonlar veya daha karmaşık olan C- ve S- şeklinde kolonlar; üç boyutta ise spiral ve süper spiral kolonlar gibi çok geniş spektrumda çeşitlilik gösterebilen kolonsal yapılar rahatlıkla büyütülebilir (Şekil 2.1) (Lakhtakia & Messier, 2004; Russell Messier, Venugopal, & Sunal, 2000).



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 filmler kolonsal yapılarından dolayı yüksek derecere boşluklu bir yapıya sahiptirler. ŞİF'lerin büyütülmesinde hemen hemen tüm metaller (iletken, yalıtkan ve yarıiletken) ve farklı bileşimdeki tüm malzemeler (oksitler, florürler, polimerler) kullanılabilir. Şekilli ince filmler, başlangıçta optik sistemlerde kullanım amacı ile kalınlık yönünden homojen olmayan şekilde tasarlanıp üretilmiştir. Ancak, enine yapıda gösterdikleri homojenlik ve anizotropi daha fazla dikkat çekmiş ve bu filmlerin anahtar özellikleri olarak nitelendirilmişlerdir. Bahsedilen özellikler sayesinde ışığın

yapı içindeki hareketi ve polarizasyonu teorik olarak hesaplanabilmektedir. Işık hareketlerinin bu şekilde hesaplanabilmesi yasak bant aralığı gibi spektruma bağlı olan özelliklerin malzeme açısından kontrolüne olanak sağlamaktadır (Lakhtakia & Messier, 2004).

Şekilli ince filmlerin literatürde yer alması kolonsal ince filmlerin (KİF) 1886 yılında Kundt tarafından çalışılması ile başlamıştır. Çalışmanın temeli, farklı açılarda büyütülen kolonsal ince filmlerin optik özellikleri ile moleküler seviyedeki anizotropik morfolojilerin ilişkili olması gerektiği fikrine dayanmaktadır. Bu amaçla düşük sıcaklık ve basınçta buharlaştırılan sarf malzeme buhar akış yönü ile belirli bir açı yapan altlık üzerinde büyütülmüştür. Şekilli ince filmlerin kronolojik olarak gelişimi morfolojik gelişimi ile paralel olarak ilerlemiştir. König ve Helwig 1950 yılında yaptıkları çalışmada, 10–100 nm kalınlık değerlerinde gölgeleme etkisini gözlemlemiş ve buhar akış doğrultusunun etkilerinden bahsetmişlerdir. 1959 yılında Young ve Kowal'ın yaptıkları çalışmada, filmin büyütülmesi sırasında altlığı sürekli olarak döndürerek spiral şekilli kolonlar elde etmişlerdir. Bu şekilde KİF'ler gerçek anlamda ilk defa şekilli ince film olarak nitelendirilmiş ve teorik olarak ispatlanmış olan ŞİF'lerin anizotropik yapılarının optik özellikler açısından avantajları deneysel olarakta desteklenmiştir. 1960'lı yıllarda Movchan ve Demchishin şekilli ince filmlerin morfoloji ve kesit alanlarının inceleyerek yapı bölgeleri modeli olarak adlandırdıkları bir model öne sürmüşlerdir. Filmlerin üst yüzey ve kesit alanlarını inceleyerek, ince filmin büyüme parametrelerinin film morfolojisini nasıl etkilediğini incelemişlerdir (Lakhtakia & Messier, 2004). Yapı modelinde de bahsedilen kibrit çöpü yapısındaki kolonsal yapılar Wade ve Silcox tarafından 1967 yılından başarı ile büyütülmüştür (Rovira et al., 1998). İnce filmlerin üzerine yapılan teorik modellemeler ve deneysel çalışmalar paralel olarak ilerlerken 1970'lerin başlarından itibaren ileri görüntüleme teknikleri kullanılmaya başlanmıştır. Üretilen ince filmlerin morfolojilerinin daha yakından ve detaylı incelenmesine fırsat yaratan bu gelişme deneysel çalışmalara ivme kazandırmıştır. 1990'lar ile başlayan süreçte KİF morfolojilerinin kontrol edilebilmesi ile bu yapılar artık şekilli ince film olarak adlandırılmaya başlanmıştır. Bu fikirle yola çıkan Motohira ve Taga kolonsal yapıyı basit spiral yapıya çevirdikleri çalışma bu anlamda ilklerden sayılabilir. Deneysel ve teorik çalışmaların sonuçları ile şekilli ince filmler hazırlama, özellik ve uygulama ilişkisi açısından tamamen kontrol edilebilir hale gelmiştir. ŞİF'lerin çok sayıda

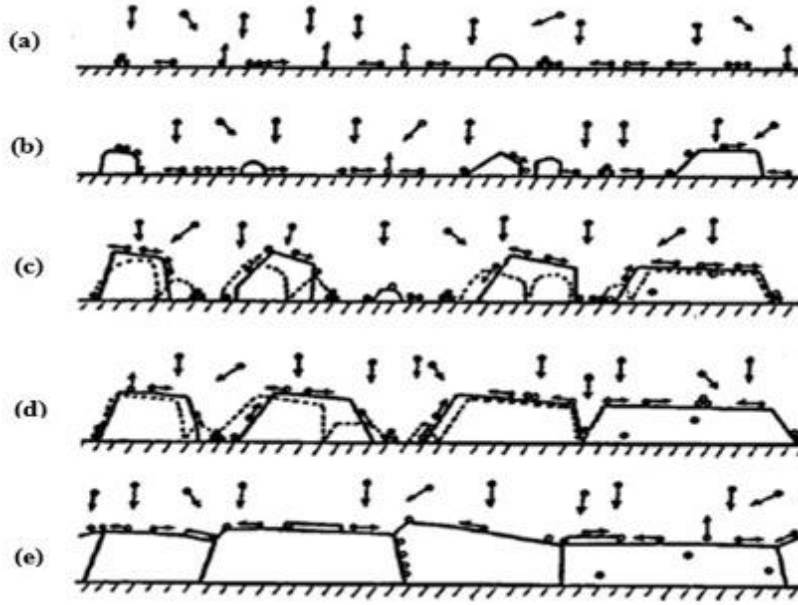
malzeme ve altlık kullanılarak üretilebilir hale gelmesi ile kullanım alanları da genişlemiştir. Kimyasal, biyolojik ve nükleer malzemelerin belirlenmesi ve miktarlarının ölçülmesi için optik sensörler; elektrolüminesans özellikli Si filmler; moleküler elekler, biyouyumlu ve biyoaktif altlıklar ŞİF'lerin başlıca kullanım alanları arasındadır (Lakhtakia & Messier, 2004; Russell Messier et al., 2000).

2.1 İnce Filmlerin Büyüme Morfolojisi

İnce filmlerin birçok özelliği filmin büyüme morfolojisine doğrudan bağlıdır. Bu sebeple büyüme parametrelerinin ve film morfolojisinin kontrolü oldukça önemlidir. İnce filmin büyümesi, atom buharı ya da plazma içinden gelen atomların altlık yüzeyindeki çekirdeklenme merkezlerine yerleşerek başlar ve büyüme basamakları ile devam eder. Büyüme basamakları sıcaklık, büyütme oranı, altlık kimyası ve özellikleri gibi parametrelere bağlıdır. Ayrıca altlık yüzeyine yapılan elektron veya iyon bombardımanı ile çekirdeklenme merkezleri kontrol edilebilir. Çekirdeklenme merkezlerinin kontrolü ile filmi daha düzenli ve daha kontrol edilebilir bir morfolojide büyütme mümkündür. İnce filmin kristal fazı ve yöneliminde altlık etkisi olmakla birlikte büyüme parameterleri ile de kontrol edilebilmektedir (Ohring, 1992; Wasa, Kitabatake, & Adachi, 1999).

Atom buharından altlık yüzeyine ulaşabilen ve altlık tarafından soğurulan atomlara adatom denir. Adatomlar, kendi enerjileri yüzey ile dengeye gelene kadar yüzey üzerinde hareket ederler. Denge sağlandıktan sonra yüzeye yerleşerek çekirdeklenme merkezlerini oluştururlar. Ardından gelen atomlar ise yüzey difüzyonu ile çekirdeklenme merkezlerinin etrafında birikerek büyük kümecikler veya adacıklar oluştururlar. Kümeciklerin oluşumu gelen adatomlar birbirleri ile veya yüzey ile etkileşime girmesi ile başlar. Kümecikleri birarada tutan bağların oluşmaya başlaması ile adatomlar ve yüzey arasında enerji dengesi oluşmaya başlar. Çekirdeklenme merkezleri ile başlayan ince filmin büyüme süreci, filmin düzenli şekilde büyüyerek tüm yüzeyi kaplayacak bir ince film oluşturması ile tamamlanır (Ohring, 1992; Şener, 2005; Sezgin, 2010). Altlık yüzeyinin pürüzlülüğü, kristal kusurları ve yüzeydeki impüriteler bulundukları noktalarda altlık yüzeyinin enerjisini düşüren etkenlerdir. Yüzeye gelen adatomlar bu noktalarda, buhar geliş açısına ve minimum yüzey enerjisi kuralına bağlı olarak kolaylıkla çekirdeklenme merkezlerini oluşturabilirler. Kümecikler büyümeye başladığında ise adatom mobilitesi ön plana çıkar. Mobilitenin

büyük olduğu durumlarda boşluklar homojen olarak doldurularak sürekli bir film oluşur; eğer mobilite yeterli değilse boşluklar doldurulamadan birikme gerçekleşeceğinden bu boşluklar sabit hale gelir ve büyüme bu şekilde devam eder (Şekil 2.2) (Şener, 2005; Wasa et al., 1999).



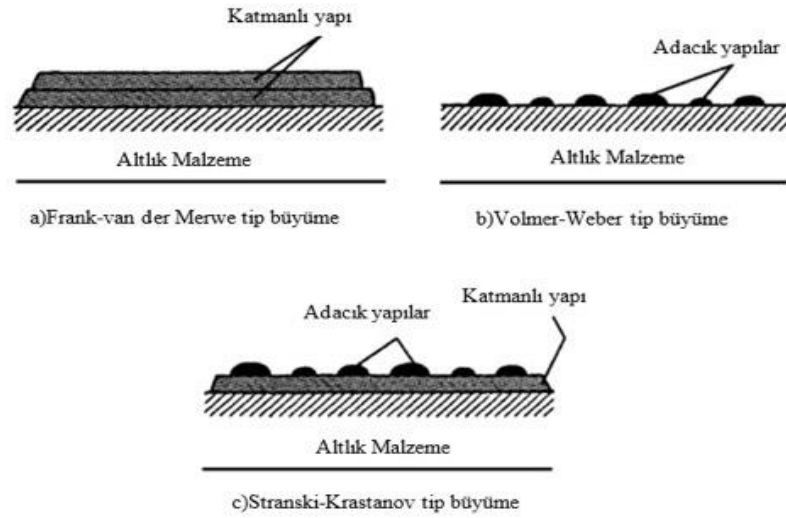
Şekil 2.2 : İnce filmlerin birikme sürecinde temel basamakları şematik gösterimi
a) Çekirdeklenme, b) Kristal büyümesi, c) Yakın çekirdeklerin birleşmesi, d) Bütün çekirdeklerin birleşerek sürekli film oluşturması, e) Oluşan film tabakasının büyümesi (Petrov, Barna, Hultman, & Greene, 2003).

İnce filmlerin büyümesi ince film ve altlık arasındaki etkileşimlere bağlı olarak farklılık gösterebilir ve büyüme modelleri olarak adlandırılan ve Şekil 2.3'te gösterilen üç farklı formda gruplandırılabilir.

1. Frank – Van der Merwe (Katmanlı) tip büyüme
2. Volmer – Weber (Adacıklı) tip büyüme
3. Stranski – Krastanov (Karışık) tip büyüme

İnce filmin büyüme sürecini ve hangi büyüme modeli ile büyüyeceğini altlığın yüzey serbest enerjisi, film yüzey serbest enerjisi ve altlık ile filmin arayüzey serbest enerjisi arasındaki ilişki belirlemektedir. Altlığın toplam yüzey enerjisi film kaplanmamış olan kısmının enerjisinden daha küçük ise ince film Şekil 2.3(a)'da gösterilen ve düzgün katmanlardan oluşacak şekilde büyür. Bu model Frank–van der Merwe modeli ya da katmanlı büyüme olarak bilinir. İnce film ile altlık arasındaki bağ güçlü ise arayüzey serbest enerjisi minimum olur ve kararlı haldeki en küçük çekirdek baskın bir durum

sergiler. İki boyutta düzlemsel katmanlar şeklinde bu modelde atomların altlık ile yaptıkları bağlar birbirleri ile yaptıkları bağlardan daha kuvvetlidir. Bu sebeple ilk katmanın büyümesi tamamlandıktan sonra daha zayıf bağlara sahip olan üst katmanların büyümesi başlar (Ohring, 1992). Ara yüzey serbest enerjisi, filmin yüzey serbest enerjisi ve altlığın serbest enerjisinin toplamına eşit ise arayüzeyin serbest enerjisi ile toplam yüzey enerjisi de artacaktır. Serbest enerjiler arasındaki ilişki bu şekilde ise kararlı yapıdaki en küçük adacık üç boyutlu olacak şekilde büyümeye başlar (Şekil 2.3(b)). Volmer–Weber modeli olarak bilinen adacıklı büyüme modeli atomlar arası bağların, atom ile altlık arasındaki bağlardan daha güçlü olduğu zaman oluşmaktadır. Şekil 2.3(c)’de verilen karışık tipteki büyüme modeli ise Stranski–Kastanov olarakta adlandırılmaktadır. Burada birkaç katmanın iki boyutta büyümesinin ardından değişerek üç boyutta büyümeye geçer. Bu değişimin yüzey enerjilerinin değişmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir ve daha çok metal–metal ve metal–yarıiletken sistemlerinde görülmektedir (Ohring, 1992; Şener, 2005).



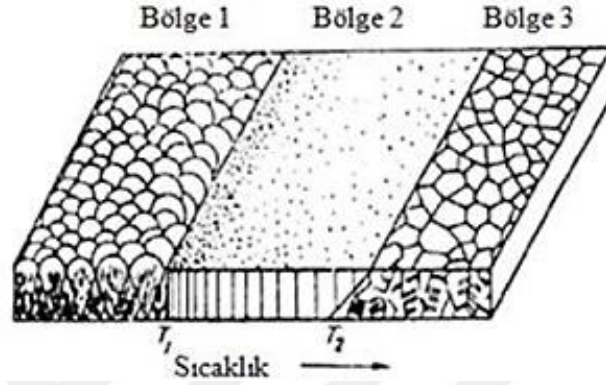
Şekil 2.3 : İnce film büyüme modelleri a) Adacık büyümesi, b) Atomik katmanlar şeklinde büyüme, c) Karışık büyüme (Wasa et al., 1999).

İnce filmlerin mikroyapı ve topografik özellikleri filmin büyüme kinetiğine doğrudan bağlıdır. Büyüme kinetiğini etkileyen parametreler yüzey morfolojisi, kusurlu bölgelerin enerji dağılımları, adatomların yüzeydeki mobilitesi, kimyasal yapı, gaz ortamı, geometrik gölgeleme etkisi, birikme oranı ve boşluk oluşumu şeklinde sıralanabilir. İnce filmin yoğunluğu, morfolojik yapısı, yüzey alanı, tane boyutu, kusurlu yapıların oranı ve dağılımı, birikme oranı gibi film özellikleri büyüme sırasında etkili olan parametreler tarafından belirlenir (Ohring, 1992; Sezgin, 2010;

Wasa et al., 1999). Altlık sıcaklığının değişmesi yüzey ile adatom arasındaki kinetiği değiştirdiğinden dolayı film morfolojisinin değişmesinde en etkili olan parametrelerden biridir. Movchan–Demchishin ve daha sonra Thornton tarafında yapılan çalışmalarda sıcaklığa bağlı olarak film morfolojinin değişimin gösteren bir model geliştirilmiştir (Ohring, 1992; Sezgin, 2010).

Movchan ve Demchishin çalışmalarında, termal buharlaştırma yöntemini kullanarak büyütülen metal ve oksit ince filmlerin yüzey ve arakesit morfolojilerini incelemiş ve yapı bölge modeli (structure zone model) olarak adlandırılan bir model geliştirmişlerdir. Bu model altlık sıcaklığı T_s (°K) ile kaynak malzemenin ergime sıcaklığı T_m (°K) arasındaki değişime bağlıdır. Termal olarak enerjilenen adatomların sınır bölgelerdeki mobilitelerini T_s/T_m oranı üzerinden tanımlamışlardır. Bu oranın değişimine göre, yapı bölge modelinde üç farklı bölge vardır (Lakhtakia & Messier, 2004). İnce filmin atomlar tarafından oluşturulan katı kısmının tüm hacmine oranı olarak ifade edilen paketleme faktörü bu bölgelerde tamamen birbirinden farklıdır. Düşük sıcaklık bölgesi olarak tanımlanan Bölge I’de $T_s/T_m < 0,2-0,3$ şeklindedir ve düşük adatom mobilitiesi vardır. Adatomların enerjileri ve yüzeydeki difüzyon mesafeleri kısa olduğundan, yüzeye temas ettikleri noktalara yakın çekirdeklenme merkezleri oluştururlar ve filmin büyümesi adacık modeline (Volmer–Weber) göre devam eder. Yüksek çekirdeklenme yoğunluğu, ince filmin tane sınırlarında boşluklar olan yuvarlak tepeli konik uçlu kolonların oluşmasına sebep olur (Şekil 2.4). Büyüyen film gözenekli yapıda hatalı kristallerden oluşur ve yüzeyi pürüzlüdür. Kolonlar eş eksenli küçük taneciklerden oluşur ya da tamamen amorf yapıdadır ve genişlikleri ise T_s/T_m oranıyla doğru orantılı değişmektedir. Yüzeydeki pürüzlülük ise daha çok buhar akış hızı, atomik gölgeleme, sınırlı orandaki difüzyon ve yüksek poroziteden kaynaklanır. Bu bölgede büyüyen film ise sert ve yüksek dislokasyon oranına sahiptir. Düzgün tepeciklere sahip tanecikli yapı tarafından karakterize edilen Bölge II ise yoğun tane sınırlarına sahiptir (Şekil 2.4). Sıcaklık yüzey difüzyonunu ön plana çıkarabilecek kadar yüksektir, $T_s/T_m < 0,3-0,5$. Mikroyapıyı oluşturan kolonlar daha düzgün, Bölge I’e oranla daha az kristal yapıda, homojen ve tane sınırları film düzlemine diktir. Kolon çapları benzer şekilde T_s/T_m oranı arttıkça artmaktadır. Bu bölgede büyüyen film sert ve sünek bir yapıya sahiptir. Bölge III’te ise kitlesel difüzyonun izin verdiği ölçüde tanecik genişliklerinin artması ile oluşan üç boyutlu ve eş eksenli kristaller görülmektedir. Sıcaklık çok yüksek olduğundan, $T_s/T_m < 0,5$,

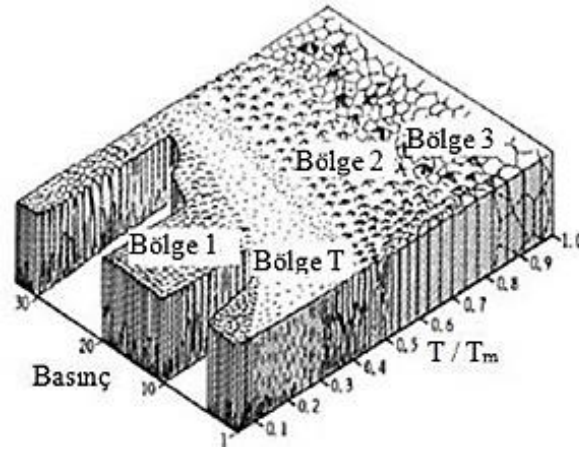
kütlesel difüzyon gerçekleşir ve yeniden kristalleşmeden dolayı düşük diskolasyon oranı gözlenmektedir. Şekil 2.4'te görüldüğü gibi kristaller büyük boyutlarda, polihedral yapıda ve rastgele yönelimlerde yerleşmiştir. Bölge III'te büyüyen filmin yüzeyi parlak ve düzgün yapıdadır (Boxman R.L., Haber R., 1995; Lakhtakia & Messier, 2004; Ohring, 1992; Petrov et al., 2003).



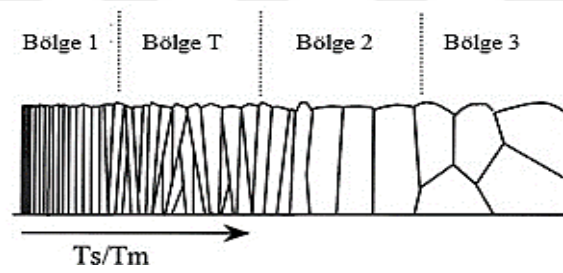
Şekil 2.4 : Movchan ve Demchishin yapısal bölge modeli (Lakhtakia & Messier, 2004).

Thornton ise gaz akışı ile mikroyapının değişimini bağdaştırarak Movchan ve Demchishin'in öne sürdüğü modeli geliştirmiştir. Bu amaçla, Ar ortamında manyetik alanda sıçratma yöntemi ile büyüttüğü 20–250 μm kalınlığındaki metal filmleri kullanarak modelin Ar basıncına bağımlılığını incelemiştir. Yaptığı bu çalışma ile Movchan ve Demchishin'in modeline Bölge I ve Bölge II arasında kalan ve Bölge T olarak adlandırılan bir geçiş bölgesi eklemiştir (Şekil 2.5). Bu bölge, buhar akış hızının dağılımı, atomik gölgeleme, yüzeydeki sınırlı atom difüzyonu ile yüzey ve hacim difüzyonu etkilerinin kombinasyonu sonucu oluşmuştur. Geniş oranda poroziteye de sebep olan bu parametreler yüzeydeki pürüzlülüğün fraktal bir geometride şekillenmesinin de sebebidir. Bu bölge, kısmen yüksek büyüme sıcaklıklarında küçük adacıkların birleşmesi oluşan küçük eş eksenli tanecikler ya da tamamen amorf yapıda olan kolonlardan oluşmuştur. Ayrıca kolonların film kalınlığı arttıkça genişlediği ve V-şeklinde büyüdüğü gözlenmiştir (Şekil 2.6). Bölge I'de görülen hatalı kolonsal yapı burada da devam eder ancak kolonlar arasındaki boşluklar bu bölgede bulunmaz. Yüksek büyüme sıcaklıklarında sürekli film boyunca tanecik sınırları hareketsiz kalır ancak küçük adacıkların yüzeyden hacme doğru ilerlemesi ile tanecik genişlemesi gözlenir. Genişleme devam ederken yönelimlerin değişmesinden dolayı kristaller rastgele yönelime ve tanecik boyutları da farklı ölçülerde dağılıma sahip olabilirler.

İyon kaplama teknikleri ile hazırlanan filmlerde adatomların sahip olduğu kinetik enerjiden dolayı Bölge I yerine çoğunlukla Bölge T'nin oluştuğu gözlenmiştir.



Şekil 2.5 : Thornton yapısal bölge modeli (Lakhtakia & Messier, 2004).

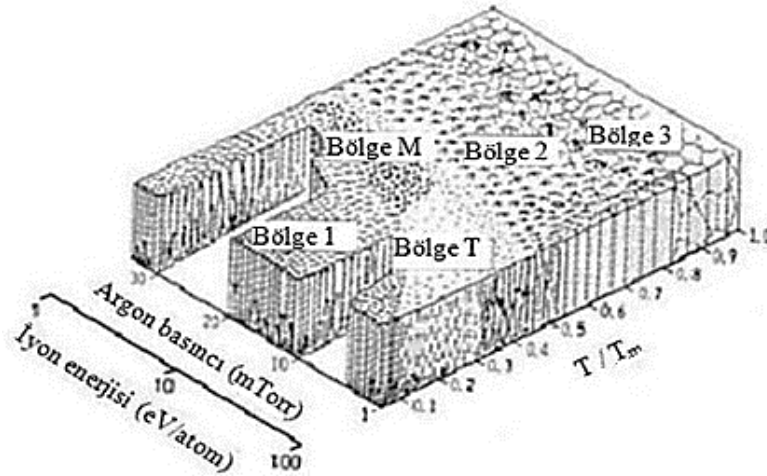


Şekil 2.6 : Literatürde yer alan başlıca yapı bölgelerinin temel karakteristik modellemesi (Barna & Adamik, 1998).

2.1.1 Şekli ince filmlerin büyüme morfolojisi

Yapı bölge modelleri ile ilgili yapılan çalışmalarda şekilli ince filmlerin büyütülebilmesi için altlık ile kaynak malzemenin sıcaklık oranının 0,3'ten küçük olması ($T_s/T_m < 0,3$) gerektiği sonucuna ulaşılmıştır. Bu sıcaklık aralığında adatomların yüzey difüzyonu sınırlandırılarak kolonsal büyüme başlayabilir. Buhar basıncının düşük tutulması, moleküllerin serbest yollarının daha uzun olmasını sağlar ve enerji kaybını azaltır. Bu şartlar altında büyütülen ince film, normal geliş açısında kibrit çöpü morfolojisinde büyür (Şekil 2.7). Kibritçöpü morfolojisi, boyutları 1–3 nm aralığında değişen kümeciklerden oluşan enine kesitleri 10–300 nm yarıçaplı paralel kolonlardır. Bu şekilde oluşan şekilli ince filmler, şekillendirilmiş nanotellerdir ve bu sebeple nanomühendislik malzemelerinin bir sınıfı olarak adlandırılmışlardır (Lakhtakia & Messier, 2004).

Kibritçöpü morfolojisi, Bölge I ve Bölge T arasında yer alan ve Bölge M olarak adlandırılan bölgede oluşur. Bu yapılar, Thornton yapı modeline ek olarak Messier'in yaptığı çalışmalar ile oluşmuştur. Sıçratma yöntemi ile büyütülen amorf silikon ve germanyum gibi sıçratma rejiminin 30–50 eV enerji aralığında olduğu ve iyon bombardımanının altlığa normal geliş açısında olan ince filmlerde Bölge M yapısı gözlenmiştir. Messier yaptığı bu çalışmada Bölge T'nin morfolojisinin sadece gaz basıncına değil ayrıca sıçratma yöntemi ile büyütmede film yüzeyine yapılan iyon bombardımanına da bağlı olduğunu göstermiştir. $\approx 70\text{--}100$ eV enerjili iyonlar ile yüzey bombardıman edildiğinde Bölge T oluşur. Yüksek enerjiye sahip olan bu iyonlar ileri sıçratma mekanizmasının gereği olarak gölgelemeden dolayı oluşan boşlukları doldurarak daha dolgun bir yapı oluşturur. İyon bombardımanı daha düşük enerjili ($<15\text{--}25$ eV) iyonlar ile yapıldığında, iyonların mobiliteleri daha düşük olacağından gölgeleme etkisi ile “boşluk” olarak adlandırılan düşük yoğunluklu bölgeler artar. Sonrasında yapılan çalışmalarda, biriktirme hızının yanı sıra iyon akış hızının da etkili olduğu ve iyon enerjisinin eşik değerinin ≈ 50 eV olması gerektiği belirlenmiştir. Ayrıca, sıçratma oranının artmasıyla kolonlar daha kıvrımlı yüzey ise daha pürüzlü hale gelmiştir. Oluşan bu yapı, Bölge M'nin karakteristik yapısı olarak adlandırılmıştır (Lakhtakia & Messier, 2004; Russell Messier et al., 2000).



Şekil 2.7 : Şekilli film üretimi için ideal olan bölgenin morfolojisinin yapı modeli (Lakhtakia & Messier, 2004).

Şekilli ince film morfolojilerini çoğu yüzey difüzyonunun sınırlandırılması ile oluşur. Bu sebeple adatom mobilitesi sınırlandırılırken, buhar akışının ortalama değerde olması ve adatomların yüzeye dik olarak ulaşması gerekmektedir. Adatomların başlangıçta yüzeyde dağılımı izotropik iken ŞİF'in büyümesi sürecinde gölgeleme ve

iyon bombardımanı ile filmin büyümesi anizotropik hale gelir. Yüzeyin kaynak malzemeye olan uzaklığı ile doğru orantılı olarak gölgelemenin etkisi artmaktadır. Kolonların daha ayırık şekilde oluşması ile kütle yoğunluğu %10–30 oranında azalır. Eğik açı ile büyütülen ince filmlerde kolon boyutu, bombardıman yapılmadığı sürece Bölge M'de oluşan yapıya benzemektedir (Lakhtakia & Messier, 2004; Russell Messier et al., 2000).

2.1.2 Şekilli ince filmlerin özelliklerini etkileyen parametreler

Şekilli ince filmin özellikleri, altlık yüzeyi, altlığın duruş açısı ve dönüş hızı, buharlaşan malzemenin cinsi, iyonların enerjileri ve buhar akışının geliş açısı gibi parametrelere doğrudan bağlıdır.

- **Altlık yüzeyi:** Altlık malzemesinin yüzeyine litografik işlem yapılarak, sanal çekirdeklenme merkezleri oluşturulabilir. Litografi ile yüzeyde düzenli boşlukların olduğu bir şablon oluşturulur. Atom buharı yüzeye ulaştığında, yüzey enerjisinin daha düşük olduğu bu boşluklara yerleşerek çekirdeklenme merkezlerini oluşturur. Bu şekilde, önceden belirlenmiş şablon üzerinde ŞİF'in, kontrollü olarak periyodik, düzenli ve her noktada homojen olan bir morfolojide büyümesi sağlanır. Altlığa litografi gibi bir ön işlem uygulanmadığı durumda, çekirdeklenmeler rastgele noktalarda oluşur ve filmi oluşturan kolonlar düzenli şekilde yerleşmezler. Özellikle birbirine yakın olarak yerleşen kolonlarda gölgeleme etkisi sebebiyle boyut ve şekil olarak yüksek oranda farklılıklar oluşacaktır. Bölgesel olarakta görülebilen bu farklılıklar, litografik işlemin uygulandığı filmlerde çok çok az görülür ve hemen hemen homojen yapıda bir film elde edilir (Dick, Brett, Smy, Belov, & Freeman, 2001; K. Robbie, 1995; Şener, 2005).
- **Buhar geliş açısı:** Şekilli ince filmlerin büyütülmesi sırasında eğik açı ile biriktirme yöntemi kullanılan filmlerde bu parametre oldukça önemlidir. Altlık açısındaki değişim ince filmin porozite oranı, yüzey alanı ve boyutları gibi fiziksel özelliklerini etkilemektedir. Altlığın sabit kaldığı durumda, altlığın eğim açısı ile kolonların eğim açısı doğrudan birbiri ile ilişkilendirilebilir. Kolonların altlık normali ile yaptığı açı (β) kolonun eğim açısı olarak tanımlanır. Kolon açısı atom buharının geliş açısı (α) ve açısal dağılımı, altık ve filmin sıcaklığı, ortamın gaz basıncı ve kompozisyonu, atom enerjisi gibi malzemenin ve biriktirme koşullarının parametrelerine bağlıdır (Şekil 2.8). Buhar geliş açısı ile kolon eğim açısı doğrudan

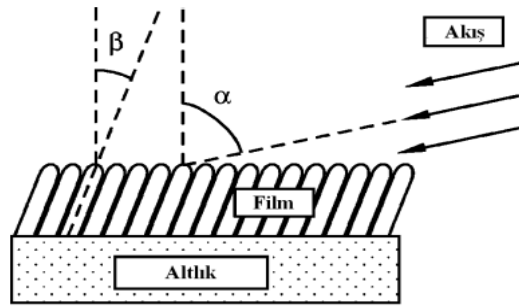
ilişkilidir ve kolonların eğim açısı çeşitli bağıntılar kullanarak hesaplanabilir. Bunlardan ilki, Nieuwenhuizen ve Haanstra tarafından empirik olarak türetilen ve Tanjant kuralı olarak bilinen;

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

denklemdir. Ancak, denklem 50°'nin üstündeki biriktirme açılarında zayıf sonuçlar verdiği için kullanım aralığı kısıtlıdır. 50°'nin üstündeki açılarda Tait ve arkadaşları tarafından türetilen ve geometrik analizlere dayanan;

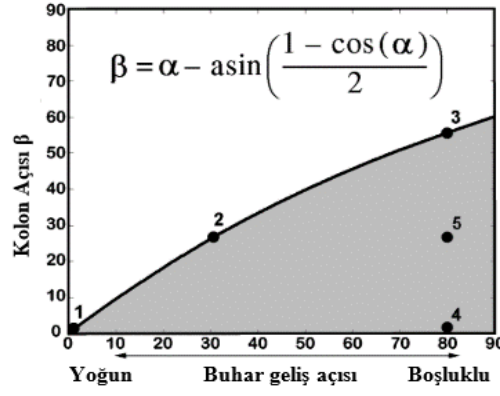
$$\beta = \alpha - \arcsin\left[\frac{1 - \cos(\alpha)}{2}\right] \quad (2.2)$$

denklemini daha iyi sonuçlar vermektedir. α , altlık açısı (buhar geliş açısı) ve β , kolonların eğim açısı olarak verilmiştir.

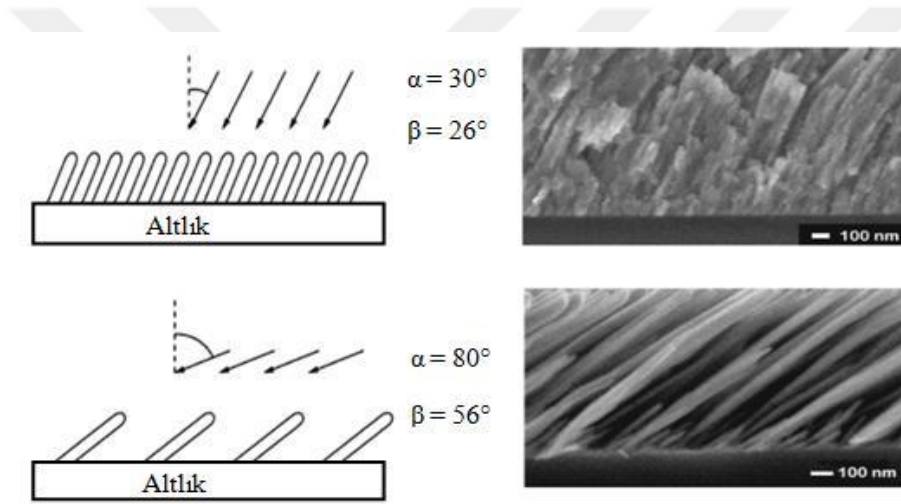


Şekil 2.8 : Altlık normaline göre buhar geliş açısı ve kolon açılarının şematik gösterimi (K Robbie, Sit, & Brett, 1998).

Tait'in tanımladığı bu bağıntıdan yola çıkılarak hesaplamalar sonucu oluşturulan ve buhar geliş açısı ile kolonları oluşum açısı arasındaki ilişkiyi tanımlayan grafik Şekil 2.9'da verilmiştir. Hareketsiz altlık üzerine büyütülen tüm kolonsal mikroyapılar için bu grafik geçerli olup, oluşması beklenen kolon açı değerleri doğrudan belirlenebilir. Robbie ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, altlığın sabit olduğu durumda 30° ve 80° buhar geliş açılarında biriktirilen eğik kolonsal filmlerin kolon eğim açıları grafikte 26° ve 56° olarak hesaplanırken (Şekil 2.10), SEM analizlerinde sırasıyla 22° ve 52° olarak ölçülmüştür (K Robbie et al., 1998).

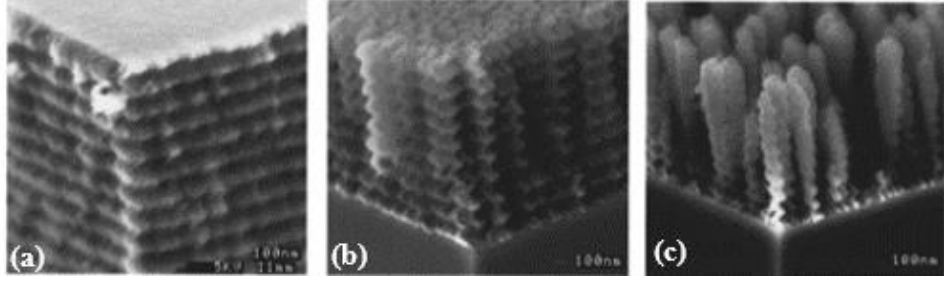


Şekil 2.9 : Tait bağıntısına göre buhar geliş açısı ve kolon açısı arasındaki ilişki (K Robbie et al., 1998).



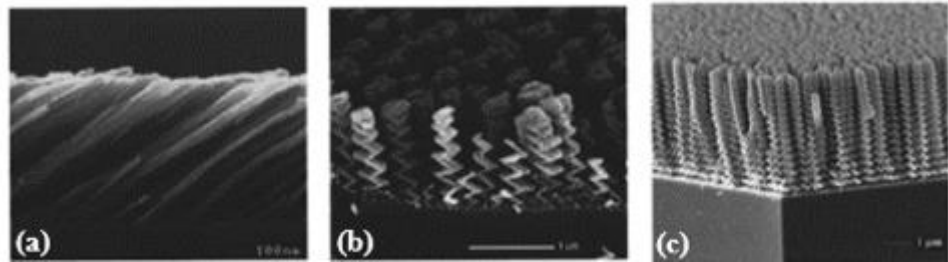
Şekil 2.10 : Altlığın sabit olduğu durumda farklı açılar ile biriktirilmiş ve kolon açıları hesaplanmış olan Cr filmler (K Robbie et al., 1998).

Buhar geliş açısına bağlı olarak belirlenen kolon açısının değişimi filmin gözeneklilik oranını da etkilemektedir. Küçük açılarda kolon eğimi daha az olduğundan kolonlar daha sık yerleşir ve daha az boşluklu yoğun yapıda film oluştururken; artan eğim açısı ile birlikte gölgeleme etkisi devreye girer ve kolonlar arası boşlukların artmasına sebep olarak gözeneklilik oranı yüksek filmler oluşmasına sebep olur. Robbie ve Brett'in yaptığı bir diğer çalışmada SiO₂ ŞİF'ler 75°, 85° ve 88° buhar geliş açılarında büyütülerek filmlerin gözeneklilik oranı belirlenmiştir (Şekil 2.11). Filmlerin yoğunluğu ölçüldüğünde sırasıyla toplam yığının. %89, %42 ve %22'si olduğu olduğu belirlenmiş ve buhar geliş açısının arttıkça film yoğunluğunun büyük oranda azaldığı görülmüştür (K Robbie & Brett, 1997).

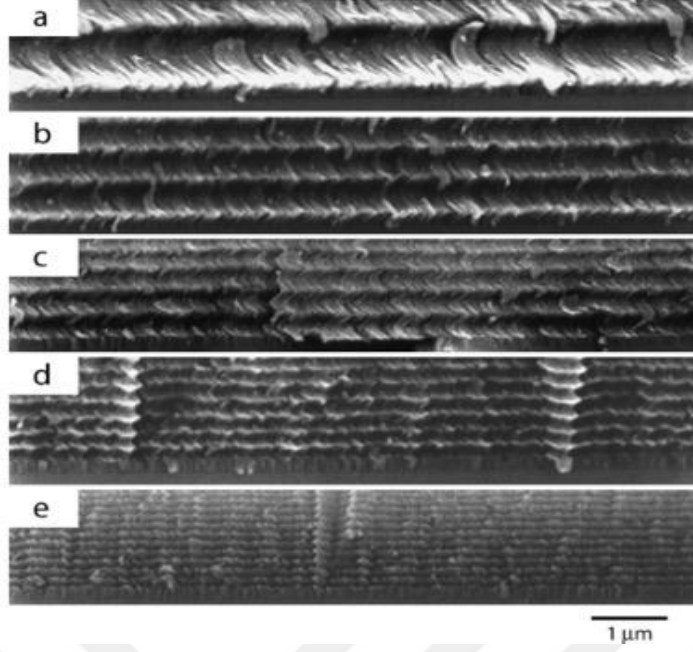


Şekil 2.11 : Aynı biriktirme koşullarında a)75° b)85° c)88° geliş açılarında büyütülmüş SiO şekilli ince filmler (K Robbie & Brett, 1997).

- **Altlığın Dönüş Hızı:** Altlığın dönüş hızını kontrol ederek ŞİF morfolojileri çeşitlendirilebilir. Eğik açı ile biriktirme koşullarında altlık hareketine ve hızına göre kolonun şekli değişmektedir. Altlık hareketsiz iken atom buharının geliş yönünde büyüyen kolonlar sadece eğik şekildedir. Altlık belirli bir frekansta ya da sürekli olarak hareket ettirildiğinde kolon büyümesi buhar geliş yönünü takip edeceğinden film istenilen morfolojide büyütülebilir. Şekil 2.12’de verilen morfolojiler bu yapıların örnekleridir. Şekil 2.13’te sabit buhar akışında, altlık z–ekseni etrafından sabit hızla döndürülürken termal buharlaştırma ile büyütülen SiO ŞİF’lerin SEM kesit fotoğrafları verilmiştir. Altlığın dönüş hızı arttıkça spiral kolonu oluşturan her bir adım (bir tam tur, vida adımı) gittikçe küçülmektedir. Bu durumun doğrudan kolonların boy/genişlik oranının değişmesine sebep olmaktadır. Altlığın dönüş hızının artması ile buhar akışı yönünden büyüyen kolonun daha dar yarıçapta büyümesine sebep olarak daha dik ve ince spiral kolonların elde edilmesine sebep olmaktadır (Lakhtakia & Messier, 2004; Şener, 2005).

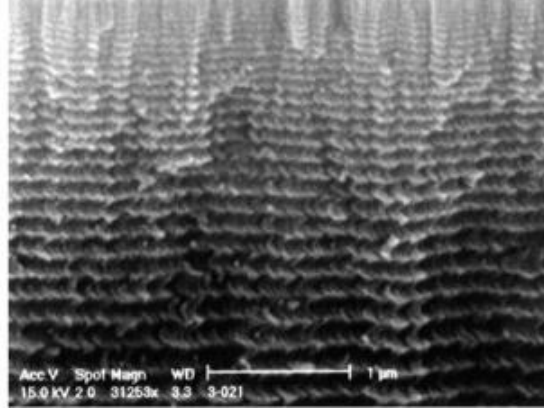


Şekil 2.12 : Sabit altlık açısında altlığın farklı varyasyonlarda hareket ettirilmesi ile elde edilen yapılar a) Eğik, b) Zigzag, c) Spiral kolonlar (K Robbie & Brett, 1997).



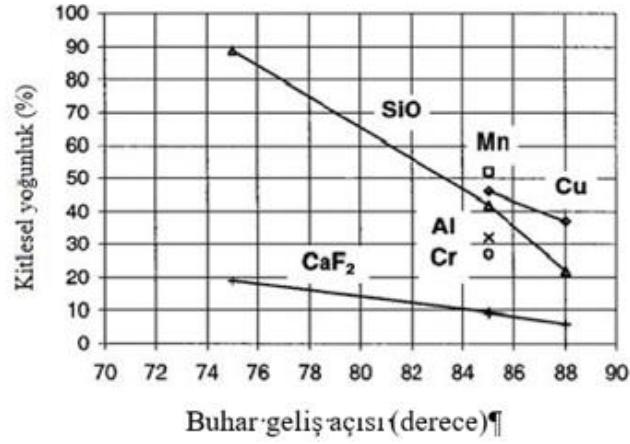
Şekil 2.13 : Sabit buhar akışı ile altlığın z-ekseni etrafında farklı dönme hızları ile sabit hızlı döndüğü koşullarda büyütülen SiO₂ şekilli ince filmler (Lakhtakia & Messier, 2004).

- **Biriktirme Hızı:** Birim zamanda altlığa gelen atom buharı miktarının sabit tutulması ile ŞİF daha kontrollü şekilde büyütülebilir. Biriktirme hızının sabit olması ile her bir çevrimde altlığa eşit miktarda atom buharının ulaşması sağlanır ve kolonun çapında ve şeklinde değişimler olmaz. Bu şekilde büyütülen yapılar da kolonun özellikleri dolayısıyla da film homojen yapıda elde edilir. Buhar akışının değişken olduğu durumlarda ise kolon çapının değişiminden dolayı kolonlar arası mesafeler değişecektir. Buhar akış hızının artması ile kolon çaplarında artışlar görülür. Bu durum, kolonlar arası boşlukları azaltabileceği gibi ayırık olan kolonların birleşmesine de sebep olabilir. Buhar akış hızının azalması ile kolon çaplarında küçülür ve film daha boşluklu bir morfolojide oluşur. Şekil 2.14'te verilen SEM kesit görüntüsünde ince filmin büyümesi sırasında buhar akış hızının azaltılması sonucu meydana gelen değişiklikler görülmektedir. Alt kısımlarda, spiralın tamamlanmasını ifade eden spiral adım mesafesi 57 nm iken buhar akış hızının azalması ile giderek azalmış ve üst kısımlarda bu mesafe 20 nm olarak ölçülmüştür. Birikme koşullarındaki bu değişim sonucu bitişik kolonların üst kısımlara doğru ayırık hale geldiği de görülmektedir.



Şekil 2.14 : Buhar akış hızının değişmesi sonucu spiral kolonun morfolojik yapısının değişmesi (Lakhtakia & Messier, 2004).

- **Malzemenin Cinsi:** Kaynak malzemenin ergime sıcaklığı ile adatom mobilitesi arasında ters orantılı bir ilişki vardır. Ergime sıcaklığı yüksek olan malzemelerin, adatom mobilitesi daha düşük; ergime sıcaklığı düşük olan malzemenin ise adatom mobilitesi daha yüksektir. Ayrıca, kristal yapılar farklı adatom mobilitelerine sahiptir, bu sebeple büyüme hızları da farklı olacaktır. Bu sebeplerle adatom mobilitesi filmin büyüme morfolojisini doğrudan etkileyen ve kullanılan kaynak malzeme ile oluşturulmak istenen morfolojinin kontrolünü doğrudan birbirine bağlayan bir faktördür (Petrov et al., 2003). Şekil 2.15'te verilen grafikte farklı ergime sıcaklıklarına sahip olan malzemelerin farklı buhar geliş açılarında büyütülmüş şekilli ince filmlerinin kitlesel yoğunluk oranları verilmiştir. Cu ve Mn gibi düşük ergime sıcaklığına sahip malzemelerin adatom mobilitesi yüksek olduğundan daha yoğun yapıda filmler elde edilirken; CaF_2 gibi yüksek ergime sıcaklığındaki malzemeler adatom mobilitesinin düşük olmasından dolayı aynı biriktime açısında daha az yoğun ve boşluklu yapıda film oluştururlar (K Robbie & Brett, 1997).



Şekil 2.15 : Bazı malzemeler için film yoğunluğunun buhar geliş açısına bağlılığı (K Robbie & Brett, 1997).

2.2 Şekilli İnce Filmlerin Kullanım Alanları

Şekilli ince filmler optik, elektronik, kimyasal ve biyolojik uygulamalarda sıklıkla kullanılmaktadır. Kolonsal yapıdaki ince filmler birbirine paralel ve yüzeye dik kolonlardan oluşurken; şekilli ince filmler bükülmüş ve şekillendirilmiş kolonlardan oluşur. Aralarındaki bu fark kolonsal ince filmlerin homojen ve anizotropik sürekliliğine karşı şekilli ince filmlerin tek yönlü homojen olmayan, anizotropik sürekliliği olarak ortaya çıkmaktadır. Gözenekli ve boşluklu yapıdaki şekilli ince filmlerin kolonları arasına akışkanlar difüz ettiğinde veya polimerler, sıvı kristaller, organik katılar gibi maddeler girdiğinde filmin temel özellikleri homojen olmayan şekilde değişir. Bu davranışların bir sonucu olarak şekilli ince filmlerin;

- Nükleer ve kimyasal önemdeki akışkanlar için optik sensörler,
- Elektronik devreler ile çift oluşturabilen lineer veya lineer olmayan optik devreler,
- Çok katmanlı elektronik çiplerdeki çok düşük geçirgenliğe sahip bariyerler,
- Mikroelek, virüs tuzakları, biyoyumlu altlık gibi biyomedikal aygıtlar,
- Katalitik, kiral ilaç ve pestisitlerde, megadalton polimerlerin asimetric sentezlenmesinde özelleştirilmiş reaktör olarak,

belirli amaçlarda kullanım alanları mevcuttur (Theoretical Materials, Group, Messier, & State, 1997).

Çift kırılmalı özelliğe sahip ŞİF'lerin tasarlanıp çok katmanlı yapıdaki kompakt cihazların üretilebilmesi ile geleneksel yöntemlerle elde edilemeyecek kadar geniş spektrumda optik uygulamalara yönelik tasarımların yapılabilmesine imkân sağlamıştır. Örneğin birkaç sarmal yapı kalınlıktaki kolonsal ŞİF'ler yüksek yansıtımlı sirküler polarizasyon filtreleri olarak kullanılabilir. Bu yapılar ile yüksek yansıtımlı plakaların birlikte kullanımı polarizasyon filtrelerinin performansı ciddi oranda arttırılabilir. Yüksek gözeneklilikten dolayı ŞİF'lerin yapısına kolaylıkla nüfuz eden akışkanlar filmin yapısal özelliklerini değiştirebilir. Bu durum sonucu değişen optik özellikler ölçülebildiğinden, ŞİF'ler kimyasal sensör uygulamalarında kullanılabilir. Dendritik yapıdaki ŞİF'ler güneş pili uygulamalarında, boşluklu yapıdaki filmler gaz sensörü ve fotokatalist olarak optik cihaz uygulamalarında kullanılabilir (Mahalik, 2006).

Gaz sensörü uygulamaları açısından, geniş yüzey alanı ve yüksek gözeneklilik oranı ŞİF'leri bir adım daha öne çıkarmaktadır. TiO_2 ŞİF'ler çok fazla çalışılan optik uygulamalar ile beraber, hem sıvı hem de gaz fazındaki reaktanlar için geliştirilen fotokatalitik bir malzemedir (Mahalik, 2006).

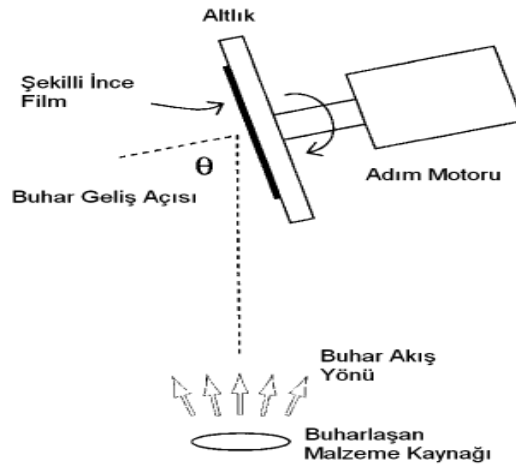
Gün geçtikçe elektronik cihazların boyutlarındaki küçülme oranı düşük elektriksel geçirgenliğe sahip malzemelere olan ihtiyacı arttırmıştır ve ŞİF'lerin bu ihtiyacı karşılayabileceği düşünülmektedir.

Biyoteknolojik uygulamalarda yüzey işleminin yapılması biyolojik dokuya olan yapışmayı teşvik eder. Biyokimyasallar için mikroreaktörler; genetik malzemeler ve proteinlerin ayrıştırılması için mikrokanallar olarak uygulamalar mevcuttur. Mikrokanalların ŞİF ile kaplanarak yüzey alanının arttırılması Harris ve arkadaşları (2000) tarafından yapılan uygulamalardan biridir (Mahalik, 2006). Yüksek yüzey alanına sahip mikrokanalları kullanarak filtreleme ve ayırma işlemlerinden daha hızlı cevap alındığı Gürlük (2009) tarafından belirlenmiştir (Sezgin, 2010).

GLAD yöntemi ile üretilen ince filmlerden yüksek oranda gözenekli inorganik yapıda olanların üç boyutlu fotonik bant boşluklu kristallerde, nem sensörlerinde, optoelektronik aletlerde kullanılabileceğine Gürlük (2009) tarafından değinilmiştir. ŞİF'lerin diğer kullanım alanları ise optik polarizörler, yüksek çift kırılmalı iki eksenli filmler, manyetik depolama araçları ve aktüatörlerdir (Sezgin, 2010).

2.3 Eğik Açı ile Biriktirme Yöntemi

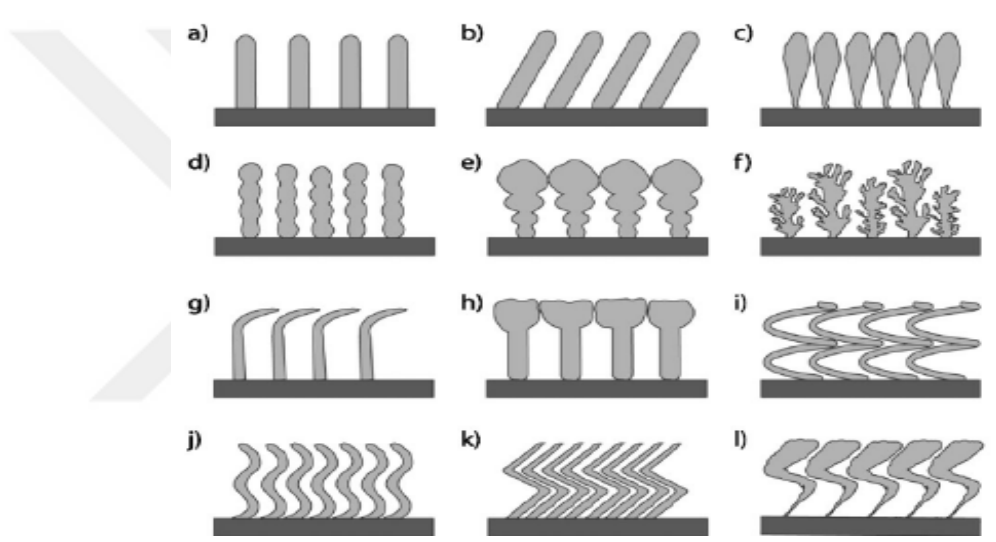
Eğik açı ile biriktirme (GLAD), atom buharının altlık normali ile belli bir açı yaparken altlığın kendi eksenini etrafında döndürülmesi sırasında ince filmi büyütme yöntemidir. Altlık yüzeyine eğik açı ile gelen atom buharının oluşturduğu eğik kolonlar, altlığın kendi eksenini etrafında döndürülmesi ile kolon yönelimi değiştirilerek farklı morfolojilerde şekillendirilebilmektedir. GLAD yönteminde kullanılan iki adım motorundan ilki altlığa belirli bir açı verirken ikincisi altlığı kendi eksenini etrafında istenilen frekansta döndürmesi için kullanılır ve iki farklı ekseninde hareket sağlanmış olur (Şekil 2.16) (K. Robbie, 1995; K Robbie et al., 1998). Böylece, altlığın açısal hareket eksenini, dönme eksenini ve buhar akış eksenini olmak üzere birbirine dik 3 eksen elde edilmiş olur ve 3- boyutlu düzlemde çeşitli morfolojiler rahatlıkla üretilebilir.



Şekil 2.16 : Eğik açı ile biriktirme yönteminin şematik gösterimi (K Robbie & Brett, 1997).

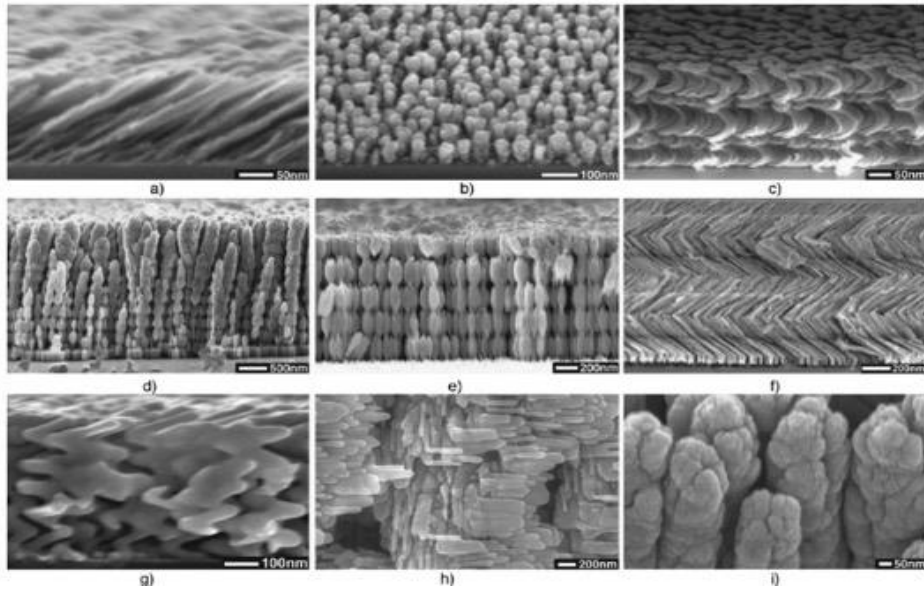
Termal buharlaştırma, sıçratma, elektron demeti ile buharlaştırma ve darbeli lazer ablasyonu gibi fiziksel buhar biriktirme sistemlerinde eğik açı ile biriktirme yöntemi uygulanarak; iletken, yarıiletken, yalıtkan, metal ve diğer uygun malzemeler buharlaştırılması ile ince filmler büyütülebilir. Üretim yöntemlerinin ve kullanılabilen malzeme çeşitliliği ile büyütülebilen ince filmlerin çeşitliliği de artmaktadır. GLAD yönteminin uygulanabilirlik açısından bu kadar avantajlı olması ile morfoloji ve malzeme kombinasyonu dikkat çekmektedir. Bu yöntem kullanılarak büyütülen filmler optik, elektronik, manyetik, kimyasal ve ilaç uygulamaları gibi çok geniş kullanım alanlarında yer bulabilmektedir.

Nanoyapılı GLAD morfolojileri altlığın dönüş hızına ve atom buharının geliş yönüne göre şekillenen, atomik ölçekte ipliksi yapılar olarak tanımlanabilir. GLAD yöntemi kullanılarak büyütülebilen farklı morfolojilerin bir kısım şemaları Şekil 2.17’de verilmiştir. GLAD kullanılarak büyütülen ŞİF’lerin kalınlığı iki faktöre bağlı olarak değişmektedir. İlki, buhar akış doğrultusunun altlık ile yaptığı açıdır. Altlığa gelen buharın etki alanı, buhar akışının geliş doğrultusunun yaptığı açının kosinüsü ile doğru orantılıdır. Yüksek biriktirme açılarındaki altlığın eğim açısı arttıkça film kalınlığı nominal değere oranla azalmaktadır. İkincisi ise bu açılardaki sınırlı adatom mobilitesi ve gölgeleme etkisine de bağlı olarak gözeneklilik artmaktadır (Kevin Robbie et al., 2004).



Şekil 2.17 : 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 (Kevin Robbie et al., 2004).

Robbie ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada, ultra yüksek vakum (UHV) elektron demeti buharlaştırma sisteminde GLAD yöntemi ile farklı malzeme ve altlıklar kullanılarak eğik, spiral, zigzag ve daha kompleks yapılarda büyütülen şekilli ince filmlerin SEM görüntüleri Şekil 2.18’de verilmiştir.



Şekil 2.18 : 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 zigzag kolonlar, h) Si eğimli kare sarmal yapılar, i) Dallanmış yapıda Si kolonlar (Kevin Robbie et al., 2004).

2.4 Şekilli İnce Filmlerin Üretim Yöntemleri

Şekilli ince filmlerin büyütülmesi için en temel gereksinimler doğrusal buhar akışı ve kısmen de olsa düşük altlık sıcaklığıdır. Böylece yüzeye gelen adatomların yüzey difüzyonları sınırlandırılarak çekirdeklenme merkezleri kontrollü şekilde oluşturulur. Ardından doğrusal buhar akışı ile kolon morfolojisi kontrollü büyütülerek filmin oluşması sağlanır (Lakhtakia & Messier, 2004). Bu koşulların sağlanabildiği tüm fiziksel buhar biriktirme tekniklerinde GLAD yöntemi kullanılarak şekilli ince filmlerin büyütülebilmesi mümkündür.

Buhar biriktirme yönteminin seçimi malzemenin özellikleri, filmin kullanım alanı ve istenilen özellikleri doğrudan etkileyen ince filmin morfolojisine ve özelliklerine göre yapılır. ŞİF'lerin büyütülmesinde çoğunlukla fiziksel buhar biriktirme yöntemleri kullanılmaktadır. Temel olarak kullanılan fiziksel buhar biriktirme yöntemleri;

1. Termal buharlaştırma,
2. Sıçratma
3. Bombardıman ile genişletilmiş buharlaştırma

şeklinde üç ana başlık altında sınıflandırılabilir. Fiziksel buhar biriktirme yöntemlerinde buhar akışı, gaz fazındaki atomların çarpışmaları sırasında aldıkları serbest yollar 20–1000 nm arasında olacak şekilde balistik rejimdedir. Buhar akışı morfolojik anizotropinin kontrolü için kısmen ya da tamamen paralel şekilde olmalıdır (Lakhtakia & Messier, 2004). Çizelge 2.1’de GLAD yönteminin birlikte kullanılabileceği fiziksel buhar biriktirme yöntemleri ile ilgili genel bilgiler verilmiştir. GLAD yöntemi için kontrol edilmesi gereken parametreler kaplama sırasında ortam basıncı, buhar kaynağı ile altlık arası mesafe (d_{s-s}), buhar veya bombardıman akışının yönlenmesi ve enerjisidir. Literatürde şimdiye kadar yapılmış olan çalışmaların çoğunda GLAD yöntemi çoğunlukla termal buharlaştırma yöntemleri ile kullanılmış olsa da sıçratma ve darbeli lazer yöntemi kullanılarak yapılmış olan çalışmalar da mevcuttur. Biriktirme işlemi sırasında basınç değerleri 10^{-6} – 10^{-1} Torr civarında, buhar kaynağı ile altlık arası mesafe ise 50–1500 nm arasında değişmektedir. Buhar akışının kontrolü, anizotropi açısından önemli olduğundan buhar akışı kısmen veya tamamen yönlendirilmiş olmalıdır. Bu sebeple termal buharlaştırma yöntemleri daha avantajlı durumdadır ve bu tez kapsamında kullanılan elektron demeti buharlaştırma yöntemi detaylı olarak açıklanmaktadır.

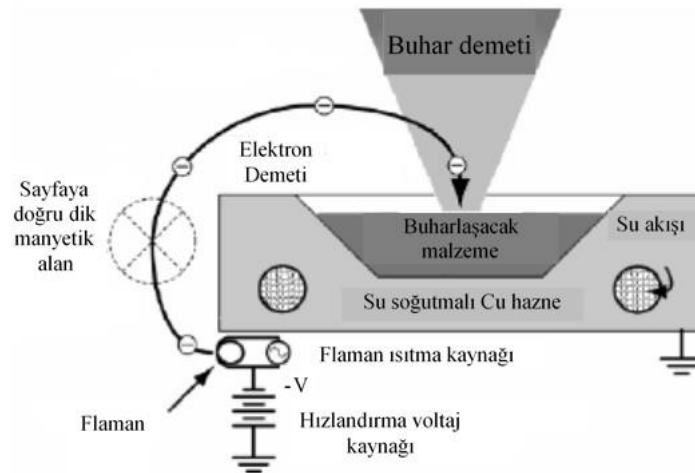
Çizelge 2.1 : Şekli ince film biriktirmede kullanılan fiziksel buhar biriktirme yöntemlerinin karakteristik özellikleri. Buhar akışındaki enerji, tek bir partikülün hedef yüzeyine çarpmadan hemen önceki enerjisidir (Lakhtakia & Messier, 2004).

Biriktirme Yöntemi	Kaplama Basıncı (Torr)	d_{s-s}	Buhar Akışı		Bombardıman Akışı		Reaktif
			Yönlendirme	Enerji(eV)	Yönlendirme	Enerji(eV)	
<u>Termal Buharlaştırma</u>							
<i>Sıcak Flaman</i>	$10^{-6} - 10^{-2}$	1500 – 150	Var	<1	----	----	Kısmen
<i>Elektron Demeti</i>	$10^{-6} - 10^{-2}$	1500 – 150	Var	<1	----	----	Var
<u>Bombardıman ile Genişletilmiş Buharlaştırma</u>							
<i>İyon Kaplama</i>	$10^{-4} - 10^{-1}$	1500 – 300	Var	<1	Var	Değişken	Var
<i>Aktif Reaktif Buharlaştırma</i>	$10^{-5} - 10^{-3}$	1500 – 500	Var	<1	Yok	Düşük	Var
<i>Düşük Voltajlı İyon Kaplama</i>	$10^{-4} - 10^{-3}$	1500 – 500	Var	<1	Var	Değişken	Var
<u>Ark Boşalma</u>							
<i>Katodik Ark Buharlaştırma</i>	$10^{-5} - 10^{-3}$	1500 – 500	Mümkün	10 – 100	Mümkün	10 – 100	Var
<i>Darbeli Lazer Biriktirme</i>	$10^{-5} - 10^{-3}$	1500 – 500	Mümkün	10 – 100	Mümkün	10 – 100	Var
<u>Sıçratma</u>							
<i>DC Magnetron</i>	$10^{-4} - 10^{-2}$	500 – 50	Yok	1 – 5	Mümkün	Düşük	Var
<i>RF Magnetron</i>	$10^{-4} - 10^{-2}$	500 – 50	Yok	1 – 5	Mümkün	Düşük	Var
<i>Darbeli Magnetron</i>	$10^{-4} - 10^{-2}$	500 – 50	Yok	1 – 5	Mümkün	Orta	Var
<i>Bias Magnetron</i>	$10^{-4} - 10^{-2}$	500 – 50	Yok	1 – 5	Mümkün	Değişken	Var
<u>Genişletilmiş Magnetron Sıçratma</u>							
<i>Sıcak Flaman Triod</i>	$10^{-4} - 10^{-3}$	500 – 100	Yok	1 – 5	Mümkün	Düşük	Yok
<i>İndüktif RF Çekirdek</i>	$10^{-3} - 10^{-2}$	300 – 100	Mümkün	1 – 5	Mümkün	Değişken	Var
<i>Yüksek Güç Darbeli</i>	$10^{-4} - 10^{-3}$	500 – 100	Mümkün	1 – 5	Mümkün	Değişken	Var
<u>İyon Demeti</u>							
<i>Birincil İyon Demeti ile Biriktirme</i>	$10^{-5} - 10^{-4}$	500 – 100	Var	Değişken	Var	Değişken	Var
<i>İyon Demeti Sıçratma</i>	$10^{-5} - 10^{-4}$	500 – 100	Yok	1 – 5	Yok	Düşük	Var
<i>İkincil İyon Demeti ile Biriktirme</i>	$10^{-5} - 10^{-4}$	1000 – 200	Yok	1 – 5	Var	Değişken	Var
<i>İyon Demeti ile Güçlendirilmiş Biriktirme</i>	$10^{-5} - 10^{-4}$	1500 – 200	Var	<1	Var	Değişken	Var

2.5 Elektron Demeti Fiziksel Buhar Biriktirme Yöntemi

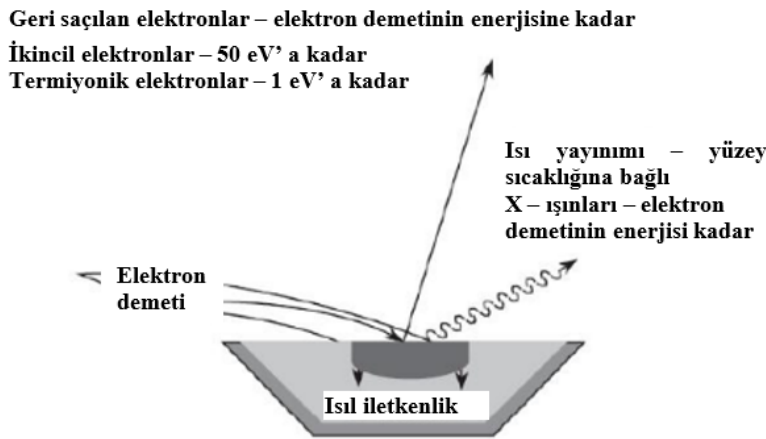
Seramik, cam, karbon, refrakter metaller gibi yüksek ergime sıcaklığına sahip ve iletken olmayan malzemelerin termal ve rezistif yöntemler ile buharlaştırılmasında zorluklar ile karşılaşmıştır (Bishop, 2015; Mattox, 1998). Elektron demeti ile buharlaştırma yönteminde bu zorluklar aşılmıştır. Bu yöntemde, elektron demeti doğrudan malzemenin üstüne düşürülerek malzemenin aynı yönde buharlaşması sağlanır. Böylece pota ve ısıtıcılardan kaynaklanan safsızlıklar önlenmiş olur. Buharlaşan malzeme pota üzerinde bulunan altlık yüzeyinde biriktirilir (Bishop, 2015).

Elektron demeti ile buharlaştırma yönteminde flaman üzerinde geçirilen düşük voltaj–yüksek akım ile flaman yüksek sıcaklığa çıkartılarak termoiyonik olarak elektron çıkışı sağlanır. Flamandan çıkan bu elektronlar yüksek voltaj (10–20 kV) yardımı ile hızlandırılır ve manyetik alan ile yönlendirilerek pota içerisindeki sarf malzeme üzerine odaklanır. Yüzeye düşürülen yüksek enerjili elektronlar sayesinde malzemenin yüzeyi ısınır ve ergiyerek buharlaşır. Bazı durumlarda süblimleşme de gerçekleşebilir. Şekil 2.19’da verilen şemada görüldüğü üzere sarf malzeme su soğutmalı pota içerisine yerleştirilir. Soğutma sisteminin yardımıyla pota ile yüzey arasında termal gradyan oluşur ve potaya yakın kısımlarda sarf malzeme katı halde kalırken, elektron demetinin yüzeye temas ettiği bölgelerde eriyik haline gelir. Böylece sarf malzeme yüksek saflıkta buharlaştırılabilir (Bishop, 2015; Mattox, 1998).



Şekil 2.19 : Elektron demeti buharlaştırma yönteminin şematiği (The Materials, 2013).

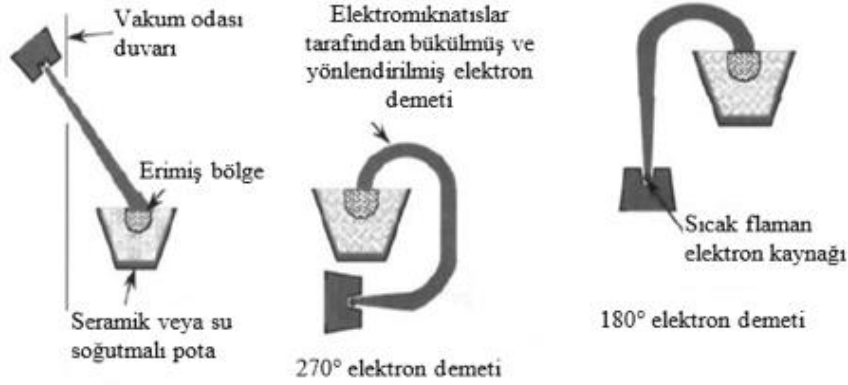
Flamana uygulanan düşük voltaj ve yüksek akım ile flaman akkor haline getirilir ve flamandan elektron çıkışı gerçekleşir. Flamana uygulanan akım, AC veya DC olabilir. Flamandan çıkan ve manyetik alandan etkilenen elektronlar DC ile sürekli aynı yönde akan kalıcı bir offset oluşturur; AC uygulandığı zaman ise akımın yönünün değişmesi ile her yarım döngüde bir yönü değişen ve zıt yönlerde olan bir offset oluşturacaktır. DC ile oluşturulan demetler, AC ile oluşturulan demetlere göre daha dar olmasına rağmen daha kesin ve sürekli haldedir. Sarf malzeme üzerine düşürülen elektron demetinin sabit tutulması yüzey sıcaklığını dolayısı ile buharlaşan sarf malzemenin yoğunluğunu sabit tutmak anlamına gelmektedir. Flamandan çıkan elektron miktarı, erişilen sıcaklık, flamanda kullanılan metalin iş fonksiyonu gibi özellikler flaman seçiminde dikkate alınır. Bu özellikler dikkate alındığında flaman malzemesi olarak genellikle tungsten seçilmektedir. Flamanın yüksek sıcaklıklarda uzun süreli kullanımı sonucu tane sınırlarında meydana gelen büyüme ile yarıçap artar ve kristal taneler birleşmeye başlar. Flamandaki impurite konsatrasyonunun artması ile flaman direnci, dolayısıyla flamanın hata yapma olasılığı artar. Tungsten flamanlar toryum ile katkılanarak bu durumun önüne geçilebilmektedir (Bishop, 2015). Şekil 2.20’de verilen şemada da görüldüğü üzere, flamandan çıkan elektron demeti kaynak malzemenin üzerine çarptığı zaman açığa çıkan ısıya yanında X- ışınları, ikincil elektronlar, geri saçılan ve termoiyonik olarak oluşan elektronların çıkışı gerçekleşir.



Şekil 2.20 : Elektron demeti ile kaynak malzeme arasındaki etkileşimlerin şematik gösterimi (Bishop, 2015).

Flamana uygulanan hızlandırma voltajı 4–35 kV aralığındandır. Uygulanan bu potansiyel fark ile hızlandırılan elektronlar manyetik alan ile saptırılarak kaynak malzemenin üzerine düşürülür. Flaman potayı doğrudan görecektir şekilde

konumlandırılmış ise yönlendirmeye ihtiyaç duymaz ancak flaman potanın altında ise 270°, yan tarafında ise 180° saptırılarak kaynak malzemenin üstüne düşürülür (Bishop, 2015).

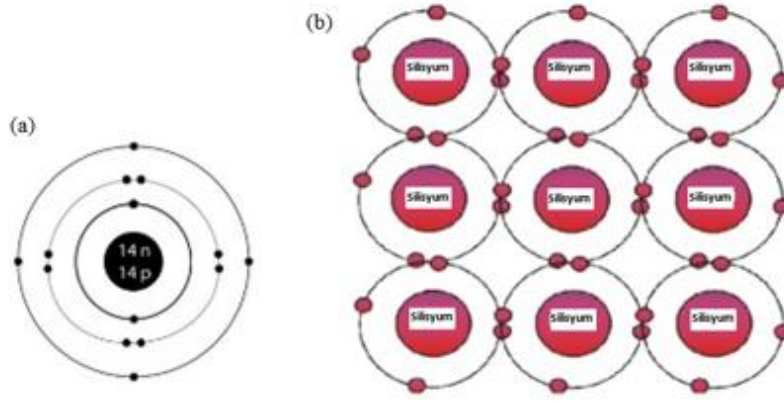


Şekil 2.21 : Farklı elektron demeti kaynak ve yollarının şematik gösterimi (Bishop, 2015).

Manyetik alan ile kaynak malzemenin yönlendirilmesinin yanı sıra elektron demetinin çapı, şekli ve sürekliliği kontrol edilebilir. Elektron demetinin sürekliliği homojen buharlaşmayı ve erimenin malzeme yüzeyinde kalmasını sağlar. Elektron demeti sistemi ile buhar akışının yönü kontrol edilebilir, kaynak malzemeden yararlanma verimliliği yüksektir, yüksek ergime sıcaklığına sahip olan malzemeler buharlaştırılabilir, yüzeyde tarama yaparak homojen buharlaşma sağlanabilir. Ayrıca filmin stokiometrik kontrolü yapılarak yapısal ve morfolojik özelliklerin kontrolünün sağlanması gibi avantajlara sahiptir.

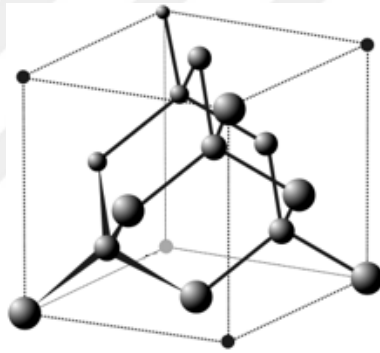
2.6 Silisyumun Yapısal Özellikleri

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 2.22(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 kristallenir ve Şekil 2.22(b)'de gösterilen bu yapıda her bir Si atomu 4 komşu Si atomu ile kovalent bağ yapar.



Şekil 2.22 : Silisyumun atomunun (a)elektron yerleşimi ve (b)bağ yapısı.

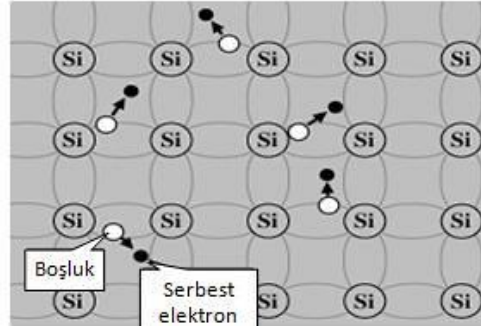
Elmas yapıda (000) ve $(\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4})$ konumlarında iki atom bulunmaktadır. Elmas yapının ilkel hücresinde tek atom değil iki atom vardır ve birim hücresinde de 8 atom bulunur. Elmas yapı birim hücresinde hacim köşegeninin dörtte biri kadar birbirinin içine girmiş silisyuma ait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



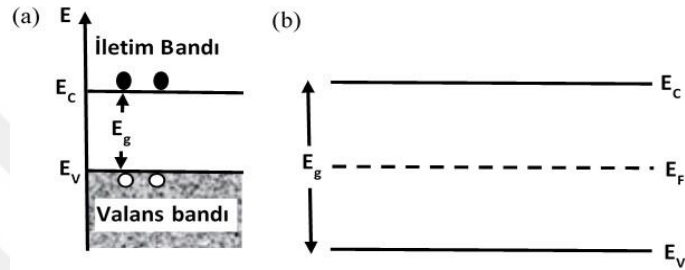
Şekil 2.23 : Elmas yapı.

Elektronlar atom içerisinde belirli enerji seviyelerinde bulunurlar. Kristal yapının oluşumu sırasında atomik etkileşimden dolayı bu enerji seviyeleri ayrılarak iki ayrı enerji bandı oluştururlar. İlki yukarıda yer alan iletim bandı, diğeri ise daha aşağıya yerleşmiş olan valans bandıdır. İletim bandı ile valans bandı arasında kalan bölgeye ise yasak enerji bant bölgesi denir ve Fermi enerji (E_F) seviyesi denilen izafi bir enerji seviyesi yerleşir. Fermi seviyesi; mutlak sıfır sıcaklığında bir metalde elektronların işgal edebileceği en yüksek enerji seviyesidir. Mutlak sıfır sıcaklığında Fermi seviyesi üzerindeki tüm enerji seviyeleri boştur.

Katkısız yarıiletken silisyum kristalin iletkenliğini termal olarak üretilen ve kristal örgüsüne ait olan elektron-boşluk çiftleri sağlar (Şekil 2.24). Katkısız yarıiletkenler için enerji bant diyagramı ve Fermi enerji seviyesi Şekil 2.25'te gösterilmiştir.



Şekil 2.24 : Silisyum örgüsünde serbest elektron ve boşluklar (Simon M. Sze, 2007).



Şekil 2.25 : Katkısız yarıiletkenin (a) Enerji bant diyagramı (Simon M. Sze, 2007) (b) Enerji bant diyagramında Fermi seviyesinin yeri (Soga, 2007).

Katkısız yarıiletkende, elektron boşluk çiftlerinden elektronlar iletim bandına geçerken boşluklar valans bandında kalır ve yük taşıyıcıları eşit şekilde dağılırlar. Bu sebeple Fermi seviyesi yasak enerji aralığının tam ortasına yerleşir. Yarıiletkenin Fermi seviyesi;

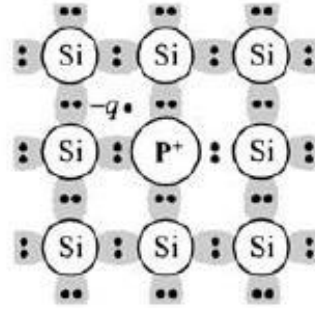
$$E_F = \frac{E_V + E_C}{2} + \frac{kT}{2} \ln \frac{N_V}{N_C} \quad (2.3)$$

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 katkısız yarıiletkenin Fermi seviyesini ilk terim belirler.

Yarıiletkenin saf kristal örgüsü iletkenliği arttırmak için bazı atomlar ile katkılanabilir. Katkılamak için kullanılan metali periyodik cetveldeki yerine göre n- veya p- tipi yarıiletken elde edilir.

Periyodik cetvelin 5. grup elementlerinden (N, P, As, Sb vb.) biri kullanılarak Si atomuna katkılama yapıldığında n-tipi Si elde edilir. 5. grup elementlerinin son

yörüngelerinde bulunan beş valans elektronundan dördü silisyumun valans elektronları ile kovalent bağ oluşturur. Geriye kalan tek elektron ise katkı atomuna zayıf bağlıdır ve kolayca serbest kalabilir (Şekil 2.26). Katkı atomundan ayrılan elektron Si kristali içinde serbestçe hareket edebilir ve iletkenliğe katkıda bulunur.



Şekil 2.26 : n-tipi Si (donör katkılı) yarıiletkenin bağ yapısı (Simon M. Sze, 2007).

Katkı atomu elektron verdiği için donör, bu şekilde katkılanan yarıiletken ise n-tipi yarıiletken olarak adlandırılır. Donör atomları, yarıiletkenin enerji bant diyagramında iletim bandının hemen altına yerleşir ve Fermi enerji seviyesi donör atomlarının konsantrasyonu ile belirlenir (Şekil 2.27(a)). Donör atomlarının enerji seviyesi E_d ;

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

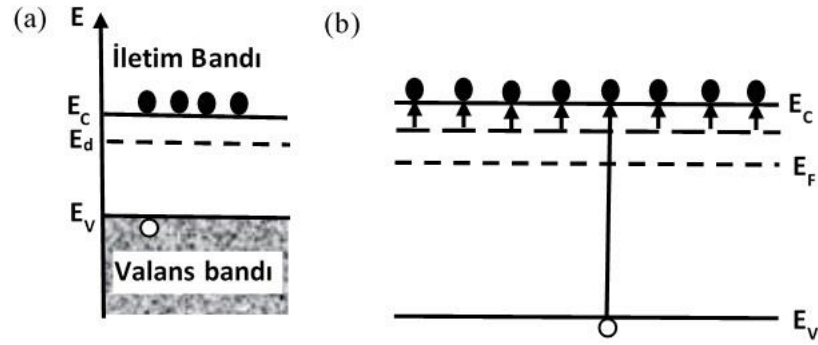
bağıntısı ile ifade edilir. Burada ϵ_r yarıiletkenin bağıl dielektrik sabiti, m_e elektronun kütlesi, m_e^* elektronun etkin kütlesi, E_H hidrojen atomunun iyonlaşma enerjisini ifade eder (13,6 eV).

n-tipi yarıiletkenin Fermi seviyesi;

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

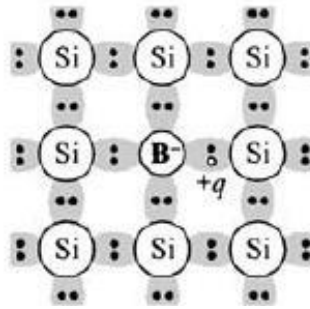
ile ifade edilir. Burada N_D donör atomlarının konsantrasyonunu ifade eder. n-tipi yarıiletkende Fermi seviyesi iletim bandını hemen altına yerleşir (Şekil 2.27(b)).

n-tipi yarıiletkende donör atomlarının iyonlaşması ile elektron konsantrasyonu boşluk konsantrasyonundan büyük olmaktadır. Bu durum, n-tipi yarıiletkenlerde çoğunluk yük taşıyıcılarının elektronlar, azınlık yük taşıyıcılarının ise boşluklar olduğu anlamına gelmektedir.



Şekil 2.27 : n- tipi yarıiletkenin (a) Termal dengedeki enerji bant diyagramı(Simon M. Sze, 2007), (b)Enerji bant diyagramında Fermi seviyesinin yeri(Soga, 2007).

Periyodik cetvelin 3. grup elementlerinden (B, Al, Ga, In vb.) biri ile Si elementine katkılama yapıldığında p-tipi Si elde edilir. 3. grup elementlerinin son yörüngelerinde üç valans elektronu bulunmaktadır. Valans elektronları silisyum atomunun üç valans elektronu ile kovalent bağ oluşturur ve Si atomunun valans elektronlarından biri bağ yapamaz. Bağ yapamayan bu tek elektronun karşısında bir boşluk oluşur ve Si=Si bağlarından bir elektronun bu boşluğa yerleşmesi ile doldurulabilir. Elektronun koptuğu bölgede oluşan boşluk ise komşu atomlardan kopan elektronlar ile doldurulur. Bu süreklilik sonucunda valans bandında boşluk oluşur ve örgü içinde bağımsız olarak hareket edebilir (Şekil 2.28). Sonuç olarak katkı atomu Si kristalinden bir elektron alarak örgü içinde boşluk yaratmış olur.



Şekil 2.28 : p-tipi Si (akseptör katkılı) yarıiletkenin bağ yapısı (Simon M. Sze, 2007).

Katkı atomu elektron aldığı için akseptör, bu şekilde katkılanan yarıiletken ise p-tipi yarıiletken olarak adlandırılır. Akseptör atomları yarıiletken enerji bant diyagramında valans bandının hemen üzerine yerleşir ve Fermi enerji seviyesi akseptör atomlarının konsantrasyonu ile belirlenir. Akseptör atomlarının enerji seviyesi E_a ;

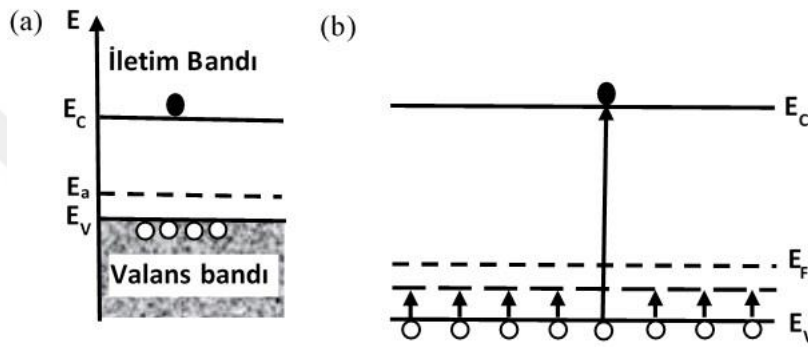
$$E_a = \left(\frac{1}{\epsilon_r}\right)^2 \left(\frac{m_h^*}{m_h}\right) E_H \quad (2.6)$$

bağıntısı ile ifade edilir. Burada ϵ_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 Şekil 2.30'da görüldüğü üzere valans bandını hemen üstüne yerleşir.



Şekil 2.29 : p- tipi yarıiletkenin (a) Termal dengedeki enerji bant diyagramı (Simon M. Sze, 2007), (b) Enerji bant diyagramında Fermi seviyesinin yeri (Soga, 2007).

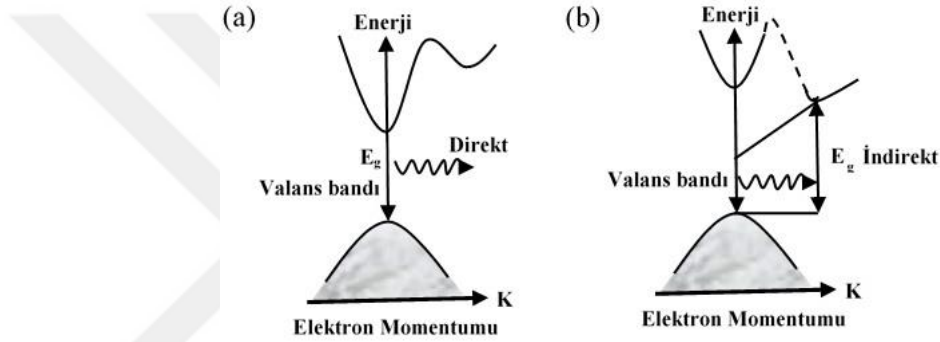
p-tipi yarıiletkende akseptör atomları valans bandından elektron koparır ve herbirinin yerinde birer boşluk oluşur. Akseptör atomu konsanstrasyonuna bağlı olarak p-tipi yarıiletkende boşluk konsantrasyonu elektron konsantrasyonundan daha büyüktür. Oluşan bu durum p-tipi yarıiletkende çoğunluk yük taşıyıcılarının boşluklar, azınlık yük taşıyıcılarının ise elektronlar olduğu anlamına gelmektedir ve elektriksel iletkenlikte boşluklar etkin rol oynar.

Yarıiletken üzerine düşen fotonun soğurulması sonucu valans bandında oluşan elektronun iletim bandına geçmesi iki şekilde gerçekleşebilir.

1. Direkt geçişler
2. İndirekt geçişler

Yarıiletkenin bant yapısında iletim bandının tabanı ile valans bandının tavanı aynı düşey doğrultuda ise direkt bant geçişli yarıiletken olarak adlandırılır (Şekil 2.30(a)). Direkt bant geçişli yarıiletkenlerde enerji-momentum uzayında dalga vektörünün değişimi sıfırdır ($\Delta \vec{k} = 0$). Elektron valans bandından iletim bandına dalga vektöründe veya momentumunda herhangi bir değişiklik olmadan geçer. Yarıiletkenin iletim

bandının tabanı ile valans bandının tavanının aynı düşey doğrultuda bulunmaması k-momentum uzayında farklı değerlerde olduğu anlamına gelmektedir. İletim bandı ile valans bandı arasındaki bu fark, enerji–momentum uzayında dalga vektörünün değişiminin sıfırdan farklı olması demektir ($\Delta \vec{k} \neq 0$) (Şekil 2.30(b)). İndirekt geçiş olarak adlandırılan bu durumda enerji korunur ancak soğurulan fotonun momentumu valans bandında oluşturduğu elektronun iletim bandına geçebilmesi için yeterli değildir. Geçişin gerçekleşebilmesi için ortamdaki bir fononun (kristaldeki örgü atomlarının titreşim kuantı) soğurulması veya ortama yayılması gerekir. Çizelge 2.2’de tüm özellikleri verilen Si kristali indirekt geçişli bir yarıiletkenlerdir ve yasak enerji aralığı 1,12 eV’tur.



Şekil 2.30 : (a) Direkt ve (b) İndirekt bant geçişli yarıiletkenlerde iletim ve valans bandı arasındaki elektron geçişinin modeli (Ohring, 1992).

Çizelge 2.2 : Silisyum yarıiletkeninin çeşitli parametreleri (Simon M. Sze, 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 $\chi(V)$	4.05
Yasak bant aralığı (eV)	1.12 (indirekt)
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 (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)	1×10^7
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

3. ORGANİK YARIİLETKENLER VE ÖZELLİKLERİ

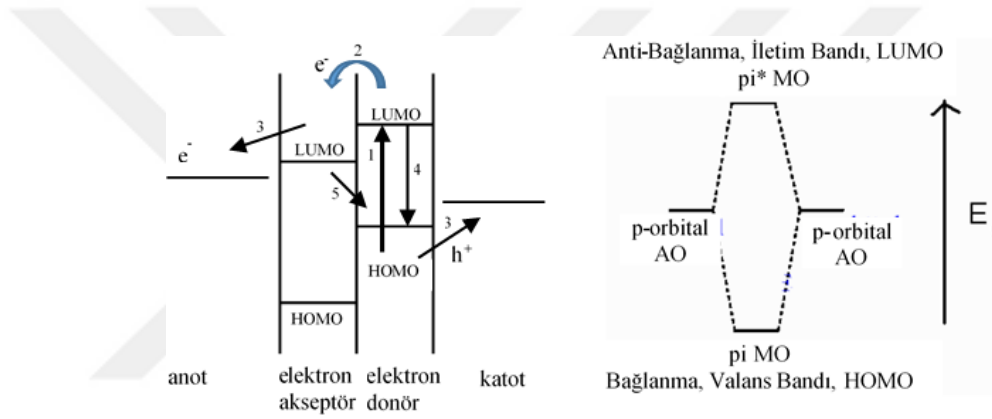
Sentetik organik malzemeler sınıfında olan polimer bileşiklerinin günlük hayattaki kullanımı her alanda yaygınlaşmıştır. Gelişen bilim ve teknoloji ile beraber polimer bileşikleri istenilen özelliklerde yeni ve farklı formları sentezlenerek çeşitli tasarımların yapılabilmesine imkân sağlamıştır. Organik yarıiletken malzemeler ise yapılan bu çalışmaların doğal sonuçlarından biridir. Elektronik cihazların temel yapıtaşı olan inorganik yarıiletkenlerin sınırlı rezerv ve yüksek maliyetleri ile karşılaştırıldığında organik yarıiletkenler alternatif malzeme olarak ön plana çıkmıştır. Elektronik cihazlarda kullanılan inorganik yarıiletkenlerin organik yarıiletkenler ile değiştirilmesiyle daha hafif ve esnek cihazların üretilmesine imkân sağlanacaktır. Elektronik cihazların boyutları ve yapısındaki bu değişiklik organik yarıiletkenleri cazip hale getirmiştir. Bu anlamda muhtemel ve en önemli uygulama alanlarından biri güneş pili uygulamalarıdır (Zafer, 2006). Organik yarıiletkenler kullanılarak üretilen güneş pilleri III. nesil güneş pilleri olarak adlandırılır ve boya duyarlı güneş pilleri, fotoelektrokimyasal güneş pilleri, polimer güneş pilleri ve farklı konsantrasyonlarda III/V–tandem yapılar içeren güneş pilleri bu grupta sınıflandırılır (Goetzberger & Hebling, 2003). IV. nesil güneş pilleri ise organik ve inorganik malzemelerin beraber kullanıldığı hibrit heteroeklemlerdir. İyi derecede fiziksel ve kimyasal kararlılığa sahip olan hibrit heteroeklemlerin yüksek taşıyıcı kapasitesi, absorpsiyon başlangıçlarının kısa dalgalılarına yerleşmesi, inorganik nanoyapıların organik nanoyapı ve nanomalzemeler ile kombinasyon sağlaması gibi büyük avantajları vardır.

Organik malzemeler, istenilen özelliklerde üretilbilme açısından neredeyse sınırsız ihtimallere sahip olduğundan kolaylıkla çeşitlendirilebilir. Organik yarıiletkenler güneş pilleri için ideal bir malzeme olmakla beraber düşük maliyetler ile düşük sıcaklıklarda üretilbilmektedir. Hazırlanan filmlerin esnek yapıda olabilmesi, büyük ölçekli uygulamalara imkân sağlaması, geniş ve esnek yapılı yüzeylere kolaylıkla uygulanabilmesi dikkat çeken özellikleridir. Ayrıca, oldukça yüksek absorpsiyon katsayısına sahip organik yarıiletkenler ile çok ince yapıda güneş pillerinin üretilbilmesi mümkündür (Goetzberger & Hebling, 2003). Tüm bu dikkat çekici

özellikleri güneş pili üretiminde organik malzemeleri cazip hale getirmiştir. Elektron alıcı ve elektron verici moleküller arasında oluşan etkin elektron transferinin gözlemlenmesi ile organik güneş pili fikri ortaya çıkmıştır. Yapılan çalışmalarda p-tipi ve n-tipi yarıiletken özellik gösteren iletken polimerler, boyalar, pigmentler, sıvı kristaller kullanılmıştır. İletken polimerler ve sıvı kristaller en çok ilgiyi çeken malzemeler olmuştur. İletken polimerler ardışık tek ve çift karbon bağları ile bağlanmış ve tekrarlanan gruplardan oluşan uzun zincirli yapılardır. Tekli karbon bağında, bağ σ - (sigma) bağı, çiftli karbon bağında ise biri σ - diğeri ise π - (pi) bağıdır. Elektronlar bu konjuge sistemde delokalize olmuş durumdadır ve bu tipteki malzemelere uygun katkılama yapılarak iletken hale getirilebilir. Katkılama ile yükseltgenme yapıldığında p-tipi polimer, indirgeme yapıldığında ise n-tipi polimer elde edilir. p-tipi organik yarıiletken elektronu alınmış ve π - orbitallerinde pozitif boşluk bırakılmış malzemelerdir. Oluşan boşluk komşu molekülden gelen π -elektronları ile doldurularak polimer malzeme ile iletkenlik sağlanmış olur (Beerman, Gilchrist, & Lewis, 2004).

İnorganik yarıiletkenlerde yasak bant aralığı 0,1–2,2 eV arasında iken organik yarıiletkenlerde yasak bant aralığı 1,5–3 eV arasında değişmektedir. Yasak bant aralığındaki bu farklılık optoelektronik cihazlarda kullanım açısından organik yarıiletkenleri ideal birer malzeme haline getirir. Kristal yapıya sahip olan inorganik yarıiletkenlerde valans bandı ile iletkenlik bandı birbirinden açık şekilde ayrılmıştır ve yasak bant aralığı bu iki bölgenin arasına yerleşmiştir. Ancak organik yarıiletkenlerde kristal yapı olmadığından sınırları belli olan bir yasak bant aralığından bahsetmek mümkün değildir. Bunun yerine moleküler etkileşimler sonucu oluşan yasak bant aralığından bahsedilebilir ve moleküler orbital enerjileri ile (HOMO ve LUMO) açıklanır. Kimyasal reaksiyonlar ile oluşan kovalent hidrokarbonların karakteristik π -orbitalleri polimerlerin yarıiletkenlik özelliklerinin kaynağıdır. Öncelikle π - bağları tüm molekül üzerinden delokalize olarak p_z orbitali kuantum mekaniksel olarak üstüste çakışır. Bu şekilde dekolakize olmuş ve iki ayrı enerji seviyesinde bulunan orbitaller elde edilir. Düşük enerjili olan π - bağlanma orbitali olarak adlandırılır ve işgal edilmiş en yüksek moleküler orbitaldir (The Highest Occupied Molecular Orbital–HOMO); yüksek enerjili olan ise karşıt bağlayıcı olan π^* - bağlanma orbitalidir ve boş kalmış en alt moleküler orbitaldir (The Lowest Unoccupied Molecular Orbital-LUMO). Organik yarıiletkenlerde HOMO seviyesi valans bandı, LUMO seviyesi ise iletkenlik bandına

karşılık gelmektedir ve yine bu iki orbital arasındaki enerji farkı yasak enerji bant aralığı olarak kabul edilir. Enerji bant aralığına eşit veya daha büyük enerjiye sahip fotonlar soğurularak π - orbitali ve π^* - orbitallerinde eksitonlar oluşturulur (Şekil 3.1). Elektrostatik etkileşimler ile birbirine bağlı olan uyarılmış elektron–boşluk çiftlerine eksiton denir ve organik yarıiletken içinde tek bir tür gibi hareket ederler. Oluşan eksitonlar heteroeklemden oluşan etkin elektrik alan yardımı ile ayrıştırılır ve elektron, soğurucu molekülün iletim bandından akseptör molekülün iletim bandına geçer. Geçişin gerçekleşebilmesi için ise akseptör molekülün iletim bandı kenarının soğurucu molekülün iletim bandından daha aşağıda olması gerekmektedir. Bu şekilde elektronlar ve boşluklar ayrı bölgelerde toplanarak geri yük transferi önlenmiş olur (Zafer, 2006).



Şekil 3.1 : Organik yarıiletken donör akseptör moleküler heteroeklemin şematik gösterimleri (Beerman et al., 2004).

Fotovoltaik uygulamalarda, vakum biriktirme ya da çözelti bazlı üretim yöntemleri ile hazırlanan küçük molekülü kristal, polikristal ve amorf ince filmleri, konjuge polimerler ve oligomerlerin çözelti ile hazırlanmış ince filmleri kullanılmaktadır. Kullanılan bu organik yarıiletkenlerin inorganik yarıiletkenlerden temel farkları şu şekilde sıralanabilir;

- İnorganik yarıiletkenlerde yük taşıyıcılarının birbirinden ayrılması için birkaç meV enerji yeterli iken organik yarıiletkenlerde bu değer 100 meV'a kadar çıkmaktadır. Işık etkisi ile oluşan eksitonlar birbirine sıkıca bağlıdır ve kendiliğinden ayrılarak yük çifti oluşturamaz. Bu durum organik yarıiletkenlerde yük taşıyıcılarının oluşumunun sadece fotonların soğurulmasından kaynaklı olmadığı anlamına gelmektedir.

- Yük taşıyıcılarının bantlar arası geçişleri yerine lokalize olmuş durumlar arası geçişleri söz konusudur ve mobiliteleri düşüktür.
- Güneş spektrumu ile karşılaştırıldığında optik absorpsiyonun spektral aralığı nispeten daha dardır.
- 100 nm'den ince olan filmlerde absorpsiyon yoğunluğunun artması anlamına da gelen yüksek absorpsiyon katsayıları ($\sim 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$) gözlenmektedir.
- Organik malzemelerin birçoğu su ve oksijen varlığında bozunmaya karşı duyarlıdır.
- Tek boyutlu yarıiletkenler olarak optik ve elektronik özellikleri yüksek derecede anizotropik olabilir. Aygıt tasarımı açısından bu durum oldukça avantajlıdır.

Organik yarıiletkenlerde moleküller arası van der Waals kuvvetleri inorganik kristallere ve molekül içi bağlara göre daha zayıftır. Bu durumun sonucu olarak ise tüm elektronik seviyeler molekülün içinde yer alır ve bant yapısı oluşturmaz. $\pi-\pi^*$ geçişlerinde oluşan optik eksitonlar görünür bölgede foton salınımına sebep olur. Çoğu konjuge katıda spektrumun mavi ve yeşil bölgelerinde absorpsiyon gerçekleşir; kırmızı veya kızılötesi bölgelerde absorpsiyonun gerçekleşmesi daha zordur. Bununla beraber, absorpsiyon bant genişliği konjugasyonun derecesine bağlıdır ve yüksek derecede konjuge olmuş boya molekülleri ile daha geniş spektral hassasiyet elde edilebilir.

Organik fotovoltaiik malzemelere bazı sınırlamalar getiren özellikleri ise şu şekilde sıralayabiliriz;

- Işık ile uyarılmış eksitonların birbirinden ayrılabilmesi için elektrik alan gibi güçlü itici bir kuvvete ihtiyaç vardır,
- Yük taşıyıcılarının düşük mobilitesi cihazın verimli kalınlığını sınırlandırmaktadır,
- Güneş spektrumunun sınırlı absorpsiyonu fotoakımı sınırlar,
- Çok ince cihazlarda interferans etkisi önem kazanır ve dikkate alınması gerekmektedir,
- Orbitaller arası atlamalardan dolayı fotoakım ısıya duyarlı hale gelmektedir (Nelson, 2002).

3.1 Ftalosiyaninlerin Yapısal Özellikleri

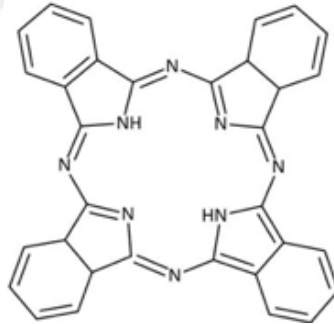
“Phthalocyanine” kelimesi Yunanca “naphtha (kaya yağı)” ve “cyanine (koyu mavi)” kelimelerinden türetilmiştir ve ilk olarak 1933 yılında Imperial Bilim ve Teknoloji Koleji’nde çalışan Profesör Reginald P. Linstead tarafından metalsiz ve metalli ftalosiyaninler ve bunların türevlerinden oluşan organik bileşikler sınıfını adlandırmak için kullanılmıştır. Metalsiz ftalosiyaninler merkezinde iki hidrojen atomu barındırır. Bu iki hidrojen atomunun periyodik tablodaki birçok metal ile yerdeğiştirmesi sonucunda ise metal ftalosiyaninler oluşur. Çalışmalar sonucunda yaklaşık 70 adet birbirinden farklı metal ftalosiyanin tanımlanmıştır.

Ftalosiyanin rastlantı sonucu keşfedilmiş bir malzemedir. İlk defa 1907’de Londra’da bulunan South Metropolitan Gas Company’de çalışan Braun ve Tcherniac tarafından yüksek sıcaklıkta ftalimid ve asetik anhidritten 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 siyanür (CuCN) ile benzen nitrilleri elde etmeye çalışırken %23 verimle mavi renkli bir ürün elde etmişlerdir. Kararlı kompleks yapıdaki ürün, daha sonradan da açıklandığına göre bakır(II) ftalosiyanindi. 1928 yılında, Scottish Dyes LTD. şirketinin Grangemouth tesislerinde ftalikanhidrit ve amonyaktan ftalimid üretimi sırasında reaksiyon ortamında mavi–yeşil renkte safsızlık görülmüştür. İncelemeler sonucunda, oluşan bu safsızlığın reaktörün cam astarındaki çatlaktan sızan ftalimidin dış demir gövde ile yaptığı bir ürün olduğu anlaşılmıştır. Demir ftalosiyanin (FePc) olarak adlandırılan bu madde çok kararlı ve çözünmeyen pigment özelliğı taşımaktadır. 1935 yılında özellikle mavi pigment olarak tanıtılan bakır ftalosiyanin çok miktarda üretilerek piyasaya sürülmüştür. İlk defa üretilen ve patenti alınan ftalosiyanin boyası ise polisülfonattır (Brisitih patent 322,169). Sonraki yıllarda çok sayıda ve çeşite ftalosiyanin boyaları üretilmiştir.

Ftalosiyanin molekülünün ilk sentezinden yaklaşık 20 yıl sonra 1929’da Imperial Chemical Industries tarafından desteklenen Profesör Linstead ve arkadaşları ftalosiyaninin molekül yapısını araştırmaya başladılar ve 1933–1934 yıllarında araştırmanın sonuçlarını yayınlamışlardır. Ardından 1933–1940 yılları arasında Robertson ve arkadaşları metalli ftalosiyanin bileşiklerin (nikel, bakır, platin) X-ışını kırınım analizler ile ilgili çalışmaları yayınlamışlardır (Robertson, 1935; 1936; Robertson ve Woodward, 1937; British Patent 322,169). 1930–1950 yılları arasında

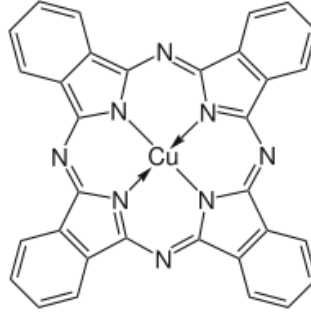
ftalosiyaninlerin X-ışınları, absorpsiyon spektrumları ile polimorfizm, yükseltgenme ve indirgenme, manyetik, katalizör, sıvı kristal, fotoiletkenlik, fiziksel, fotokimyasal, dielektrik ve yarıiletken özellikleri ile ilgili çalışmalar yapılmıştır (Thomas, 1990).

Ftalosiyanin birçok metal iyonu alabilecek büyüklükte, karmaşık oluşumuna doğrudan katılabilen pirol halkalarındaki dört azot atomu ile iki imino hidrojen atomu içeren iminoizoidindolin ünitesinden oluşan simetrik bir makrohalkadır (Şekil 3.2). Bu yapı X-ışını kırınım analizi tekniği ile de doğrulanmıştır. Ftalosiyanin molekülünün merkezindeki metal atomunun çevresindeki düzenli yapı kovalent koordinasyon ile benzen ve nitrojen halkalarındaki yüksek derecedeki aromatiklik molekülün kararlılığını açıklayabilir. Molekülün bir bütün olarak geometrisini ve elektron yapısını belirleyen bu merkezin yapısı, metal komplekslerin oluşumu sırasında kinetik parametreleri belirleyen önemli bir etmendir. Molekülün elektronik yapısı N-H bağlarının kararlılığını ve solvent molekülü bağlama yatkınlığını belirler. Ftalosiyaninler asit, baz, nem, sıcaklık, ışık ve çözücülerin önemli bir kısmına karşı kararlı yapı gösterir ve bozunmaya uğramazlar. Ayrıca, ftalosiyaninler organik çözücülerde çok iyi çözünürken, su içinde çözünmez (Thomas, 1990).



Şekil 3.2 : Ftalosiyanin molekülünün genel yapısı.

Ftalosiyaninler için genel olarak “Pc” kısaltması kullanılır. Metalli ftalosiyaninler için metalin periyodik tablodaki standart kısaltması eklenerek yazılır. Metalli ftalosiyaninde bulunan katyon kısmı ftalosiyaninden önce yazılarak kısaltma yapılır (CuPc gibi, Şekil 3.3). Metalsiz ftalosiyaninler “serbest baz ftalosiyanin” (Pc), “dihidrojen ftalosiyanin” (H₂Pc) ya da sadece “ftalosiyanin” (Pc) olarak adlandırılır.



Şekil 3.3 : Bakır ftalosiyanin molekülünün yapısı.

3.1.1 Ftalosiyaninlerin genel yapısı

Ftalosiyaninler termal ve kimyasal olarak kararlı yapıdadır. Hava ortamında 400–500°C'ye kadar; vakum ortamında ise metal komplekslerin büyük bir kısmı 900°C'den önce bozunmaya uğramazlar. Kuvvetli asit ve bazlara karşı dayanıklıdırlar. Bozunmadan süblimleşir ve kolay kristtalenabilmeleri sayesinde çok saf ürünler elde edilebilir. Morotesi (UV) spektrumunda, 400–700 nm aralığında şiddetli absorpsiyona neden olur. Metal ftalosiyaninlerde, metal iyonunun fizikokimyasal özelliklere önemli etkisi vardır. Makrosiklik yapının okside–redüksiyon veya fotokimyasal uyarılmış haldeki özellikleri metalin özelliklerine oldukça bağlıdır.

3.1.2 Ftalosiyaninlerin fiziksel özellikleri

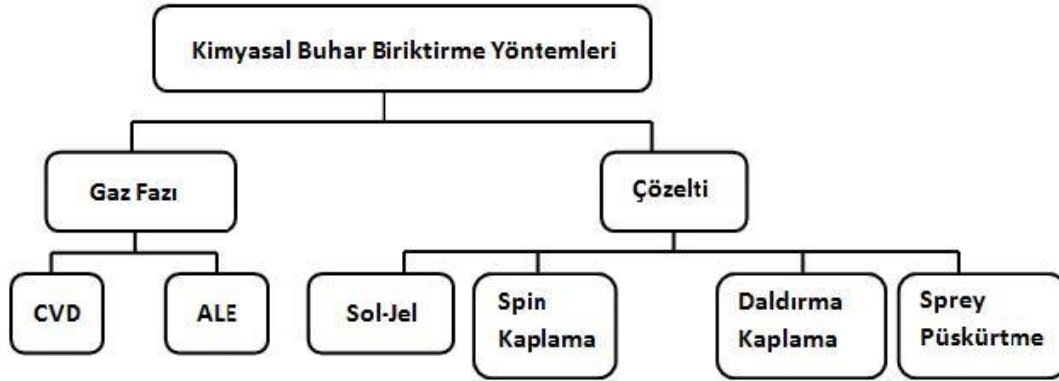
Kararlı yapıdaki ftalosiyanin bileşikleri moleküler fiziğin önemli bir inceleme alanıdır ve birçok deneyde kullanılmıştır. Linstead ve arkadaşları metalsiz ve birçok metalli ftalosiyaninlerin vakum ortamında süblimleştirme ile yüksek saflıkta tek kristaller oluşturarak elde edilebileceğini göstermiştir. Robertson ve arkadaşları molekül yapılarını ve kristal yapılarını belirleme yönünde çalışmış ve metalsiz ftalosiyanin X-ışını analizi yapılan ilk organik yapı olmuştur. Sonuçta elde edilen yapıların Linstead tarafından önerilenler ile uyduğu ve aromatik karakteri yansıtan ftalosiyaninin π -elektron sisteminin elektronik yerdeğişirmesini göstermektedir.

1967 yılında elektrofotografi uygulaması ile metalsiz ftalosiyaninlerin χ -fazı, 1977 yılında yılında ρ -fazı, 1980'lerin sonunda ise η - ve τ -fazlarının metalsiz ve metalli ftalosiyaninler için elektrografik uygulamalarda fotoiletken tabakalarda fotoreseptör olarak kullanıldığı bildirilmiştir. Böylece α -, β -, γ -, δ -, π -, η -, ρ - ve ε -kristal fazlarının bulunması ile birlikte bakır ftalosiyanin ve diğer ftalosiyaninlerin polimorfizm özellikleri ön plana çıkmıştır.

1930'dan 1960'lara kadar ftalosiyanimler çeşitli malzemeler için renklendirici olarak kullanılmıştır (Thomas, 1990). Ftalosiyanimlerin kullanım alanları gösterdikleri özelliklerin çeşitliliği ile paralel olarak artmaktadır. Metalli ftalosiyanimler non-lineer optik, Langmiur-Blodgett (LB) filmlerinde ve elektrokimyasal cihazların yapımında kullanılmaktadır. Metalli ftalosiyanimlerin çok iyi elektriksel özellikler, moleküler ve kristal yapılarının kolaylıkla değiştirilebilmesi, kaliteli yapıda ince film oluşturabilme gibi özelliklerinden dolayı geniş araştırma ve uygulama alanları vardır.

3.1.3 Ftalosiyanimin ince filmlerin büyütme yöntemleri

İnce film üretim yöntemleri, fiziksel buhar biriktirme (FBB) ve kimyasal buhar biriktirme (KBB) olarak iki ana gruba ayrılır. Fiziksel buhar biriktirme yöntemi yüksek vakum altında farklı ısıtma yöntemleri (rezistans, lazer, elektron bombardımanı vs.) ile katı haldeki malzemenin buharlaştırılarak yüksek enerjili plazma elde edilmesi ve kontrollü şekilde altlık yüzeyine biriktirilerek ince film oluşturması prensibine dayanır. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi ise gaz fazında biriktirme ve çözelti tekniklerini içerir. Başlıca, kimyasal buhar biriktirme teknikleri olarak atomik tabaka epitaksisi (ALE), sol-jel, spin ve daldırma ile ince film büyütme yöntemleri sayılabilir.



Şekil 3.4 : Kimyasal buhar biriktirme yöntemleri (Perednis & Gauckler, 2005).

3.2 Kimyasal Sprey Püskürtme Yöntemi

Kimyasal sprej püskürtme yöntemi, malzemenin çözelti şeklinde hazırlanması ve ısıtılmış altlık yüzeyine püskürtülerek ince filmin büyütülmesi ilkelerine dayanan kimyasal çöktürme tekniğidir.

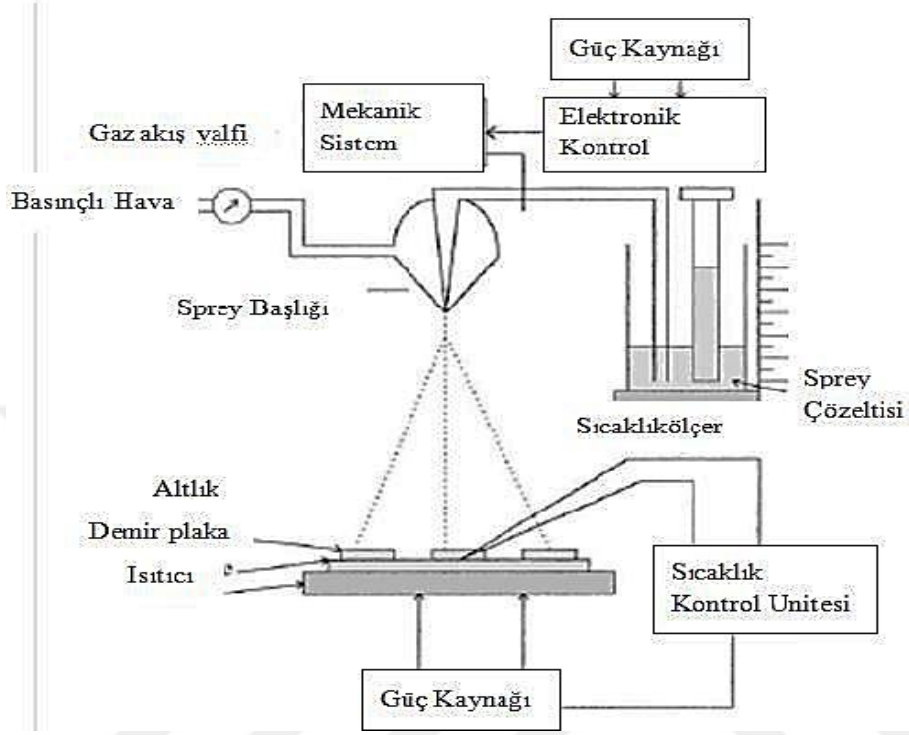
Kimyasal sprej püskürtme yöntemi yoğun yapıda ince filmler, gözenekli ince filmler ve toz üretimi için geliştirilmiştir. Katmanlı yapıdaki filmler kolayca hazırlanabilir.

Diğer ince film büyütme yöntemlerinin aksine oldukça basit ve nispeten düşük maliyetlidir. Üretilen ince filmin istenilen özellikte kolayca hazırlanması mümkündür (Perednis & Gauckler, 2005). Büyük ölçekli uygulamalarda kimyasal sprej püskürtme tekniği sadelik, kolay uygulanabilirlik ve verimliliğiyle soy metal, metal oksit, kalgojenit ve süperiletken bileşik ince filmleri hazırlamada dikkat çekmektedir. Güneş pili uygulamalarında, anti-reflekte kaplamalarda, optoelektronik uygulamalarda kullanılmaktadır. Sprej püskürtme yönteminin kolay uygulanabilirliğine bağlı olarak avantajlarını şu şekilde sıralayabiliriz;

- Çözeltisi hazırlanabilen tüm malzemelerin kolaylıkla ince filmlerinin büyütülebilir,
- Benzer buhar biriktirme yöntemlerine göre yüksek kalitede hedef ve altlık ihtiyacı yoktur ve hiçbir üretim basamağında yüksek vakum gerektirmez. Bu durum büyük ölçekli endüstriyel üretimler açısından oldukça avantajlıdır,
- Ortalama değerde üretim sıcaklıklarında (100°C–50°C) ince filmler üretilebilir,
- İnce filmin birikim oranı ve kalınlığı sprej çözeltisinin parametreleri değiştirilerek kolaylıkla kontrol edilebilir,
- Yüksek güç gerektiren metodların aksine bölgesel olarak gerçekleşen fazla ısınmalar görülmez. Altlık malzemesi, boyu ya da yüzey profili açısından hiçbir sınırlaması yoktur,
- Sprej çözeltisinin film büyümesi esnasında değiştirilmesi ile katmanlı filmler elde edilebilir ve kompozisyon gradyanları film kalınlığı boyunca kontrol edilebilir.

Kimyasal sprej püskürtme yöntemi ile üretilen ince filmlerin özellikleri kullanılan parametrelere göre değişkenlik gösterir. Etkin parametreler arasında başlıca çözelti miktarı ve molaritesi, çözeltideki anyon–katyon oranı, sprej miktarı, püskürtme frekansı, hızı ve süresi, altlık malzemenin sıcaklığı, cinsi, taşıyıcı gaz ve işlemin yapıldığı ortamın atmosferi (sıcaklık, nem vb.), droplet büyüklüğü, akış hızı, film büyütülmesinin ardından yapılan soğutma işleminin oranı sayılabilir. Hazırlanan ince filmin kalınlığı ise doğrudan püskürtme başlığı ile altlık malzeme arasındaki mesafe, altlık malzemenin sıcaklığı, çözelti konsantrasyonu ve sprej miktarına bağlıdır. Film oluşumu ise droplet boyutu ve momentumunu belirleyen dropletin yüzeye ulaşması,

yüzeyle reaksiyonu ve çözücünün buharlaşması süreçlerine bağlıdır. Dropletin yüzeye ulaşmasının ardından çözücünün tamamen buharlaşarak yüzeyden ayrılması ise biriktirme süreci için en ideal durumdur (Patil, 1999).



Şekil 3.5 : Kimyasal spray püskürtme tekniğinin şematik gösterimi (Patil, 1999).

4. GÜNEŞ PİLLERİ

Güneş pilleri güneş enerjisinden en verimli şekilde yararlanma yöntemlerinden biridir. Güneş ışığını doğrudan elektrik enerjisine çeviren güneş pilleri son yıllarda en çok çalışılan araştırma alanlarından biridir.

Güneş pilleri fotovoltaik cihazlar olarak adlandırılan, ışığı gerilime dönüştüren düzeneklerdir. Yarıiletken malzeme üzerine düşen ışığın elektrik enerjisine dönüştürülmesine fotovoltaik olay denir. Işığın yarıiletken tarafından soğurulması ile elektron-boşluk çiftleri oluşur ve elektrik alan yardımı ile ayrıştırılarak elektrik akımının oluşmasına sebep olurlar.

Fotovoltaik olay, 1839 yılında Henry Becquerel'in deney sırasında elektrolit içindeki elektrotun üzerine düşen ışığın akım oluşturduğunu gözlemlemesi ile bulunmuştur. 1873 yılında Smith Selenyum'un (Se) fotoiletkenlik özelliği göstermiştir ve bilinen ilk fotovoltaik düzenek olarak tarihe geçmiştir. 1873 yılında ise Adams ve Day katı maddelerin de fotovoltaik etkiye sahip olabileceklerini gözlemlemişlerdir. İlk güneş pili Schottky, Lange ve Grondahl tarafından bakır oksit (CuO_2) ve selenyum (Se) kullanılarak üretilmiştir. İlk modern güneş pili ise 1954 yılından Bell Laboratuvarları'nda D.M. Chapin, L. Pearson ve C.S. Fuller tarafından Si tek kristalinden p-n eklem oluşturarak yapılmış ve %6'lık verim elde edilmiştir. Bell Laboratuvarları'nda yapılan çalışmalarda birçok yarıiletkende fotovoltaik özellik gözlenmiş; silisyumun ışığa karşı olan hassasiyetinin katkılar ile arttırılabileceği keşfedilmiştir. Aynı yıllarda ABD Hava Kuvvetleri Havacılık Araştırma Laboratuvarlarında yapılan çalışmalarda üretilen metal-kadmiyum sülfür eklemi ile üretilen güneş pilinden %6'lık verim elde edilmiştir. O yıllarda güneş pili yapımında CuS/CdS ve GaAs kullanılmıştır. 1956 yılında GaAs güneş pillerinden %4'lük verim elde edilirken yeni teknolojiler ile birlikte %24'lük verim; Si tek kristalinden ise %19'lük verim elde edilmiştir (Küpeli, 2005; Reddy, 2004).

Güneş pili uygulamalarındaki maliyetin çok yüksek olması sebebiyle ilk çalışmalar uzay araçlarında kullanılacak güç sistemleri için yapılmıştır. Güneş pillerinin

yeryüzünde de güç kaynağı olarak kullanılmasına yönelik çalışmalar 1954 yılında başlamış olmasına rağmen 1970'li yılların başlarına kadar sınırlı kalmıştır. 1973 yılında ortaya çıkan ve “1. Petrol bunalım” ını izleyen yıllarda konvansiyonel enerji kaynaklarından alternatif enerji kaynaklarına yönelim hızlanmıştır. Amerika, Avrupa ve Japonya’da alternatif enerji kaynakları arasında önemli yeri olan güneş enerjisi ile ilgili, temel amacı daha ekonomik ve yüksek verimde güneş pillerinin planlanması ve üretilmesi olan kapsamlı araştırma ve geliştirme projeleri başlatılmıştır. Kendini ispatlanmış olan silisyum kristaline dayalı güneş pillerinin verimliliği arttırılmaya çalışılırken, alternatif olması amacı ile daha az yarıiletken malzemeye gerek duyulan ve daha ucuza enerji üretebilecek ince film güneş pilleri üzerinde çalışılmaya başlanmıştır. Güneş pillerinde; Si tek kristalinin büyütülmesi ve safsızlık yerleştirilmesi gibi üretim maliyetlerinin yanında, dilimleme sırasındaki madde kaybı ve tek kristal kalınlığının çok az bir kısmının kullanılması da ek maliyet getirmektedir. Bu sınırlamaların ortadan kaldırılması amacıyla başlatılan çalışmalarda amorf Si’nin sınırlamaları karşılayabileceği belirlenmiştir. Güneş pilinde 1µm kalınlığında Si tabakasına ihtiyaç duyulması ve güneş spektrumunun tamamından yararlanacak şekilde katmanlı pillerin yapılmasına olanak sağlaması açısından amorf silisyum önem kazanmıştır. Böylece 1956 yılında başlayan çalışmalarda watt başına maliyet 350 dolar iken, 1966’da 100 dolara, 1977’de 15 dolara ve 1983 yılına gelindiğinde ise 2 dolara kadar düşürülmüştür.

Güneş pili üretiminde kullanılacak ideal malzemenin gerektirdiği özellikler;

- 1,1–12,3 eV arasında bant aralığına sahip olması,
- Direk geçişli bant yapısına sahip olması,
- Kolaylıkla ve ekonomik olarak üretilebilmesi
- Zehirsiz maddeler içermesi,
- Fotovoltaik dönüşüm veriminin yüksek olması,
- Malzemenin yapısal ve elektriksel özelliklerinin geliştirilebilir olması,
- Heteroeklem seçiminde en uygun kombinasyonun kullanılması,
- Yüksek absorpsiyon katsayısına sahip olması,
- Uzun süreli dayanıklılık göstermesi,

şeklinde sıralanabilir (Küpelı, 2005).

Fotovoltaik sistemlerin araştırılması ve geliştirilmesi, maliyetlerin düşürölerek yaygınlaştırılması uzun yıllar boyunca üniversitelerin yüklendiğı bir alan olarak kalmıştır. Ancak son 25 yıllık süreçte dünya genelinde çevre konusunda duyarlılığın artması ile temiz enerji kaynaklarına yönelim artmış, kamuoyunun baskısı ile birlikte çok uluslu şirketler fosil yakıta dayalı olmayan, yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları konusunda çalışmalar yapmaya başlamışlardır. Bu gelişme ile beraber fotovoltaikler konusundaki teknolojik gelişmeler ve güç sistemlerine artan talep ile üretim kapasitesi artmış ve maliyetler hızla düşmüştür. Alışlagelmiş elektrik enerjisi üretim yöntemleri ile karşılaştırıldığında çok pahalı olarak nitelendirilen fotovoltaik sistemler artık güç üretimine katkı sağlayacak sistemler olarak değerlendirilmektedir. Özellikle üretim sırasında hesaba katılmayan ve görünmeyen maliyet olarak değerlendirilebilecek “sosyal maliyet” göz önüne alındığında, fotovoltaik sistemler fosil yakıta dayalı sistemlere göre daha ekonomik olarak değerlendirilebilir (Engin, 1995).

Güneş pilleri, son onbeş yılda en hızlı büyüyen endüstriyel ürünlerden biri olmuştur. Artan hacim ve düşen fiyatlar, şebekenin olmadığı bölgelerde güneş pillerini daha tercih edilebilir kılmıştır. Özellikle 90’lı yılların ortalarına kadar güneş pillerinin esas pazarı gelişmemiş ölkelerdeki altyapı destek programları olmuştur. 90’lı yılların ortalarında itibaren gelişmiş ölkelerde bu alanda teşvik programlarının uygulanması, bu değişimin temel nedenlerinden biridir. Federal Alman Yenilenebilir Enerji Yasası ile Alman pazarı en hızlı büyüyen pazarlara örnek gösterilebilir. Devlet desteğı ile büyüyen üretim hacimleri endüstriyel üretim boyutunda maliyetleri düşürmüş ve özellikle mimari kent uygulamalarında çok fazla yer almaya başlamıştır.

Güneş pili modülleri uygulamaya bağılı olarak akümülatör, invertörler, akü şarj aygıtları ve çeşitli elektronik destek devreleri ile birlikte kullanılarak bir fotovoltaik sistem oluştururlar. Bu sistemler özellikle yerleşim yerlerinden uzak, elektrik şebekesi olmayan bölgelerde, jeneratöre yakıt taşımanın zor ve maliyetli olduğu durumlarda kullanılır. Bunun dışında dizel jeneratörler ya da farklı güç sistemleri ile birlikte karma kullanım da mümkündür. Uzun ömür (20–30 yıl), çevre kirliliğı yaratmama, hareketli kısımlar içermediğınden aşınmama özellikleri güneş pillerinin güçlü yanları olarak sayılabilirken; düşük güçte olması, yalnız gündüzleri çalışabilmesi ve ekonomik olmaması zayıf tarafları olarak nitelendirilebilir.

Güneş pilinin çalışma ilkesi fotovoltaiik dönüşümdür. Fotovoltaiik dönüşümde güneş ışığını soğuracak olan malzeme yasak enerji aralığı güneş spektrumu ile uyumlu olan ve elektrik yüklerinin birbirinden ayrılabilmesine izin verebilecek özellikte bir yarıiletken olmalıdır (Engin, 1995). Fotovoltaiik olay, yük taşıyıcılarının oluşturulması ve birbirinden ayrılması olayıdır. Basitçe, herhangi bir yarıiletkende n-tipi ve p-tipi bölgeler oluşturarak güneş pili üretilebilir. Yarıiletkende oluşan p–n eklem bölgesinde doğal olarak oluşan elektrik alan, yapısal elektrik alan olarak adlandırılır. Eklem bölgesinde sağlanan fotovoltaiik dönüşüm ile oluşan elektron–boşluk çiftleri bölgedeki elektrik alan yardımıyla birbirinden ayrılır (Engin, 1995; Küpeli, 2005).

4.1 p–n homoecklem güneş pilleri

Homoecklem güneş pilinde p–n eklemının her iki tarafında aynı kristal yapıllı yarıiletken vardır. Katkılama yöntemlerine göre sığ homoecklemli güneş pilleri, yüksek alçak yayınlayıcı (high-low emitter) güneş pilleri, ön yüzey alanlı güneş pilleri ve düşey homoecklemli güneş pilleri olmak üzere dört ayrı p–n eklem yapısı vardır (Engin, 1995). Tekkristal veya polikristal olarak aynı cins yarıiletken kullanılarak üretilebilirler. Polikristalden yapılan homoecklem güneş pilleri tek kristalden yapılanlara göre sıcaklığa karşı daha dayanıklı, verimleri yüksek ve daha uzun ömürlüdürler ancak polikristallerin üretilmesi zor ve maliyetlidir. İdeal verimlilikleri yaklaşık olarak %28 civarındadır. Homoecklem güneş pillerinin yapımında silisyum (Si) ve galyum arsenik (GaAs).en yaygın olarak kullanılan malzemelerdir. Güneş pili üretiminde daha çok silisyum yarıiletkeni tercih edilir. Silisyum kullanılarak elde edilen p–n eklemının açık devre gerilimi daha büyüktür. Silisyumun spektral cevabı germanyum gibi kızılötesi bölgeye uzanamaz ancak ışık kaynağı olarak güneş kullanıldığında zaman bu durum bir sorun teşkil etmez. Güneş ışığında en yüksek enerjili ışınım, görünür bölgede yeşil ışınımır ve bu her iki malzeme için de uygundur. Akkor ışık kullanıldığında germanyumun uçları arasındaki gerilim küçük olmasına rağmen, çıkış gücü silisyuma göre daha büyüktür. Germanyumun yasak bant aralığı silisyuma göre daha küçük olduğundan, daha küçük enerjilerde fotoakım elde edilebilmesine olanak sağlar (Küpeli, 2005; Oral, 1979).

4.2 p–n heteroeklem güneş pilleri

p–n homoeklemlı güneş pillerine göre daha kolay ve ucuza üretilebilmesi, birim ağırlık başına daha yüksek güç sağlanması, sıcaklığa ve radyasyona karşı daha dayanıklılık göstermesi açısından heteroeklem güneş pilleri üretilmiştir. Bu üstün özelliklerine karşı verimleri homoeklem güneş pillerine göre daha düşüktür.

Heteroeklem güneş pilinde p–n eklemin her iki tarafındaki yarıiletken farklıdır. Eklemin iki tarafında kullanılan yarıiletkenlerin 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 birbirinden farklıdır.

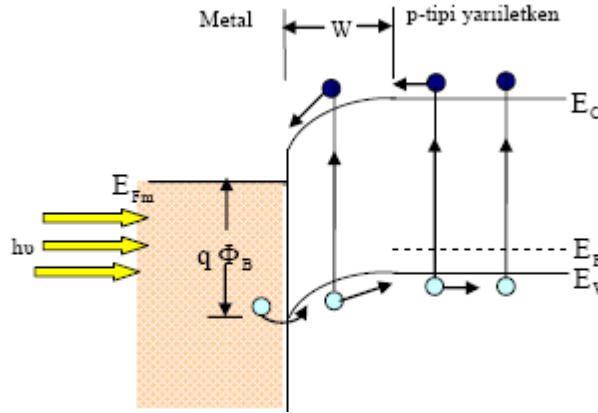
Yarıiletkenler birleştirildiğinde termal dengeye gelerek Fermi düzeylerini eşitleyler. Fakat sistemde iş fonksiyonlarının farkına eşit olan bir elektrostatik potansiyel enerji farkından dolayı bir potansiyel engeli oluşur. Aynı zamanda eklemin iletim bandı kenarında yarıiletkenlerin elektron ilgileri farkına eşit olan ve valans bandı kenarında ise farkına bağlı olan süreksizlikler oluşur. Fotovoltaik olay için istenmeyen durumlar olan bu süreksizlikler uygun elektron ilgisi olan yarıiletkenlerin seçime ve uygun katkılama yapılarak ortadan kaldırılabilir.

Heteroeklem güneş pilinde eklemin iki tarafını tamamen aynı kristal yapıda yapmak imkânsızdır. Bu uyumsuzluk yasak enerji aralığında izinli enerji durumlarının ortaya çıkmasına ve geçiş bölgelerinde birleşme merkezlerinin oluşmasına sebep olur. Oluşan bu tuzak seviyeleri aynı zamanda tünelleme olayının olmasını sağlar. Her iki durum da güneş pilinin işleyişini olumsuz yönde etkiler. Heteroeklemde kullanılan yarıiletkenlerin örgü sabitlerinin birbirine yakın olması istenir. Soğurucu olarak kullanılacak malzemenin 1,7 eV aralığı içinde, direkt yasak bant aralığına sahip olması istenir. Soğurucu, 2,5 eV'luk yasak bant aralığına sahip pencere katmanı içinden aydınlatılmalıdır. Pencere malzemesi fazlaca katkılanmış, soğurucu malzeme ise orta derecede katkılanmış ve karşıt tipte seçilmiş olmalıdır (Küpeli, 2005).

4.3 Schottky Eklem Güneş Pilleri

Yarıiletken üzerine 100 Å'dan daha ince metal film kaplayarak Schottky eklem güneş pilleri üretilebilir. Şekil 4.1'de p-tipi yarıiletken ile hazırlanan güneş pili için enerji bant diyagramı verilmiştir. Metal yüzeyine ışık düştüğünde $h\nu > q\Phi_B$ enerjisine sahip

olan fotonlar metal içindeki boşlukları uyarıp, metal ile yarıiletken arasındaki Schottky bariyerini aşarak yarıiletken içine geçmesini sağlar.



Şekil 4.1 : Schottky eklem güneş pilinin enerji-bant diyagramı (Tyagi, 1991).

Yarıiletken üzerinde çok ince bir metal film vardır ve ışık yarıiletken içerisinde geniş bir bölgeye kadar girebilir. $h\nu > E_g$ enerjisine sahip olan fotonlar arınma bölgesinden ve yarıiletkenin içinden elektron-boşluk çiftleri oluşturur. Boşluklar arka kontağa doğru hareket ederken elektronlar ise eklemden toplanır. Sonuç olarak diyotun tam tersi yönde fotoakım oluşur. Metalden yarıiletkene geçen boşlukların termiyonik emisyonu sonucu oluşan diyotun karanlık akımı fotoakıma karşıdır.

Schottky bariyer diyotta oluşan karanlık akım p-n eklemden oluşan akımdan yaklaşık birkaç kat fazladır. Bu sebeple Schottky güneş pilinde açık devre gerilimi (V_{oc}) p-n eklem güneş piline göre daha küçüktür. Tek tip altlığa gereksinim duyulması, açık devre geriliminin metalin iş fonksiyonuna bağlılığı nedeniyle daha büyük iş fonksiyonuna bağlı metaller kullanılarak açık devre geriliminin artırılabilmesi, diyot idealite faktörlerinin bire yakın olması ve düşük sıcaklıklarda işlem yapılabilmesi bakımından Schottky güneş pilleri önemlidir. Bu pillerin verimleri p-n eklem güneş pillerine göre düşük olsa da en büyük avantajı üretim aşamasında yüksek sıcaklıklar gerektirmediğinden üretim maliyetlerinin düşük olmasıdır (Beyhan Tatar, 2007).

4.4 İnce Film Güneş Pilleri

Kristal silisyum güneş pilleri için genellikle birinci nesil güneş pili ifadesi kullanılır. Amorf silisyum (a-Si), kadmiyum tellür (CdTe), bakır indiyum galyum diselenid (CIGS) ve ince film kristal silisyum ise ikinci nesil güneş pilleri olarak sınıflandırılır.

İnce film güneş pillerinin getirdiği en büyük avantaj çok daha düşük üretim maliyetlerine sahip olmasıdır. Üretim maliyetinin düşmesini sağlayan faktörler olarak;

- Kullanılan silisyum miktarının yaklaşık olarak bin kat azalması,
- Elde edilen hücreler arası bağlantılar yerine tümleşik devre teknolojisi ile otomatik olarak yapılan ara bağlantılar,
- Silisyum kristalleri ergitme için kullanılan yüksek enerji tüketimine ihtiyaç duyulmaması sayılabilir.

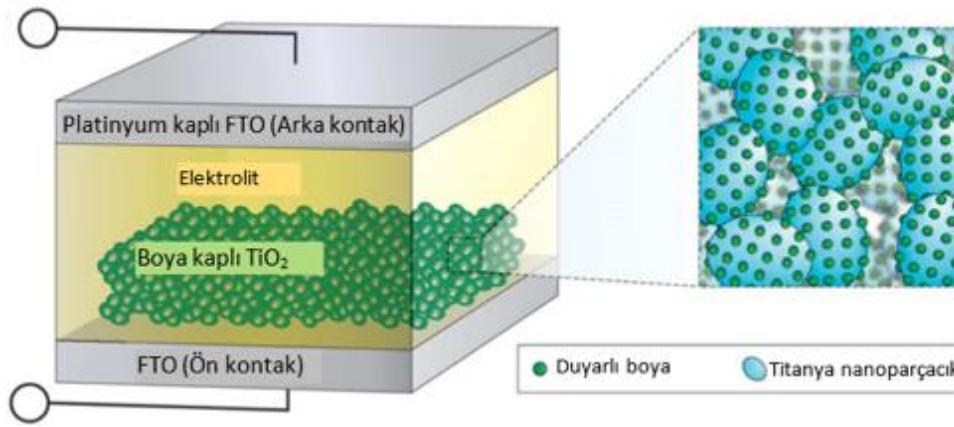
Kristal silisyum güneş pili panelleri 100 cm² alana sahip bağımsız güneş gözelerinden oluşurken, ince film güneş pilleri ise çok daha geniş alanlarda üretilebilmektedir. Ayrıca malzeme ve enerji gereksinimi monokristal ve polikristal teknolojilerine göre çok daha düşük olduğu için seri üretime uygundur Böylece geniş ölçekli üretimlerde maliyetler ciddi oranda düşürülmüştür. İnce film güneş pilleri cam, paslanmaz çelik veya plastik düz yüzey üzerine oluşturulan 1 µm kalınlığında silisyum hidrojen alaşımıdır. Direkt bant aralıklı yarıiletken malzemelerde olduğu gibi ince film yarıiletken malzemeler kitlesel silisyuma göre çok daha yüksek absorpsiyon katsayısına sahiptirler. İnce film güneş pilleri ile kristal silisyum güneş pilleri arasında yaklaşık olarak 100–1000 kat arası kalınlık farkı vardır. İnce film güneş pillerinin kullanılması ile pahalı inorganik yarıiletken ihtiyacı çok büyük oranda azaltılmıştır (J Halme, 2002).

4.5 Organik İnce Film Güneş Pilleri

Düşük maliyet ve yüksek verim için yapılan çalışmalar, güneş pili endüstrisini üçüncü nesil güneş pillerine taşımıştır. Üçüncü nesil güneş pillerinde, inorganik malzemeler yerlerini organik malzemelere bırakmaya başlamıştır. Organik yarıiletken özellik gösteren konjuge polimerler, boyar maddeler veya moleküler organik camlar gibi malzemeler kullanılmaya başlanmıştır. Yüksek absorpsiyon katsayısına sahip olan bu malzemeler çok ince filmler üretmeye olanak sağlar. Organik malzemelerin kullanımı ile düşük sıcaklıkta ve büyük ölçekte üretimler kolaylıkla yapılabilir hale gelmiştir (Goetzberger & Hebling, 2003). Ayrıca, esnek yüzeylere kolayca uygulanabilir olması bu malzemeleri daha ilgi çekici hale getirmiştir.

4.5.1 Boyar Madde Güneş Pilleri

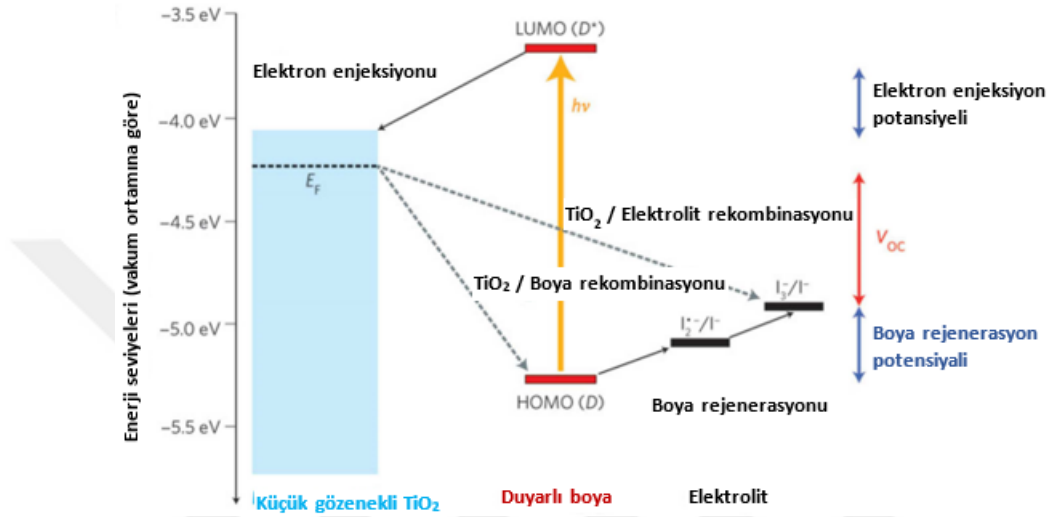
Boyar madde güneş pilleri, organik güneş pilleri sınıfının en çok çalışılan kısımlarından biridir. Bu yeni nesil gelişmiş güneş hücresi doğanın ışık absorpsiyonunu taklit etme biçimi ile yapay fotosenteze benzetilebilir (Mohammad Bagher, 2016). Sistemin yapısı, temelde absorpsiyonu sağlayan yüzeye geniş şekilde yayılmış olan geniş bant aralıklı boya duyarlı yarıiletkenine dayanır (Şekil 4.2). Nanokristal yapıdaki oksit filmlerin geniş absorpsiyon bandına sahip boya duyarlı madde ile kullanımı güneş ışığından geniş aralıkta yararlanılmasını sağlar. Bu şekilde, fotonlar UV bölgeden yakın IR bölgeye kadar geniş bir spektral aralıkta absorbe edilebilir (Grätzel, 2003).



Şekil 4.2 : Boya duyarlı güneş pili hücresinin şematik gösterimi (Mohammad Bagher, 2016).

Boya duyarlı güneş pillerinde, nanokristal yapıdaki oksit film geniş absorpsiyon bandına sahip boya ile doldurulur. Boyar madde ışık absorpsiyonu sağlarken, kristal yapı ile yüksek temas yüzeyi sağlayarak eklem bölgesinin alanını genişletir ve yük taşıyıcılarının iletim bandına kolaylıkla taşınmasını sağlar. Şekil 4.3'te verilen boyar madde güneş pillerinin çalışma ilkesini gösteren şematiğe göre, elektronik iletimin yer aldığı sinterlenmiş nanometre ölçekli parçacıklar ile kompoze olmuş gözenekli oksit film yer almaktadır. Oksit malzeme çoğunlukla TiO_2 (anataz) seçilmekle beraber, geniş bant aralığına sahip ZnO , Nb_2O_5 gibi malzemelerde çalışılmıştır. Yük taşınımını sağlayan boyar madde nanokristal yapının yüzeyine tek katman olarak yayılır. Boyar madde olarak genellikle elektron veren ve redoks tepkimelerinin gerçekleşmesini sağlayan iodyd-triiodid (I^-/I_3^-) gibi redoks çiftlerini barındıran organik çözücüler elektrolit malzemesi olarak kullanılır. Işık duyarlı maddenin rejenerasyonu, okside

boyanın içindeki iodidin iletim bandındaki elektronu yakalaması ile gerçekleşir. Karşı elektrotta triiodidin indirgenmesi ile oluşan elektron, iletken yardımı ile taşınarak iodidin tekrar oluşmasını sağlar. Işık altında oluşan potansiyel değeri, katı malzemedeki elektronların Fermi enerji seviyesi ile elektrolitin redoks potansiyel değeri arasındaki farka eşittir. Böylece, herhangi bir kalıcı taşınım olmaksızın ışık altında elektrik akımı üretilmiş olur (Grätzel, 2003).



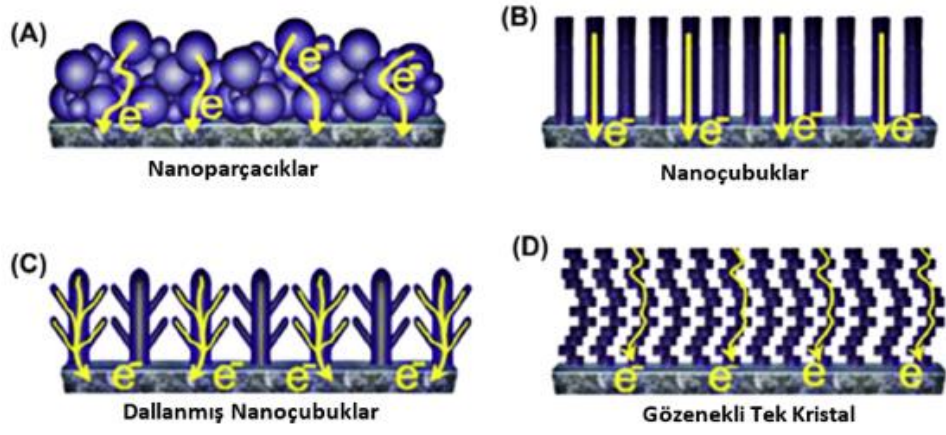
Şekil 4.3 : Boya duyarlı güneş pili hücresinin çalışma prensibi şematığı (Mohammad Bagher, 2016).

4.5.2 Hibrit güneş pilleri

İnorganik–organik hibrit güneş pilleri, hafiflik, sağlamlık, esnek yapı ve düşük maliyet gibi organik ve inorganik yarıiletkenlerin avantajlı özelliklerinin bir arada kullanılması fikri ile ortaya çıkmıştır. Bu maksatla nanoboyutta büyütülmüş inorganik yarıiletken malzeme, organik yarıiletken malzeme ile kombine edilir (Asim, Mohammad, & Badiiei, 2018). Hibrit güneş pillerinde, ışığı soğurduğunda donör olarak davranan ve boşluk oluşturan konjuge polimerler organik yarıiletken iken; elektron iletimini sağlayan ve akseptör olarak davranan kısım ise inorganik yarıiletkendir. Organik yarıiletken elektron aktarıcı olarak görev yapan başka bir malzeme ile karıştırılarak fotoaktif tabaka olarak kullanılır. Her iki malzeme birleşerek heteroeklem benzeri fotoaktif bir tabaka oluşturur ve tek bileşene oranla daha yüksek güç dönüşümü sağlar. Delokalize olmuş donörde oluşan eksitonlar donör–akseptör kompleksi içinde iletilerek ayrıştırılır ve ilgili elektrotlara taşınır. Eksitonların ayrıştırılması için gereken enerji, donör ve akseptör malzemelerinin LUMO seviyeleri ya da iletkenlik bandı seviyeleri arasındaki fark kadardır. Eksitonların rekombinasyona uğramadan

katedebildikleri mesafe eksiton difüzyon uzunluğu olarak tanımlanır ve polimer malzemelerde 5–10 nm aralığındadır. Sadece difüzyon mesafesinde üretilen eksitonlar fotoakıma katkıda bulunabilirler. Ancak polimer matriks boyunca parçacıkların taşınması gereken mesafe çok daha büyüktür. Bu problemin üstesinden gelmek için faz ayrışıklı ikili tabaka yerine katı yapıda heteroeklem yapısı tercih edilir (Mohammad Bagher, 2016).

İletken polimerler ile karşılaştırıldığında hibrit güneş pillerinde, nanomalzemelerin kullanımı ile optik absorpsiyon daha düşük hale getirilir ve güneş spektrumun daha geniş bir aralığından absorpsiyon sağlanır. Ayrıca, nanomalzemeler polimer tarafından absorpsiyon ile oluşturulan yük taşıyıcılarını serbest bırakabilir ve taşıyabilir. Arayüzeyde gerçekleşen yük taşıyıcılarının ayrıştırılması fotovoltaiik cihazlar için önemli bir parametredir. Bu sebeple arayüzeyin büyütülmesi ve yük taşıyıcılarının arayüzeye ulaşarak başarılı şekilde aktarılması yüksek enerji çevrimi açısından önem taşımaktadır. Yapılan çalışmalarda organik ve inorganik bileşenler arasındaki yük taşıyıcılarının aktarım performansının, akım yoğunluğunu kontrol ettiği dikkat çekmiştir. İki bileşen arasındaki arayüzey doğrudan yük taşıyıcılarının ayrıştırılmasını kontrol eder. Bundan dolayı, yüzey alanının geniş tutulması ve sürekli yapıda olması iletim sırasında yük taşıyıcılarının nanoparçacıklar arasında aktararak iletimini azaltır. Nanoparçacıklar, nanoçubuklar, dallanmış nanoçubuklar veya gözenekli nanoyapılar gibi büyük arayüzeyler kullanmak tüm temas yüzeylerinde yük taşıyıcılarının iletimi açısından yapısal avantajlar kazandırmaktadır (Şekil 4.4). Yük taşıyıcılarının ayrılma sürecinin iyileştirilmesinin bir diğer basamağı da organik ve inorganik bileşenler arasında iyi bir kontak yüzeyi oluşturmaktır. Bu amaçla yapılan çalışmalarda Rath ve arkadaşları uygun değerlerde karıştırılmış bileşenleri bulmak için yerinde sentezleme ve ardından tavlama işlemi uygulamıştır. Bu arada inorganik nanopartiküller için başlık grupları ve küçük organik moleküller dâhil etmekte bir diğer seçenektir. Hücre verimliliğini arttırmak için bir diğer seçenek ise organik–inorganik harmanlanmış tabakanın simetrisini kırabilen veya sınırlayabilen yapısal tasarımlar kullanmaktır. Zira yapıda tekrar eden simetriler yük taşıyıcılarının hareketlerini sınırlayarak güç çevrim verimliliğini düşürmektedir (Asim et al., 2018).



Şekil 4.4 : İnorganik akseptör malzemeler için olası nanoyapısal tasarımlar
a) Kuantum noktalar, b) Nanokolonlar, c) Dallanmış nanokolonlar, d) Gözenekli
tekkristaller (Asim et al., 2018).



5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmanın amacı, hibrit heteroeklem güneş pillerinde kullanım amacıyla organik yarıiletkenler için şekilli Si ince film altlıklar hazırlamaktır. Şekilli Si ince filmler c-Si, ITO kaplı cam ve Corning cam altlıklar üzerine yüksek vakum altında elektron demeti fiziksel buhar biriktirme (ED–FBB) yöntemi ile hazırlanmıştır. Ardından bu filmlerin üzerine oda sıcaklığında kimyasal sprey püskürtme (CSP) yöntemi ile organik yarıiletken CuPc ince filmi büyütülmüştür. CuPc organik yarıiletken ince film bu tip altlıklar üzerine ilk defa hazırlanmış ve hibrit heteroeklem güneş pili oluşturulmuştur.

Çalışma genel olarak iki ana kısımda toplanmıştır. İlk aşama, şekilli a-Si ince filmler ED–FBB ile hazırlanması, bu filmlerin yapısal karakterizasyonu, yüzey morfolojilerinin incelenmesi, ıslanılabilirlik özelliği ve temas açılarının, elektriksel ve optik özelliklerinin belirlenmesidir. İkinci aşama ise, ŞİF a-Si’ın üzerine CuPc organik yarıiletken ince filmi CSP yöntemi ile büyütülmesi, CuPc ince filmlerin yapısal analizleri, yüzey morfolojilerinin incelenmesi, elektriksel ve optik özelliklerinin belirlenmesini içermektedir.

5.1 CuPc/a-Si/c-Si Hibrit Heteroeklemlerin Hazırlanması

5.1.1 Altlık malzemelerinin hazırlanması

Şekilli a-Si ince filmlerin büyütülmesinde altlık malzemesi c-Si, ITO cam ve Corning cam altlıklar kullanılmıştır. Bu altlıkların üzerine düz, eğik, zigzag ve spiral kolonlu olmak üzere 4 farklı yapıda şekilli a-Si ince filmler büyütülmüştür. c-Si altlıklar 1x1 cm, ITO cam ve Corning cam altlıklar ise 1x2 cm boyutlarında hazırlanmıştır. Hazırlanan altlıklar ultrasonik banyoda 10 dakika süre ile aseton içinde temizlenerek, her bir numune yüzey alanının sınırlı olması amacı ile Al folyo ile maskelenmiştir. Bu işlemin ardından, altlıklar numune tutucuya sabitlenerek, numune tutucu pota içerisine konulan sarf malzemenin bulunduğu buharlaştırma yuvasının üzerine yerleştirilmiştir.

5.1.2 Şekilli a-Si ince filmlerin büyütülmesi

Şekilli a-Si ince filmler, ED–FBB yöntemi ile düz, eğik, zigzag ve spiral şekilde olmak üzere 4 farklı morfolojide c-Si, ITO cam ve Corning cam altlıklar üzerine büyütülmüştür. Şekilli a-Si ince filmler morfolojiye ve altlık tipine bağlı olarak farklı kalınlık değerlerinde büyütülmüştür ve Çizelge 5.1’de verilmiştir.

Çizelge 5.1 : Şekilli a-Si ince filmlerin altlık ve film morfolojisine bağlı olarak kalınlık değerleri.

Film Morfolojisi \ Altlık Tipi	c-Si	ITO Cam	Corning Cam
Düz a-Si ŞİF	208 nm 86 nm	1016 nm	1016 nm
Eğik a-Si ŞİF	290 nm	251 nm	251 nm
Zigzag a-Si ŞİF	226 nm	262 nm	262 nm
Spiral a-Si ŞİF	496 nm	485 nm	485 nm

Şekilli a-Si ince filmler büyütülmeden önce altlık yüzeyindeki kirliliğin azalması ve tutunmanın attırılabilmesi için tüm altlık yüzeylerine iyon bombardımanı ile temizleme işlemi uygulanmıştır. İyon bombardımanı ile temizleme işlemi için, azot gazı ve gazı iyonlaştırmak için yüksek vakum elektron demeti sistemi içerisinde bulunan tungsten flaman kullanılmıştır ve uygulanan parametreler Çizelge 5.2’de görülmektedir.

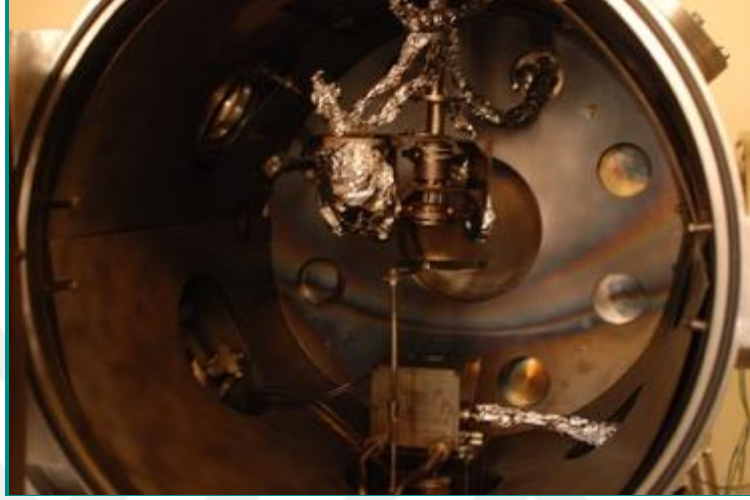
Çizelge 5.2 : İyon bombardımanı ile temizleme işlemi için kullanılan parametreler.

	Düz a-Si ŞİF	Eğik a-Si ŞİF	Zigzag a-Si ŞİF	Spiral a-Si ŞİF
Basınç (Pa)	$6,4 \times 10^{-4}$	$6,7 \times 10^{-4}$	$6,4 \times 10^{-4}$	$6,5 \times 10^{-4}$
Gaz akış hızı (sccm)	64	67	67	65
Hızlandırma voltajı (V)	160	180	170	170
Akım (A)	3,8	4	4	3,9

Şekilli a-Si ince filmler

Şekil 5.1’de gösterilen kaplama odasında, yüksek vakum ortamında bulunan elektron demeti buharlaştırma sistemi kullanılarak büyütülmüştür. Altlıklar numune tutucusu ile elektron demeti buharlaştırıcı sisteminin tam üstüne yerleştirilmiştir. Silisyum tantal pota içine toz halinde konularak elektron demeti buharlaştırıcı sistemin buharlaştırma yuvasına yerleştirilmiştir. Flamana uygulanan emisyon akımı ile oluşan

elektron demeti, yine flamana uygulanan hızlandırma voltajı ve manyetik alan yardımı ile yönlendirilerek pota içerisindeki sarf malzemenin üzerine düşürülür. Sarf malzeme elektron demeti ile önce eriyik haline gelerek buharlaşır ve buhar konisinin merkezinde yer alan tutucunun üzerindeki altlık yüzeyinde birikerek ince filmi oluşturur.



Şekil 5.1 : Yüksek vakum elektron demeti kaplama odası.

Şekli a-Si ince filmin morfolojisine bağlı olarak, filmin biriktirilmesi süresince numune tutucu farklı açılarda yerleştirilmiş ve farklı frekanslarda döndürülmüştür. Düz a-Si ŞİF için numune tutucunun normal ekseni potaya dik olacak şekilde; eğik a-Si ŞİF için ise normal ekseni 80° açı yapacak şekilde yerleştirilmiş ve filmin büyütülmesi sırasında sabit olarak tutulmuştur. Zigzag a-Si ŞİF için ise normal ekseni ile 80° açı yapacak şekilde yerleştirilmiş ve 7,5 dakikalık periyotlar ile 5 rpm frekansı ile 180° çevrilerek zigzag kolonların oluşması sağlanmıştır. Spiral a-Si ŞİF'ler için ise normal ekseni ile 85° derece açı yapacak şekilde yerleştirilmiş ve 0,05 rpm frekansla sürekli olarak döndürülmüştür. Düz filmler büyütülürken normal ekseni potaya dik olacak şekilde yerleştirildiğinden buhar akış yönü ile normal ekseni birbirine paraleldir. Bu sebeple film sürekli bir yapı şeklinde birikir. Eğik, zigzag ve spiral filmlerin büyütülmesi sırasında normal ekseninin yaptığı açıdan dolayı buhar akışı altlık yüzeyine belli bir açı ile gelir ve filmi kolonsal olarak büyümeye zorlar. Oluşan bu kolonsal yapı, numune tutucu sabit durduğu zaman eğik kolonlar, belli frekansta aralıklı olarak döndürüldüğü zaman zigzag kolonlar, belli frekansta sürekli şekilde döndürüldüğü zamanda spiral kolonlar şeklindedir. a-Si ŞİF'lerin deney parametreleri

Çizelge 5.3'te verilmiştir. Şekilli Si ince filmlerin büyütülmesi sırasında buhar akışının hızı yüksek vakum elektron demeti sistemi içerisinde yer alan kuartz kristal ve kristal kalınlık monitörü kullanılarak kontrol edilmiştir. Buhar akış hızı ve kuartz kristal üzerinde biriken sarf malzemenin kalınlığı kontrol edilerek ince filmin kalınlığı takip edilmiş ve deney süresi, hedeflenen kalınlığa ulaşınca bitirilecek şekilde belirlenmiştir. Kuartz kristal uzun kullanım ömrüne sahip olduğundan, kullanım süresine bağlı olarak üzerinde biriken malzeme arttıkça kalınlık ölçümünde hata payı gittikçe artmaktadır. Deney süresi belirlenirken film kalınlığı ile beraber bu durumda göz önünde bulundurulmuştur.



Çizelge 5.3 : Elektron demeti ile büyütülen şekilli Si ince filmlerin deney parametreleri.

Kaplama Parametreleri	Film Tipi	Düz a-Si ŞİF		Eğik a-Si ŞİF		Zigzag a-Si ŞİF		Spiral a-Si ŞİF	
	Altlık Malzemesi	c-Si	ITO Cam, Corning Cam	c-Si	ITO Cam, Corning Cam	c-Si	ITO Cam, Corning Cam	c-Si	ITO Cam, Corning Cam
Basınç (Pa)		5,5x10 ⁻⁴	4,1x10 ⁻⁴	5,5x10 ⁻⁴	4,1x10 ⁻⁴	5,5x10 ⁻⁴	4,1x10 ⁻⁴	5,5x10 ⁻⁴	4,1x10 ⁻⁴
Numune-Pota Mesafesi (cm)		15 cm							
Pota Malzemesi		Tantal							
Sarf Malzemesi		Si							
Hızlandırma Voltajı (KV)		8,44	8,90	7,24	7,30	7,20	7,21	7,27	7,25
Güç (KW)		0,42	0,55	0,56	0,57	0,55	0,61	0,55	0,57
Elektron Emisyon Akımı (A)		0,050	0,061	0,076	0,076	0,075	0,081	0,075	0,077
Buharlaştırma Hızı (Å/s)		3,2	3,2	3,0	3,1	3,0	2,9	3,1	3,3
Altlık Açısı (°)		---	---	80	80	80	80	85	85
Altlık Dönüş Hızı (Rpm)		---	---	---	---	5	5	0,05	0,05
Kaplama Kalınlığı (nm)		208,1	1019	290,6	251,2	226,9	262,5	496,9	485,6
Kaplama süresi (dk)		28	75	28	27	35	36	80	803

5.1.3 Organik Yarıiletken Cupc İnce Filmlerin Büyütülmesi

Hibrit heteroeklemleri oluşturmak için a-Si ŞİF'lerin üzerine kimyasal spreyl püskürtme yöntemi ile CuPc organik yarıiletken ince film büyütülmüştür. Organik yarıiletken filmlerin büyütülmesi için öncelikle CuPc çözelti olarak hazırlanmıştır. CuPc çözeltisi, Alfa Aesar %99,9 saflıkta toz halindeki CuPc için amonyak çözücü olarak kullanılmıştır. Manyetik karıştırıcı da 10 dk süre karıştırılan çözelti etanol ile seyreltilerek çözeltinin homojen hale gelebilmesi için 30 dk daha karıştırılmıştır.

CuPc organik yarıiletken ince filmler kimyasal spreyl püskürtme tekniği ile çalışmanın ilk adımında hazırlanan düz, eğik, zigzag ve spiral kolonlu olarak büyütülmüş a-Si ŞİF'ler üzerine büyütülmüştür. Bu aşamada, CuPc ince filmin yüzey alanının belirli olması için Al folyo ile maskeleme işlemi burada da tekrarlanmıştır. Hazırlanan altlıklar ısıtıcı taban üzerine yerleştirilerek 180°C'ye kadar ısıtılmıştır. Ardından CuPc çözeltisi belirli bir frekans değerinde, yaklaşık 8mL/dk olacak şekilde numunelerin üzerine spreylenebilir. Filmin büyütülmesi süresince 10 dk da bir olacak şekilde ısıtıcı yüzeyin ve numunelerin sıcaklığı ısı ölçer ile kontrol edilerek sıcaklığın belli bir aralıkta kalmasına dikkat edilmiştir. Hazırlanan CuPc ince filmler büyütme işleminin ardından ısıtıcı plaka üzerinden alınarak kendiliğinden soğumaya bırakılmıştır.

5.2 Hazırlanan İnce Filmlerin Yapısal Ve Morfolojik Özelliklerinin Belirlenmesi

ED-FBB ile büyütülen şekilli a-Si ince filmlerin ve CSP yöntemi ile büyütülen organik yarıiletken CuPc ince filmlerin yapısal özelliklerinin belirlenmesi için XRD analizi ve Raman spektrumu ölçümleri; yüzey ve arakesit morfolojileri ise SEM analizi ile incelenmiştir.

5.2.1 a-Si ince filmlerin yapısal ve morfolojik özelliklerinin belirlenmesi

Şekilli a-Si ince filmlerin XRD analizlerinde Philips PW3710" model XRD cihazı ile 40 kV–40 mA'de üretilen 0,154 dalgaboylu Cu-K α ışını kullanılmıştır. Düz, eğik, zigzag ve spiral şekilli 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. Ardından aynı numunelerin "Horiba Jobin Yvon Labram HR-UV Spektrometre HR800UV" marka mikro Raman cihazı kullanılarak Raman spektrumları ölçülmüştür. Raman

spektrumu için çıkış gücü 20 mW olan 632,817 nm dalga boyuna sahip Helyum–Neon lazer kullanılmış ve 200–800 cm^{-1} aralığında, 3x5 saniye süre ile analizler yapılmıştır. Şekilli a-Si ince filmlerin yüzey ve arakesit morfolojileri JEOL JSM 7000F model alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FEG-SEM) ile görüntülenmiştir. 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.

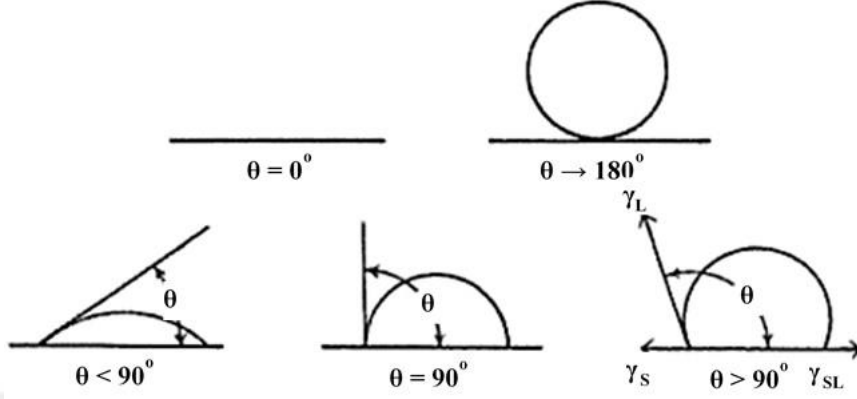
5.2.2 CuPc ince filmlerin yapısal ve morfolojik özelliklerinin belirlenmesi

Organik yarıiletken CuPc ince filmlerin XRD spektrumları 5° – 30° aralığında ve $0,5^{\circ}$ giriş açısı ile $0,02^{\circ}$ 'lik adımlar ile 1 saniye bekleme süreleri ile incelenmiştir. Tüm altlıklar üzerine büyütülen organik yarıiletken CuPc ince filmlerin yapısal özelliklerinin belirlenmesi için öncelikle XRD analizleri incelenmiş ve değerlendirmeleri yapılmıştır. Yapısal özelliklerin incelenmesi için yapılan Raman spektrum analizinde ise CuPc ince filmler 200–2000 cm^{-1} aralığında, 3x15 saniye süre ile incelenmiştir. Organik yarıiletken CuPc ince filmlerin yüzey morfolojilerinin incelenmesi JEOL 5410 SEM taramalı elektron mikroskobu ile yapılmıştır. SEM görüntüleri için 5 kV enerjili elektron demeti kullanılmış ve çeşitli büyütmelerde yüzey ve arakesit görüntüleri alınmıştır.

5.3 Kimyasal Sprey Büyütme Tekniğinde Kullanılacak Altlıkların Islanabilirlik Özelliklerini ve Temas Açılarının Tayini

Katı-sıvı arayüzeylerindeki adsorbsiyon olaylarından biri de ıslatmadır. Katı yüzeye bir sıvı damlası damlatıldığı zaman, katı ve sıvı arasındaki etkileşime göre sıvı damlası yayılabilir veya damla şeklinde kalabilir. Bu durum kısaca, katı yüzey sıvı ile ıslatıldığı zaman, katı içerisindeki hava ile sıvının yer değiştirmesi ile açıklanabilir. Yüzeyin ıslanılabilirliği, katı ile sıvı arasında meydana gelen temas açısı ile açıklanır. Temas açısı, sıvı damlasının katı yüzey ile arasında oluşturduğu açı veya sıvının katı yüzeye değme açısı olarak tanımlanır. Temas açısı katı yüzeyin sıvı tarafından ıslanılabilirliğini belirleyen bir özelliktir ve sıvı ile katı moleküllerinin sahip olduğu adezyon kuvveti ve kohezyon kuvvetleri ile belirlenir. Temas açısını büyüklüğü, sıvının katı yüzey üzerindeki dağılmasına bağlıdır ve Şekil 5.2'de görüldüğü üzere $0^{\circ} < \theta < 180^{\circ}$ arasında değerler alabilir. 0° sıvının yüzeyi tamamen ıslattığını ve katı yüzeyin hidrofilik; 180°

ise hiç ıslanma gerçekleşmediğini ve katı yüzeyin hidrofobik olduğunu göstergesidir. Temas açısını değeri arttıkça damlanın sıvı yüzeyini ıslatma özelliği gittikçe azalır bu da yüzeyin hidrofilik özellikten hidrofobik özelliğe kaydığının göstergesidir.



Şekil 5.2 : Sıvı damlasının katı yüzey ile temasında gerçekleşebilecek durumlar.

Bir katı yüzeyine sıvı damlatıldığında zaman katı, sıvı ve gaz olmak üzere üç faz arasındaki etkileşimler önem kazanır. Damla şekli, sıvının yüzey gerilimi 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. Katı-sıvı-gaz arasındaki yüzey ve arayüzey gerilimi arasındaki ilişki;

$$\gamma_{KG} - \gamma_{KS} - \gamma_{SG} \cos\theta = 0 \quad (3.1)$$

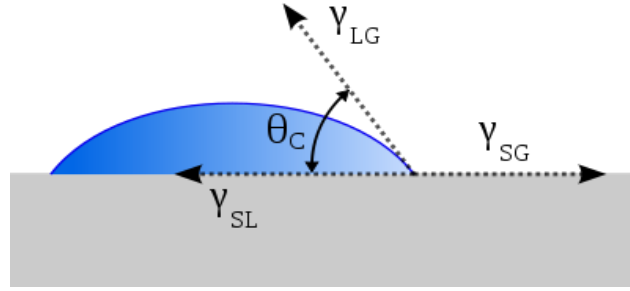
ile verilir. Burada γ_{KG} katı-gaz ara yüzey enerjisini (yüzey enerjisi); γ_{KS} katı-sıvı ara yüzey enerjisini; γ_{SG} sıvı-gaz ara yüzey enerjisini (yüzey gerilimi); $\cos\theta$ denge halinde katı yüzeyler ve bu yüzeye temas eden sıvı ile arasındaki temas açısını göstermektedir (Şekil 5.3). Ayrıca temas açısı adezyon kuvvetinin yaptığı iş ile de ilgilidir ve Young-Dupre denklemi ile;

$$\gamma(1 + \cos\theta) = \Delta W_{KSG} \quad (3.2)$$

hesaplanır. Burada, ΔW_{KSG} ortalama hacimce sıvı-katı arasındaki birim yüzey başına düşen adezyon kuvvet enerjisidir.

Temas açısı ölçülürken; sıvı damlasının fazı (S), katı altlığın fazı (K) ve ölçümün yapıldığı ortamın fazı (G) 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.

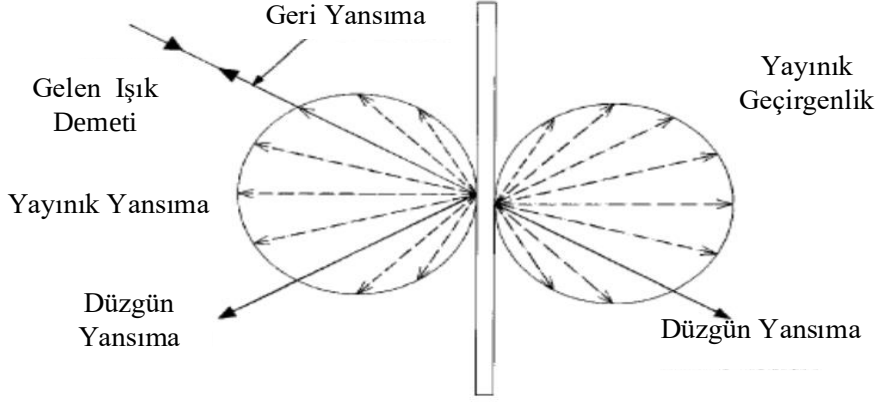


Şekil 5.3 : Katı yüzey ile sıvı damlası arasındaki temas açısı ve arayüzeyler.

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 Polimer Araştırma Laboratuvarında ve yapılmıştır. Gonyometre ile katı-sıvı faz sisteminden oluşan durgun damla yöntemi kullanılarak ince filmlerin temas açı değerleri belirlenmiştir. Bu yöntemde gonyometre üzerine yerleştirilen numunenin yüzeyine mikro şırınga ile sıvı damlası damlatılır. Su damlasının yüzey ile yaptığı açı, damlanın yüzeye değdiği bölgeyi görüntüleyen bilgisayar kontrollü kameraya kaydedilmesi ile hesaplanır.

5.4 a-Si İnce filmlerin Optik Özelliklerinin Belirlenmesi

Işık ya da elektromanyetik radyasyon bir yüzeye veya bir ortama geldiği zaman meydana gelen üç tip olay vardır; bunlar geçirgenlik, absorpsiyon ve yansıma olarak sınıflandırılır. Şekil 5.4'te yüzeye gelen ışık demetinin bir kısmı geriye yansırken bir kısmı yüzeyin diğer tarafına geçer.



Şekil 5.4 : Yüzeye gelen ışık demetinin, yüzey ile etkileşimi sonucu gerçekleşen olaylar.

Yansımaya olayı iki farklı ortamın ayırıcı yüzeyinde ya da daha iç kısımlarında meydana gelebilir; geçirgenlik ise elektromanyetik radyasyonun bir ortam boyunca geçişi sonucu iletimidir. Her iki durum, tekyönlü demetin ilerleme doğrultusunun sapması olarak ifade edilebilecek olan saçılma olayı ile kontrol edilir. Işık demetinin yüzeyden yansımaları veya geçmesi düzgün ya da dağınık olarak gerçekleşebilir. Yansımaya, geçirgenlik ve saçılma olaylarında ışığın frekansında değişim gözlenmez. Absorpsiyon olayında ise gelen ışık demetinin enerjisinde, dolayısı ile frekansında değişim gerçekleşir. Gelen ışık, malzeme ile etkileşimi sonucunda bir kısım enerjisini kaybeder ki bu kaybolan enerji çoğunlukla ısı enerjisi olarak açığa çıkmaktadır.

Genel olarak yansımaya, geçirgenlik ve absorpsiyon gelen ışığın dalga boyuna bağlıdır ve hepsi monokromatik ışık kullanılarak ölçülmelidir. Bu sebeple, spektral dağılımda ölçüm yapılırken belli dalga boyları kullanılmaktadır. Ayrıca, yansımaya, geçirgenlik ve absorpsiyon gelen ışık demetinin polarizasyonuna ve geometrik dağılımına da bağlıdır.

Yansımaya 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. Yansımaya ve geçirgenlik polarizasyon, yüzeyin özellikleri, yüzeye gelen ışığın geometrik dağılımı, yüzeyin kalınlığı, sıcaklık ve ışığın yüzeye geliş açısına bağlıdır.

Yansımaya yüzeye gelen ışık demetinin bir kısmının yüzeyden aynı yarımküreye geri dönmesi olarak tanımlanır ve aynı radyasyonu içerir. Yansımaya düzgün, yayınık veya ikisinin bir kombinasyonu şeklinde gerçekleşebilir. Şekil 5.4'te düzgün ve yayınık

yansıma gösterilmiştir. Genel olarak yansıma ρ , yansıyan demetin yayılma miktarı Φ_r , gelen ışık demetinin Φ_i oranı ile tanımlanır ve;

$$\rho = \frac{\Phi_r}{\Phi_i} \quad (3.3)$$

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

$$\rho(\lambda) = \frac{\Phi_{(\lambda r)}}{\Phi_{(\lambda i)}} \quad (3.4)$$

hesaplanır. Toplam yansıma, düzgün yansıma ve dağınık yansıma olarak ikiye ayrılır. Düzenli olarak yansıyan ışık demetinin gelen ışık demetine oranı düzgün yansımayı (r_r); dağınık şekilde yansıyan ışık demetinin oranı ise dağınık yansıma (r_d) olarak tanımlanır ki bu durumda her iki yansımanın toplamının toplam yansıma oranını verdiği açıktır ve;

$$r = r_r + r_d \quad (3.5)$$

ile ifade edilir.

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

$$\tau(\lambda) = \frac{\Phi_{(\lambda t)}}{\Phi_{(\lambda i)}} \quad (3.6)$$

ile hesaplanır. Geçirgenlik, τ geçirilen ışık akısının Φ_t gelen ışık akısına oranıdır Φ_i ve;

$$\tau = \frac{\int_0^\infty \tau(\lambda) \Phi_{\lambda i} d\lambda}{\int_0^\infty \Phi_{\lambda i} d\lambda} \neq \int_\lambda \tau(\lambda) d\lambda \quad (3.7)$$

ile verilir. Burada integrasyonu alınmış geçirgenliğin, spektral geçirgenlik dalgaboyunun tümü üzerinden integre edilmediğine fakat gösterildiği gibi de Φ_λ 'nın da bir fonksiyonu olduğuna dikkat edilmelidir. Benzer şekilde, toplam geçirgenlik düzgün geçirgenlik (t_r) ve dağınık geçirgenlik (t_d) olmak üzere ikiye ayrılır ve

$$t = t_r + t_d \quad (3.8)$$

ile ifade edilir.

Absorpsiyon ise yüzeye gelen ışığın, yüzey tarafından soğurulan ışığa oranı ile tanımlanır. Burada yüzeye gelen ışığın bir kısmı yüzey tarafından soğurularak ışığın enerjisinde değişim gözlemlenir.

Yüzeye veya bir ortama gelen ışık demeti geçirgenlik, yansımaya veya absorpsiyona uğrar. Geçirgenlik, yansımaya ve absorpsiyon oranları birimsiz olarak tanımlanır ve enerjinin korunumuna göre gelen ışık akısının geçirgenlik (τ), yansımaya (ρ) veya absorpsiyon (α) değerlerinin toplamı;

$$\alpha + \tau + \rho = 1 \quad (3.9)$$

şeklinde olmalıdır. Yansımaya ve geçirgenlik değerleri malzemenin optik özelliklerinin tanımlanması için kullanılır. Malzemenin optik özellikleri sabit bir değer değildir ve birçok parametreye bağlı olarak değişmektedir. Bir malzemenin optik özelliklerini belirleyen parametreler arasında numunenin kalınlığı, yüzey özellikleri, ışığın geliş açısı, sıcaklık, ışığın spektral dağılımı ve polarizasyon özellikleri sayılabilir.

Şekilli a-Si ince filmlerin optik özelliklerinin belirlenmesi üretilecek olan hibrit heteroeklem açısından önem taşımaktadır. Bu sebeple, şekilli a-Si ince filmlerin geçirgenlik ve yansımaya ve absorpsiyon spektrumları incelenmiştir. Ayrıca absorpsiyon değerleri hesaplanmış, bu değerleri kullanarak filmlerin optik yasak bant aralığı belirlenmiştir.

Malzemenin optik özellikleri spektrofotometre ile geçirgenlik, yansımaya ve absorpsiyon değerleri ölçülerek belirlenir. Spektrofotometre ışık kaynağı, prizma, diyafram, detektör ve fotometreden oluşmuş bir optik özellik ölçüm cihazıdır. Işık kaynağından çıkan polikromatik ışık monokromatörden geçerek monokromatik ışık haline gelir. Monokromatik hale gelen ışık aynalar yardımı ile numune üzerine düşürülerek ölçüm yapılır. Monokromatör olarak prizma kullanılır. Prizmaya gelen ışık giriş ve çıkışta farklı miktarlarda kırılarak monokromatik ışık elde edilir. Diyaframın içinde yer alan mercek ve ışık toplayıcı parçalar yardımı ile monokromatörden çıkan ışık demetini geçirerek numune üzerine düşürülür. Numune üzerine düşen ışık ise dedektör yardımıyla toplanarak ölçülür.

Şekilli a-Si ince filmlerin optik özellikleri, Shimadzu UV-3600 UV-VIS-NIR spektrofotometre ile oda sıcaklığında ölçülmüştür. Şekli a-Si ince filmlerin geçirgenlik ve yansımaya spektrumları 300–900 nm aralığında incelenmiştir.

5.5 Organik-İnorganik Hibrit Heteroeklemlerin Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi

ŞİF a-Si/c-Si ve p-CuPc/ŞİF a-Si/c-Si organik-inorganik hibrit heteroeklemlerin elektriksel özelliklerini ölçmek için omik kontaklar hazırlanmıştır. Yapılan bu omik kontakların kontak direnci akım ile orantılı olarak değişmemeli, doğrultucu özellik göstermemeli ve kontakta akım geçerken gürültü oluşturmaması gerekir. Kontak için kullanılan malzemenin yüzeye mekanik olarak iyi tutunması beklenmektedir ve bu malzeme;

- Kontak olacak metalin çıkış iş fonksiyonu, yarıiletkenin tipine göre onun termodinamik iş fonksiyonundan büyük ya da küçük (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.

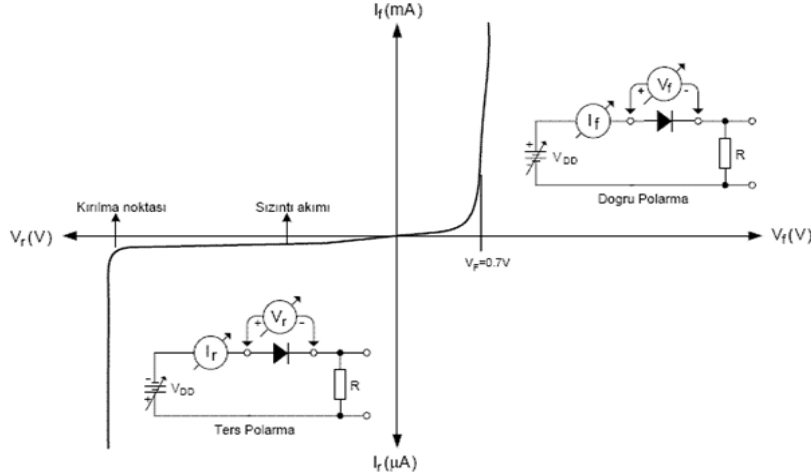
Elektriksel özelliklerin ölçümü için PVD yöntemlerinden magnetron sıçratma kullanılarak Ag kontaklar hazırlanmıştır. Ag kontaklar, 3 mm² yüzey alanına 100 nm kalınlığında Si numunelerde heteroeklemin alt ve üst taraflarına çift yönlü olarak, hazırlanmıştır.

5.5.1 Akım-gerilim karakteristiklerinin elde edilmesi

Diyotlar, doğru ve ters potansiyel beslemesi altında farklı davranışlar sergiler. Potansiyel doğru yönde beslendiği zaman akım belli bir noktada doyum akımına ulaşır ve bu noktadan sonra akımı iletmeye başlar. Akımın iletmeye başladığı potansiyel değeri V_F olarak ifade edilir ve bu noktadan sonra ileri yön akımı (I_F) artarken diyot üzerindeki potansiyel değişmez. Potansiyel ters yönde beslendiği zaman ise, diyot üzerinden çok küçük miktarda akım geçer ve bu akıma sızıntı akımı denir. Potansiyelin ters yönde beslenmesi durumunda ise yine benzer şekilde belli bir potansiyel değerinden sonra akım iletmeye başlanır. Diyotun akımı iletmeye başladığı bu noktaya kırılma noktası, potansiyel değerine ise kırılma potansiyeli denir (

Şekil 5.5). Hazırlanan ŞİF a-Si/c-Si ve p-CuPc/ŞİF a-Si/c-Si hibrit heteroeklemlerin akım-gerilim karakteristiklerini belirlemek için Keithley 2400 marka elektrometre kullanılarak karanlık koşullar altında uygulanan belli potansiyel değerlerine karşılık akım değerleri ölçülmüştür. Potansiyel aralığı doğru yön ve ters yönde beslemeyi

içercek şekilde seçilmiş ve bilgisayar kontrollü olarak ölçüm alınmıştır. Bu potansiyel ve akım değerleri kullanılarak çizilen I–V grafiğinden diyot parametreleri hesaplanmıştır. Uygulanan potansiyel fark 0,01 V adımı ile arttırılmış ve uygulanan her bir potansiyel değerine karşılık heteroklem üzerinden geçen akım değeri okunmuştur.



Şekil 5.5 : Diyotun ileri yönde ve ters yönde beseme altında akım–gerilim grafiği.

5.5.2 Diyot parametrelerinin hesaplanması ve elektriksel özelliklerinin belirlenmesi

İdeal diyot, doğrultma özelliği gösteren, tek yönlü akım ileten elektronik bir cihazdır. Diyotun akım–gerilim karakteristiği incelendiği zaman, ileri yönde besleme durumunda akımı ilettiği, ters yön besleme durumunda ise akımı iletmediği görülür. Diyotlar, ileri yönde besleme durumunda, diyota uygulanan voltaj değeri eşik gerilimi olarak adlandırılan belirli bir değeri geçtikten sonra akım iletmeye başlar. Eşik geriliminden sonra iletilen akım uygulanan potansiyel farkı ile üstel olarak değişir. Karanlık ve aydınlık koşullar altında ileri ve ters yön potansiyel besleme durumlarında, uygulanan potansiyele karşılık gelen akım değerleri ölçülür. Alınan veriler ile yarı logaritmik akım–gerilim grafiği çizilir. Yarı logaritmik akım ekseninde, potansiyel farkının, $V < 3kT/q$, olduğu bölgede termoiyonik emisyon gerçekleşir ve bu bölge lineer olarak görülür. Bu bölgeden, eğim hesaplanarak diyot parametreleri olan, diyotun ϕ_B bariyer yüksekliği ve η idealite sabiti ve I_S doyma akımı hesaplanır.

İdeal diyot için diyot parametreleri hesaplanırken öncelikle diyot üzerinden geçen akım denklemi;

$$I = I_0 \left(e^{qV/kT} - 1 \right) \quad (3.10)$$

hesaplanır. Bu denklemden yola çıkarak, idealite sabiti;

$$\eta = \frac{q}{AkT} \quad (3.11)$$

bariyer yüksekliği;

$$\phi_B = -\frac{kT}{q} [\ln I_0 - \ln(S \times A^{**} \times T^2)] \quad (3.12)$$

kullanılarak hesaplanır. Burada q, elektronun yükü, k, Boltzman sabiti; A, logI–V eğrisinin lineer kısmının eğimi; ϕ_B , bariyer yüksekliği; A^{**} , Richardson sabitidir.

Akım mekanizmalarının belirlenmesi için, ileri yönde potansiyel beslemesi durumunda ölçülen akım-gerilim sonuçları ile tam logaritmik I–V grafikleri çizilir. Bu grafiğin farklı eğime sahip kısımları incelenip, eğim değerleri belirlenerek eklemlerin gösterdiği akım mekanizmaları belirlenebilir. Bunun için tam logaritmik I–V grafikleri düşük elektrik alan bölgesinde ve yüksek elektrik alan bölgesinde incelenir. Eğim değerleri; $m \cong 1$ için omik özellik, $2 > m > 1$ için düşük alan emisyon mekanizmaları (Pool-Frenkel, Schottky), $m > 2$ için uzay yük limitli akım (SCLC) akım mekanizması etkilidir. Grafiklerin eğim değerleri göz önüne alınarak hibrit heteroeklemlerin gösterdiği akım mekanizmaları analiz edilmiştir.

Hibrit heteroeklemlerin direnç değerlerinin belirlenmesi için R_j –V grafikleri çizilmiştir. Grafiğin ileri yönde ve ters yönde beslenme altında grafiğin doğrusallığa ulaştığı noktada eğim değeri alınarak heteroeklemin shunt direnci ve seri direnci hesaplanır. Shunt direnci ters yönde potansiyel uygulandığı zaman, seri direnç ise ileri yönde potansiyel uygulandığı zaman oluşan direnç değerleridir.

5.5.3 Hibrit heteroeklemlerin fotovoltatik özelliklerinin belirlenmesi

Hazırlanan ŞİF a-Si/c-Si ve p-CuPc/ŞİF a-Si/c-Si hibrit heteroeklemlerin fotovoltatik özelliklerinin belirlenmesi için Keithley solar simülatör ve Keithley 2400 model elektrometre kullanılmıştır. Akım–gerilim ölçümleri karanlık ortamda ve 1,5 A.M. 100 mW/cm² aydınlık ortamda ölçüm yapılmıştır. Bütün eklemler için ayrıca, aydınlık ortamda açık devre gerilimi (V_{oc}) ve kısa devre akımı (I_{sc}) ölçülmüş ve eklemlerin pil performansları belirlenmiştir. Heteroeklemlerin güneş pili parametreleri ile fotoduyarlılık performansları da ölçülmüştür



6. BULGULAR VE TARTIŞMA

6.1 a-Si Şekilli İnce Filmin Özelliklerinin İncelenmesi

6.1.1 Şekilli a-Si İnce Filmlerin Büyütülmesi ve Kaplama Parametrelerinin Optimizasyonu

6.1.1.1 Düz a-Si şekilli ince filmlerin büyütülmesi morfolojik özellikleri

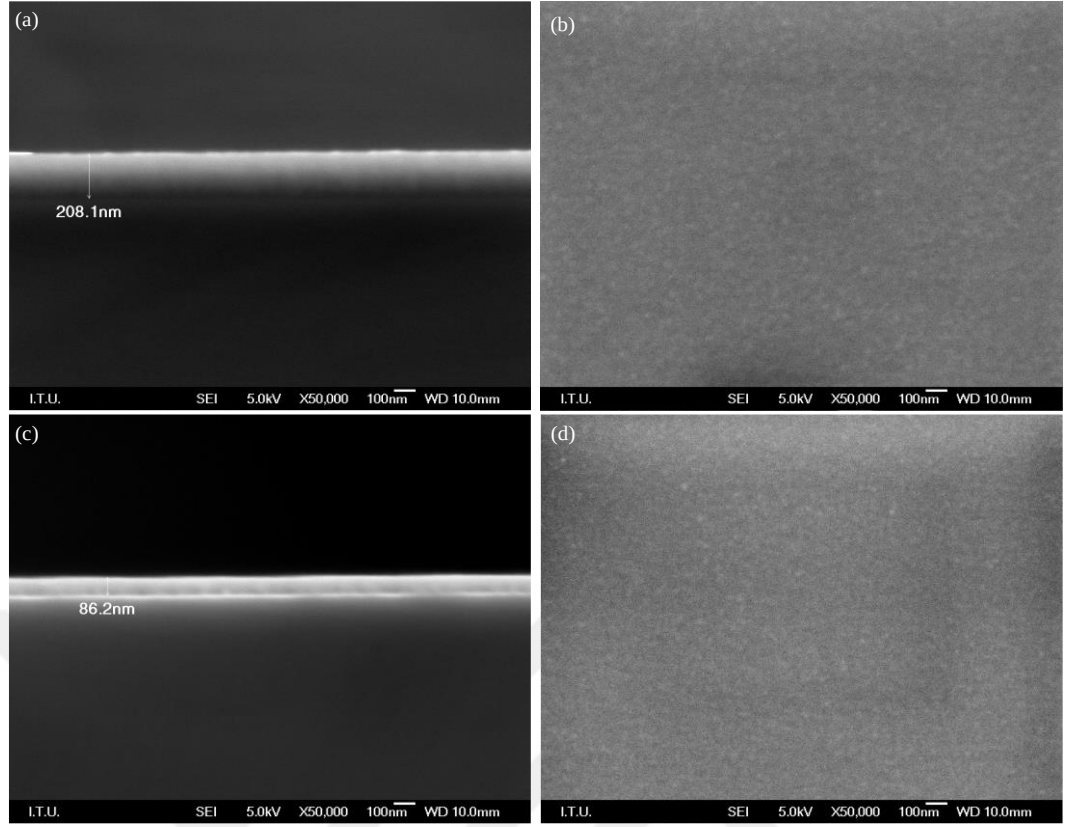
Şekilli film büyütme çalışmalarına başlamadan önce c-Si altlıkların üzerine düz filmler kaplanarak e-demeti buharlaştırma parametrelerinin optimizasyonu yoluna gidilmiştir. Düz a-Si ince filmler hazırlanacak olan en basit morfolojiye sahiptir ve filmin büyütülmesinde temel belirleyici parametre buhar akış hızıdır. Düz a-Si ince filmler büyütülecek olan altlığın buharlaştırılacak kaynak malzemenin konulduğu pota üzerine, buhar akış yönüne dik olacak şekilde yerleştirilmesi ile biriktirilmiştir. Altlıkların bu şekilde yerleştirilmesiyle buhar akış yönü ile altlığın normali birbirine paralel olarak yerleşir ve altlığa gelen atomlar uygun çekirdeklenme merkezlerine yerleşerek filmin sürekli şekilde büyümesini sağlar. Altlığa gelen atom buharının akışı belirli bir kısıtlamaya uğramadığından dolayı film büyümesi altlığın her noktasında başlar ve bu çekirdeklenme merkezleri büyüüp birleşerek düz bir film oluşturur. Gelen atomların filmi oluşturması doğrudan buhar akış hızına bağlıdır ve filmin morfolojisini belirlemektedir. İnce filmlerin büyütülmesinde tüm deneylerde pota altlık mesafesi 15 cm olarak seçilmiştir. Daha önceki çalışmalarda yaklaşık 3 Å/s hızla yapılan kaplamalarda yoğun kaplamalar elde edilebildiği belirtilmektedir (B. Tatar, Demiroglu, Kazmanli, & Urgan, 2015). Çalışma kapsamında bu hızda kaplama yapılması için gerekli e-demeti parametreleri kuartz kristal monitör kullanılarak takip edilmiş ve bu hızda kaplama yapabilmek için gerekli parametreler saptanmıştır (Çizelge 6.1). Kuartz kristal monitörden ölçülen değerler, kaplama kesitlerinden alınan ölçümler kullanılarak kalibre edilmiştir. Çizelge 6.1’de verilen parametreler kullanılarak yapılan kaplamaların kalınlıkları ile süre arasındaki ilişki de doğrusaldır. Bundan sonra yapılan tüm kaplamalarda e- demeti parametreleri bu aralıkta

tutulmuştur verilen bu parametreler kullanılarak düz a-Si filmler c-Si, Corning cam ve ITO kaplı cam altlıklar üzerine büyütülmüştür.

Çizelge 6.1 : Düz a-Si ince filmlerin deney parametreleri.

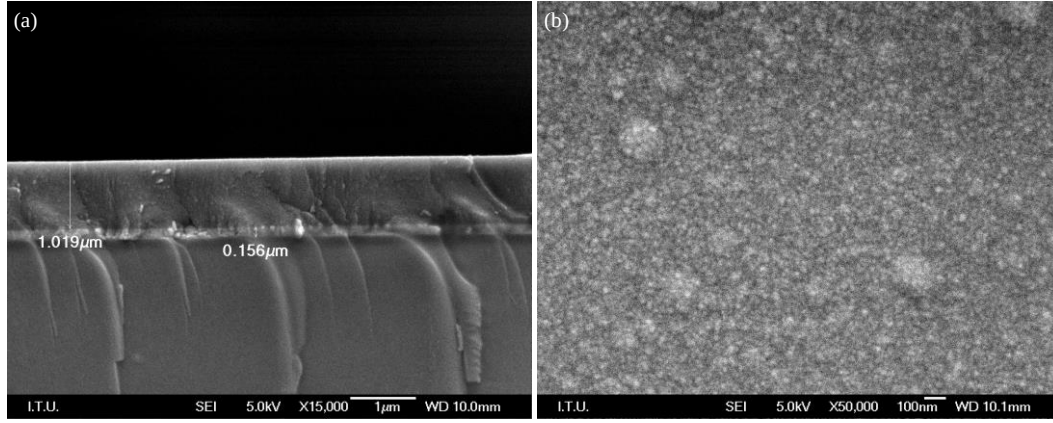
Numune	Altlık	Voltaj (kV)	Güç (kW)	Emisyon Akımı (A)	Ortalama Kaplama Hızı(Å/s)	İnce Filmin Kalınlığı (nm)
D4	c-Si	8,47	0,41	0,046	3,2	208,1
D5	c-Si	8,44	0,42	0,050	2,9	86,2
D6-1	Corning Cam	8,90	0,55	0,061	3,2	1019
D6-2	ITO Cam	8,90	0,55	0,061	3,2	1019

Şekil 6.1’de c-Si altlıklar üzerine büyütülen düz a-Si ŞİF’lerin arakesit ve yüzey morfolojilerini gösteren FEG–SEM fotoğrafları verilmiştir. Şekil 6.1(a) ve (b) D4 numunesine, Şekil 6.1(c) ve (d) ise D5 numunesine ait olan FEG-SEM fotoğraflarıdır. Her iki filmin arakesiti benzer yapıda olup; yoğun, sürekli, yüzeye iyi tutunmuş ve homojen özelliktedir. Düz a-Si ŞİF’lerin yüzeyleri incelendiğinde ise her iki filmin yüzey morfolojilerinin de benzer yapıda olduğu görülmektedir. Yüzeyler pürüzlü bir yapıya sahip olup tamamen düzgün değildir. Yüzeyin her tarafına homojen olarak dağılmış küçük adacıkların olduğu görülmektedir ve bu adacıklı yapı yüzey pürüzlülüğüne sebep olmaktadır. Yüzeydeki küçük ve homojen olmayan tanelerden oluşan bu morfoloji düz a-Si için beklenen bir sonuçtur. Filmin büyümesi sırasında etkili olan adatom mobilitesi, buhar akış hızı ve film kalınlığı yüzeydeki taneciklerin boyutunu da belirlemektedir. D4 numunesinin yüzeyindeki adacıkların D5 numunesinin yüzeyi ile karşılaştırıldığında, oluşan adacıkların biraz daha büyük yapıda olduğu görülmektedir. Bu durumun, buhar akış hızı ve daha fazla filmin kalınlığı ile doğru orantılı olarak değiştiğini söyleyebiliriz. Yani film kalınlığı arttıkça yüzeyde oluşan adacıklar genişleyerek daha büyük tanecikler oluşturarak pürüzlülüğünün artmasına sebep olmaktadır (K. Sharma et al., 2011; Yoshioka, Matsuyama, & Kamisako, 2002).



Şekil 6.1 : c-Si altlık üzerine büyütülen düz a-Si ince filmlerin FEG–SEM fotoğrafları.

Şekil 6.2’de D6 numunesine ait kesit ve yüzey morfolojilerini gösteren FEG–SEM fotoğrafları verilmiştir. Kesit morfolojisi, c-Si üzerine büyütülen düz a-Si ince filmle ile benzer yapıda olup homojen ve kesintisizdir. Film üzerinde oluşan çizgiler kırılma sırasında oluşan kırılma izleridir. Şekil 6.2(b)’de verilen yüzey morfolojisine bakıldığında yüzeyin pürüzlülüğü ve yüzeyde oluşan adacıklı yapı burada da görülmektedir. Filmin kalınlığının artmasından dolayı, beklendiği gibi adacıklar büyümüş ve daha belirgin hale gelmişlerdir (Yoshioka et al., 2002). Bu şekilde c-Si üzerine büyütülen filmdeki taneciklere oranla daha büyük tanecikler elde edilmiş ve bu durum yüzeydeki pürüzlülüğün artmasına sebep olmuştur. Yüzeydeki tanecikler daha belirgin olmakla beraber bazı yerlerde birleşip büyüyerek damlacık gibi görünmektedir. Ayrıca kesitten verilen fotoğrafa daha yakından bakıldığında yüzeyde tanecik olarak görülen her bir nokta, yüzeye dik olacak şekilde, çok ince kolonsal yapılar şeklinde büyümüştür.



Şekil 6.2 : ITO cam altlık üzerine büyütülen düz a-Si ince filmlerin FEG–SEM fotoğrafları.

6.1.1.2 Eğik a-Si şekilli ince filmlerin büyütülmesi morfolojik özellikleri

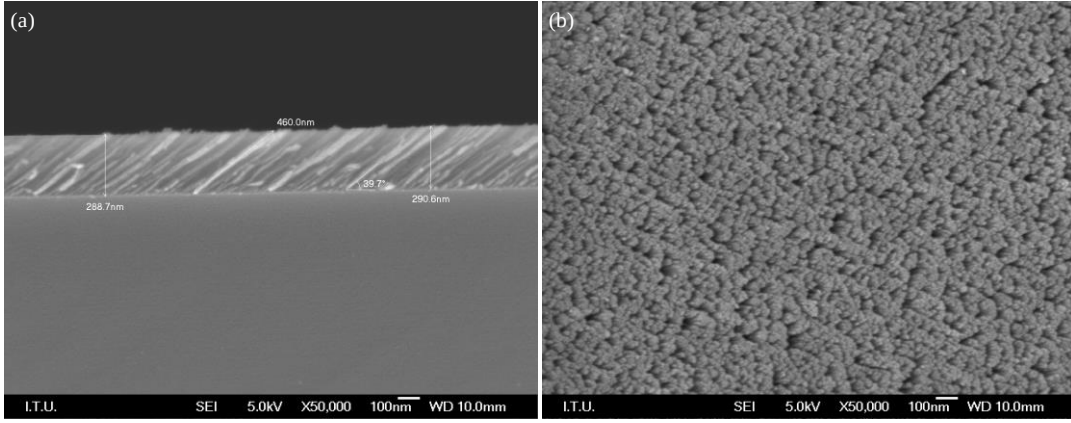
Düz a-Si ince filmlerin optimizasyonunun ardından, eğik nanokolonlu a-Si ŞİF’ler çalışılmıştır. Eğik a-Si ŞİF elektron demeti buhar biriktirme sisteminde eğik açı ile biriktirme (GLAD) yöntemi kullanılarak büyütülmüştür. Kaplama sırasında daha önce grubumuzda yapılan çalışmalarda uygun değer olduğu belirlenen 80° altlık eğim açısı kullanılmıştır. Eğik a-Si ŞİF’ler c-Si, Corning cam ve ITO kaplı cam altlıklar üzerine büyütülmüştür. Düz a-Si ince filmlerin büyütülmesi sırasında buhar akış hızı optimize edilmiş değer olan 3 Å/s olacak şekilde seçilmiştir. Çizelge 6.2’de eğik a-Si ŞİF’lerin büyütülmesi sırasında kullanılan parametreler verilmiştir. Eğik a-Si ŞİF’lerin büyütülmesi sırasında da, kuartz kristal monitöründen kalınlık değeri baz alınarak ince filmlerin büyütülmesi yapılmıştır. Kuartz kristal monitörden okunan kalınlık değeri eğik filmin kolon uzunluğuna karşılık gelmektedir. Şekilli ince filmin kalınlık değerinin ve morfolojik yapısının belirlenmesi SEM analizleri ile yapılmıştır.

Çizelge 6.2 : Eğik a-Si ince filmlerin deney parametreleri.

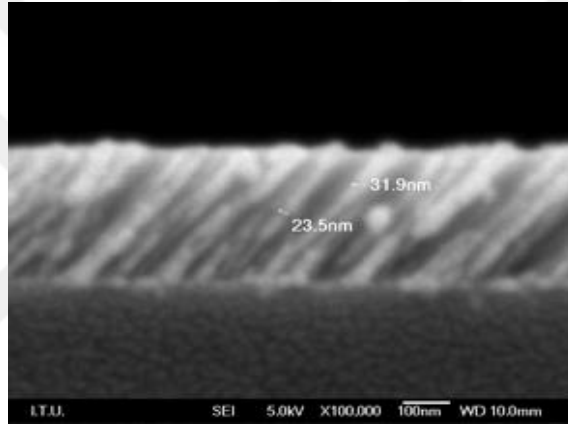
Numune	Altlık	Voltaj (kV)	Güç (kW)	Emisyon Akımı (A)	Altlık Açısı	Ortalama Kaplama Hızı(Å/s)	İnce Filmin Kalınlığı (nm)
E5	c-Si	7,24	0,56	0,076	80	3,0	290,6
E6	Corning Cam	7,30	0,57	0,076	80	3,1	251,2
E6	ITO Cam	7,30	0,57	0,076	80	3,1	251,2

Eğik a-Si ŞİF’in optimizasyonunun ardından organik–inorganik hibrit heteroeklemlerde kullanılacak olan ŞİF’ler belirlenen parametreler kullanılarak c-Si (E5), Corning cam ve ITO kaplı cam (E6) altlıklar üzerine büyütülmüştür. Şekil 6.3’te c-Si üzerine eğik a-Si ŞİF’in yüzey ve kesit morfolojisini gösteren FEG–SEM fotoğrafları verilmiştir. Altlığın belirli bir eğim açısında durması buhar akış yönünü

sınırlayarak, filmi kolonsal yapıda büyümeye zorlamaktadır. Eğik kolonlar buhar akışı yönünde büyüyerek boşluklu yapıda bir ince film oluştururlar. Buhar akış hızı eğik kolonların yoğunluğu açısından önemli bir parametredir. Yüksek buhar akış hızı, daha fazla çekirdeklenme noktası anlamına geldiğinden dolayı kolonların daha sık şekilde yerleşmesine sebep olmaktadır. Eğik nanokolonsal filmler ile yapılan daha önceki çalışmalardan sahip olunan bu bilgi doğrultusunda, kullanılan 3 Å/s'lik buhar akış hızı kolonların sık yerleşmesine sebep olmuştur. Gölgeleme etkisinden dolayı kolon büyümelerinin farklı boyda olduğu görülmektedir. Gölgelemeden etkilenecek büyüemeyip kısa kalan kolonlar ve komşuluklarında bulunan kolonların ise yukarıya doğru çapını arttırarak büyüdüğü belirlenmiştir. Kolonsal büyüme mekanizmasını kontrol eden gölgeleme etkisi ve adatom difüzyonunun etkisinden farklı boylarda büyüyen kolonlar gözenekliliği arttırırken, kısa kolonun yanında büyüme devam eden kolonun genişlemesi ile kolon yarıçapının da değişmesine sebep olmaktadır (K Robbie & Brett, 1997; Taschuk, Hawkeye, & Brett, 2010). Şekil 6.3(b)'de ise filmin yüzey morfolojisine bakıldığında eğik nanokolonların birbirinden ayrık ve boşluklu yapısı yüzey morfolojisinde de görülmektedir. Her bir kolonun diğerinden bağımsız şekilde yerleşmesi ve ayrı şekilde büyüme devam etmesi filmin yüzey morfolojisini etkileyerek, daha pürüzlü, gözenekli bir yapısı olan ve boşluk oranı yüksek bir filmin oluşmasına sebep olmuştur. Gölgeleme etkisinden kaynaklı olarak kolonların farklı boylarda olması pürüzlülüğü arttıran bir diğer etmendir. Düz a-Si ince film ile karşılaştırıldığında, kolonsal yapının yüzey pürüzlülüğünü ve gözenekliliğin hatırı sayılır oranda arttırdığını söyleyebiliriz. Şekil 6.4'te verilen arakesit fotoğrafında arakesite daha yakından bakılarak eğik nanokolonların kolon çapları ölçülmüştür. Eğik nanokolonların farklı çaplarda olması ve kolon çapının büyürken değişmesinden dolayı beklenen şekilde kolon çapları farklı değerlerde çıkmıştır.



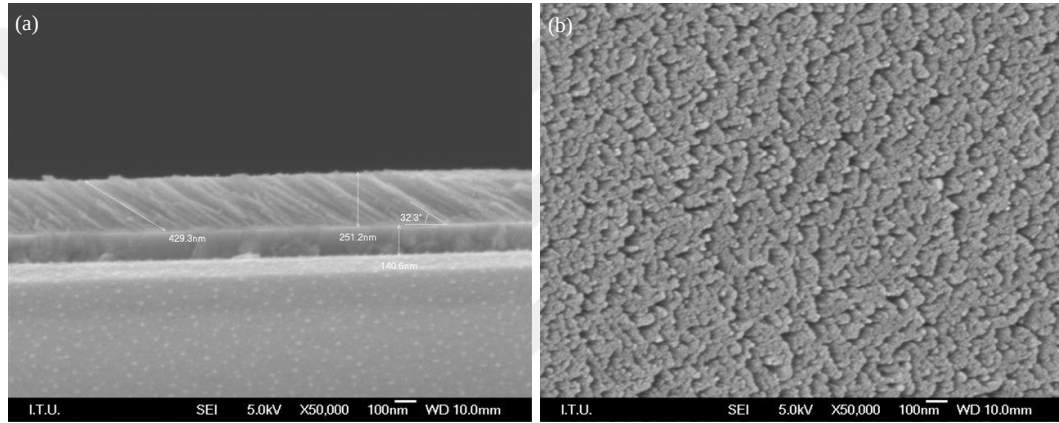
Şekil 6.3 : c-Si altlık üzerine büyütülen eğik a-Si ince filmlerin FEG–SEM fotoğrafları.



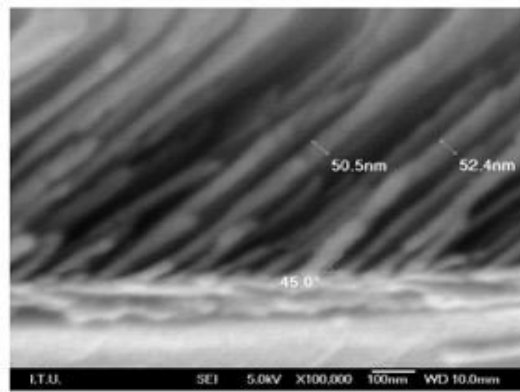
Şekil 6.4 : c-Si altlık üzerine büyütülen eğik a-Si ince filmde kolon kalınlık değerleri.

Şekil 6.5'te ITO kaplı cam altlık üzerine büyütülen a-Si ŞİF'in yüzey ve kesit morfolojisini gösteren FEG–SEM fotoğrafları verilmiştir. Filmin yüzey morfolojisi ise daha önceki eğik filmler ile benzer yapıdadır (Şekil 6.5(b)). Eğik nanokolonlar arası düzenli boşluklar burada daha çizgisel yapıda ve daha belirgin halde görülmektedir. Gölgeleme etkisi, burada eğik kolonları çizgisel olarak ayırmıştır. Şekil 6.6'da verilen kesit görüntüsünde de görüldüğü üzere farklı boylarda ve çap kalınlıklarında kolonlar büyümüştür. ITO kaplı cam altlık üzerine büyütülen eğik nanokolonların kolon çaplarının c-Si üzerine büyütülenlere oranla daha büyük olduğu belirlenmiştir. Eğik nanokolonlar büyüme sırasında altlığın epitaksisinden açık şekilde etkilenmektedirler. ITO cam altlığın yüzeyi, c-Si altlığın yüzeyine göre daha büyük taneciklerden oluştuğundan dolayı, burada büyüyen kolonlarda daha geniş şekilde büyümüştür. Kolon çaplarının farklı olması, filmin büyütülmesi sırasında kaplama şartlarından,

difüzyon sürecinden ve kolonların farklı büyüme süreçlerinden de kaynaklanmaktadır. Düşük adatom mobilitesi şartlarında ($T_s/T_M < 0,3$; T_s ; yüzey sıcaklığı, T_M sarf malzemenin erime sıcaklığı), oda sıcaklığında silisyum için ($T_s/T_M < 1,8$), gelen adatomların oluşan kolonların üstüne yapışmasıyla kolon çaplarından genişleme görülmektedir (Russell Messier et al., 2000; Taschuk et al., 2010). Çekirdeklenme yoğunluğu oluşan kolonlar arası boşlukları belirlediğinden kolon çapını ve kolon yoğunluğunu etkileyen bir diğer faktördür. Bu etkiye, gölgeleme etkisinin sebep olduğu, komşu kolonların büyümesini engelleyerek kendine daha geniş yer bulan ve büyürken genişlemeye de devam eden kolon büyüme sürecini de ekleyebiliriz. Bu üç etken büyütülen a-Si ŞİF'in kütsel yoğunluk değerlerini de doğrudan etkilemektedir.



Şekil 6.5 : ITO cam altlık üzerine büyütülen eğik a-Si ince filmlerin FEG–SEM fotoğrafları.



Şekil 6.6 : ITO cam altlık üzerine büyütülen eğik a-Si ince filmde kolon kalınlık değerleri.

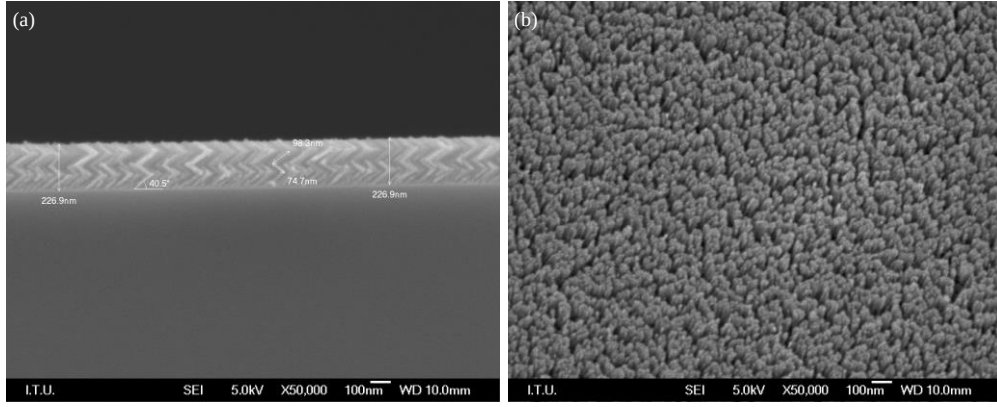
6.1.1.3 Zigzag a-Si şekilli ince filmlerin büyütülmesi ve morfolojik özellikleri

Eğik nanokolonların optimizasyonunun ardından, sonraki adımda zigzag nanokolonların büyütülmesine geçilmiştir. Zigzag nanokolonlar temelde eğik nanokolonların belirli frekansla 180° döndürülerek kolon yönelimlerinin değiştirilmesi ile oluşturulur. Dolayısı ile burada, önceki parametrelere ek olarak altlığın dönüş hızı optimize edilmiştir. Buhar akış hızı ve altlık açısı düz ve eğik filmlerin büyütülme parametreleri ile aynı kullanılmıştır. Buna göre buhar akış hızı 3 Å/s, altlığın eğim açısı ise 80° olarak seçilmiştir. Altlığın dönüş hızı 1 rpm ve 5 rpm olarak denenmiş; 5 rpm ile çalışılma kararı verilmiştir. Çizelge 6.3'te a-Si zigzag ŞİF'lere ait olan deney parametreleri ile c-Si, Corning cam ve ITO kaplı cam altlıklar üzerine büyütülmüştür. Altlığın döndürülme sayısı, zigzag katmanların sayısını belirlerken, sabit durma süresi ise zigzag filmi oluşturan katmanların kalınlığı ve eğik kolonların boyları üzerinde etkilidir.

Çizelge 6.3 : Zigzag a-Si ince filmlerin deney parametreleri.

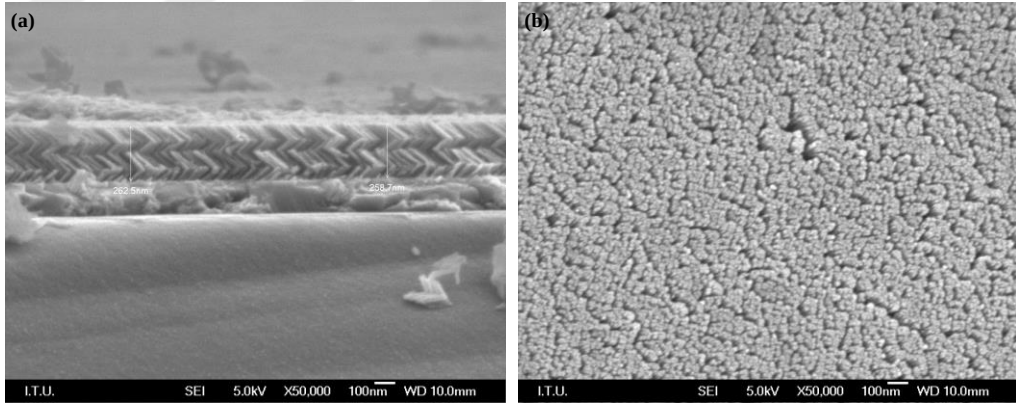
Numune	Altlık	Voltaj (kV)	Güç (kW)	Emisyon Akımı (A)	Altlık Açısı	Altlık Dönüş hızı (rpm)	Ortalama Kaplama Hızı (Å/s)	İnce Filmin Kalınlığı (nm)
Z7	c-Si	7,20	0,55	0,075	80	5	3,0	226,9
Z10-1	Corning Cam	7,21	0,61	0,081	80	5	2,9	262,5
Z10-2	ITO Cam	7,21	0,61	0,081	80	5	2,9	262,5

Şekil 6.7'de Z7 numunesine ait FEG–SEM fotoğrafları verilmiştir. Zigzag filmi büyütme sırasında, altlık ortalama olarak her 7,30 dakikada bir 5 rpm hızda 180° döndürülerek kolon yönelimi değiştirilmiştir. Her dönme zigzag katmanlardan birini oluşturur ve katmanların kalınlığı kolon boylarına doğrudan bağlıdır. Yüzey morfolojisinin görüldüğü fotoğrafta kolonlar arası boşluklar homojen şekilde dağılmıştır. Kolonların birbirinden bağımsız yapısı daha net görülmekle birlikte kolon boyları arasındaki yükseklik farkı da açık şekilde belirgindir. Kolonların boy farkı, yüzey pürüzlüğünü daha da arttırmıştır. Zigzag kolonların izotropik yöneliminin sebep olduğu yüksek gözeneklilik burada da görülmektedir ve kolon yöneliminin değişmesi filmin gözeneklilik oranının daha da artmasına sebep olmuştur. Gölgeleme etkisinden kaynaklanan bu durum, film gözeneklilik ile birlikte şekilli ince filmler için önemli değişkenlerdir.



Şekil 6.7 : c-Si altlık üzerine büyütülen zigzag a-Si ince filmlerin FEG–SEM fotoğrafları.

ITO cam altlık üzerine büyütülen zigzag a-Si şekilli ince filmlere ait, arakesit ve yüzey morfolojisini gösteren FEG–SEM fotoğrafları Şekil 6.8’de verilmiştir. Şekil 6.8(b)’de verilen yüzey morfolojisine ait olan fotoğraf daha önceki c-Si üzerine büyütülen örneklere benzer şekilde, ardışık dizilmiş zigzag kolonların aralarında homojen şekilde boşluklu yapı olup, belirli bölgelerde düzlemsel boşluklar görülmektedir. Bu boşlukların düzlem şeklinde oluşmasında gölgeleme faktörünün de etken olduğunu söyleyebiliriz.



Şekil 6.8 : ITO cam altlık üzerine büyütülen zigzag a-Si ince filmlerin FEG–SEM fotoğrafları.

6.1.1.4 Spiral a-Si şekilli ince filmlerin büyütülmesi ve morfolojik özellikleri

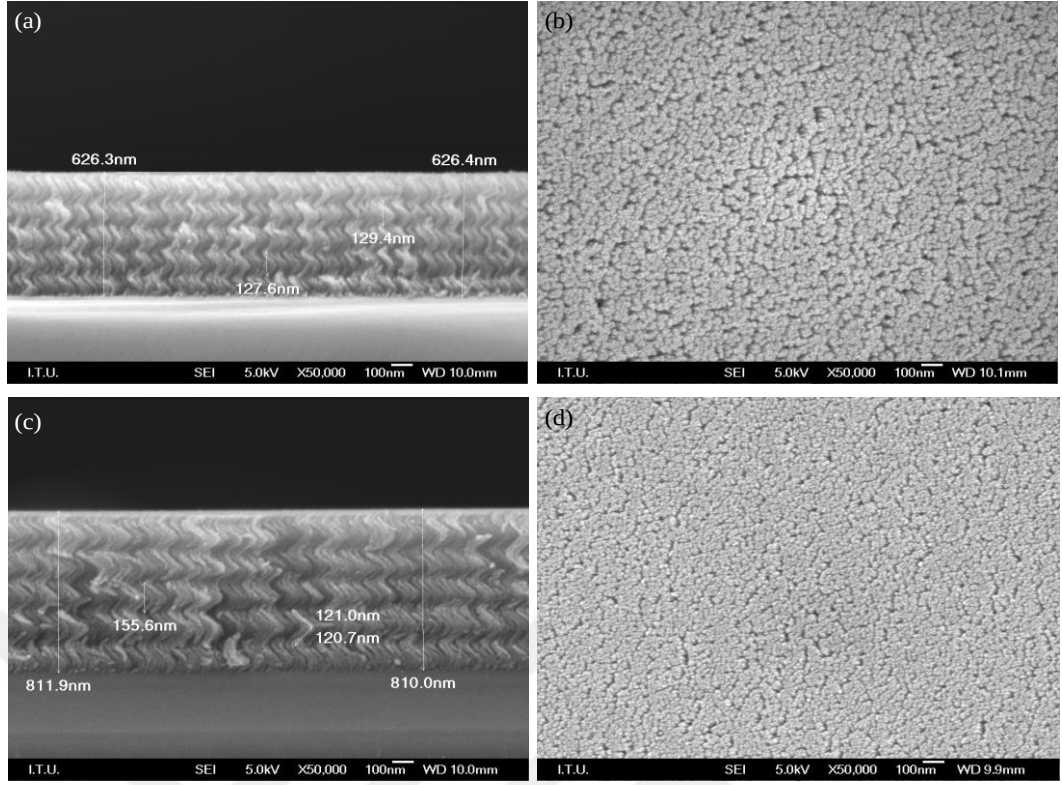
Çalışmanın bu kısmında ise son olarak spiral a-Si şekilli filmler üzerinde çalışılmıştır. Buhar akış hızı ve altlık açısı parametrelerine ek olarak, spiral nanokolonlu ŞİF’in özelliklerini belirleyen altlık dönüş hızı parametresi üzerinde çalışılmıştır. Eğik nanokolonlu filmlerden alınan referans ile altlık eğim açısı 80° olarak ile çalışmaya başlanmıştır ve altlık dönüş hızı 0,1 rpm (S2) ve 0,05 rpm (S3) değerleri kullanılmıştır.

Altlık dönüş hızının belirlenmesinin ardından spiral kolonların optimizasyonu için yeniden altlık açısı üzerinde çalışılmış ve 85° ile S7 numunesi hazırlanmıştır. Spiral kolonların optimizasyonun tamamlanmasını ardından altlık olarak kullanılacak olan S18 ve S19 numuneleri sırası ile c-Si, Corning cam ve ITO kaplı cam altlıklar üzerine büyütülmüştür. İlgili parametreler Çizelge 6.4'te verilmiştir.

Çizelge 6.4 : Spiral a-Si ince filmlerin deney parametreleri.

Numune	Altlık	Volta j (kV)	Güç (kW)	Emisyo n Akımı (A)	Altlık Açısı	Altlık Dönüş Hızı (rpm)	Ortalama Kaplama Hızı (Å/s)	İnce Filmin Kalınlığı (nm)
S2	c-Si	6,90	0,59	0,087	80	0,1	3,5	626,4
S3	c-Si	6,98	0,63	0,093	80	0,05	3,4	811,9
S7	c-Si	7,01	0,67	0,097	85	0,05	3,4	626,2
S18	c-Si	7,27	0,55	0,075	85	0,05	3,1	496,9
S19-1	Corning Cam	7,25	0,57	0,077	85	0,05	3,3	485,6
S19-2	ITO Cam	7,25	0,57	0,077	85	0,05	3,3	485,6

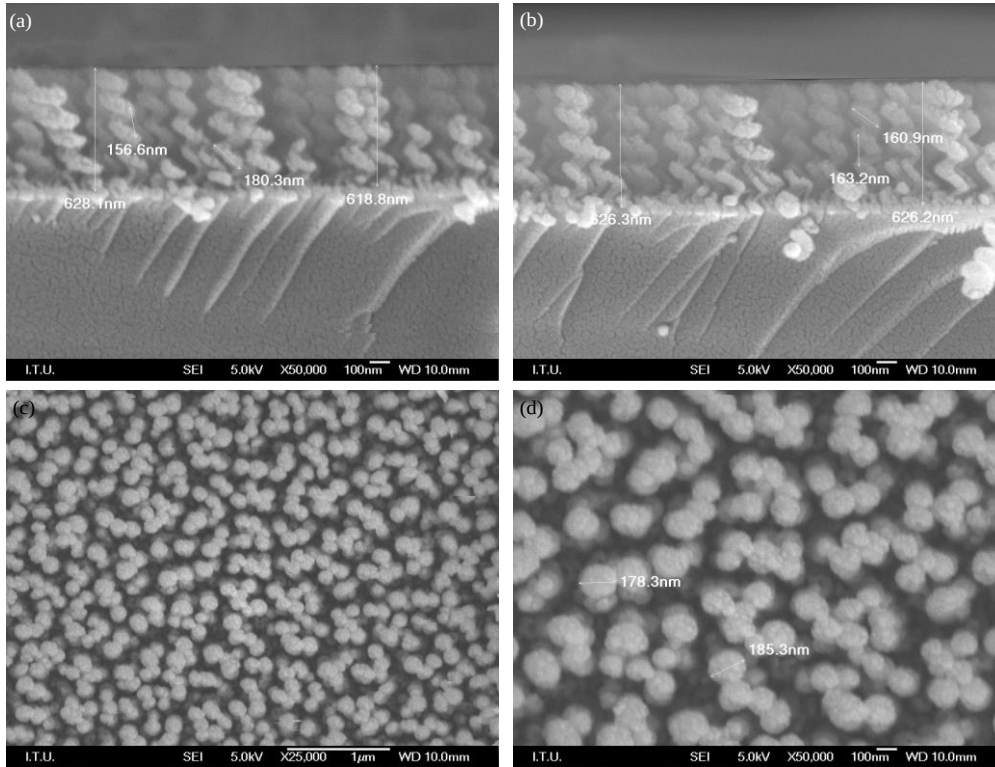
Spiral nanokolonun tam bir spiral yapıya sahip olabilmesi için altlık dönüş hızı bu aşamada en önemli parametredir. Bu sebeple, öncelikle S2 ve S3 deneme numuneleri çalışılmış ve bu seride üretilen spiral ince filmlerin FEG–SEM fotoğrafları Şekil 6.9'da verilmiştir. S2; 0,1 rpm, S3 ise 0,05 rpm altlık dönüş hızıyla büyütülmüştür. Spiral şekilli ince filmin kalınlık değerleri tabloda verilmiştir. Kolonlar spiral yapı sergilese de, çekirdeklenme yoğunluğu yüksek olduğundan kolonlar birbirine çok yakın şekilde hatta birbiri içine geçmiş şekilde büyümüştür. Yüksek çekirdeklenme yoğunluğu olmasına rağmen altlığın sürekli dönmesinden dolayı gölgeleme etkisi minimuma inmiştir. Bu sebeple tüm kolonlar büyümüş ve birbiri içine geçerek açık birer spiral şeklini almışlardır. Altlık dönüş hızının yarıya indirilmesi, spiralin büyüme uzunluğunu dolayısı ile boyunu arttırmış ve bir tam dönüşte oluşan spiral katmanın kalınlığı ve spiralin çap genişliği artmıştır (Şekil 6.9(c)). Bu sebeple altlık dönüş hızının spiral kolonun özelliklerini değiştirdiğini söyleyebiliriz. Arakesite bakıldığında kolon yönelimin sürekli değişmesinden dolayı gözeneklilik artmış gibi görünse de, sık çekirdeklenme yoğunluğundan dolayı yeteri kadar artmadığını; yüzey morfolojilerinin zigzag ve eğik kolonlu filmlere benzediğini ve ince filmin oldukça yoğun bir yapıda olduğu görülmektedir. Bu durumda, dönme hızının azalmasından dolayı artan spiral boyu ile birlikte anizotropik büyüme de etken rol oynamıştır (Russell Messier et al., 2000).



Şekil 6.9 : Spiral nano kolonlu S2 (a),(b) ve S3 (c), (d) numunelerinin kesit ve yüzeylerinin FEG–SEM fotoğrafları.

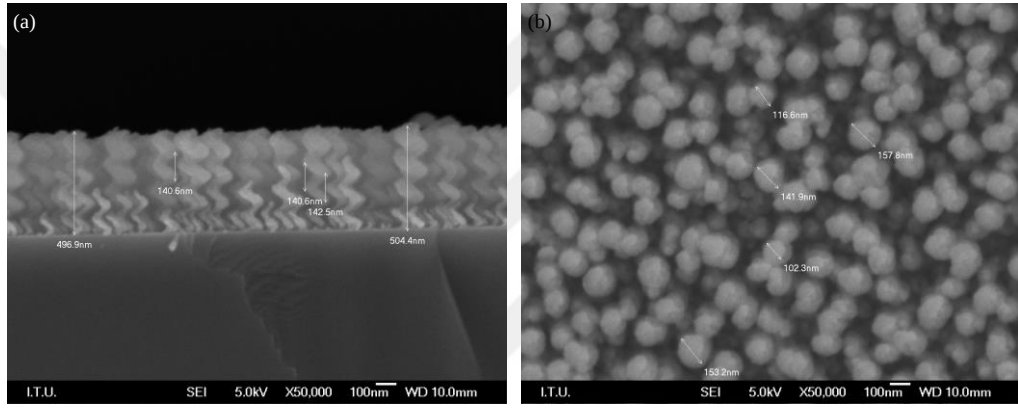
S2 ve S3 numunelerinin üretiminde kullanılan parametreler ile spiral kolonlar elde edilmiş ancak istenilen morfolojik yapı elde edilememiştir. Bu sebeple, altlık eğim açısı 85° ye arttırarak, çekirdeklenme yoğunluğunun azaltılması ve daha seyrek aralıklarla kolonların büyütülmesi hedeflenmiştir. Şekil 6.10'da eğim açısı 85° ve altlık dönüş hızı 0,05 rpm ile büyütülen S7 numunesine ait FEG–SEM fotoğrafları verilmiştir. Altlık açısındaki artış, atomik gölgeleme etkisi buhar akışının geldiği birim yüzeyi küçültür ve adatom mobilitesini kısıtlayarak gözenekliliği arttırmaktadır. Bu sebeple altlığın duruş açısının arttırılması, çekirdeklenme yoğunluğunu doğrudan azaltmış ve spiral kolonların birbirinden uzaklaşarak tamamen düzgün bir yapıda kapalı spiraller olarak büyümesini sağlamıştır. Her bir spiral, bir tam burğu şeklini alarak büyüme yönünde kesitten daha da kalınlaştığı, ayrıca bağımsız ve aralarında boşluklar bırakacak şekilde yerleştikleri görülmektedir (Russell Messier et al., 2000; Kevin Robbie et al., 2004). Şekil 6.10(c)'de görülen spiral kolonlar arası boşluklu yapı homojene yakın şekilde tüm yüzeyde görülmektedir. Her bir spiral nanokolon birbirinden bağımsız ve aralarında önemli oranda boşluk bırakacak şekilde büyümüştür. Gölgeleme etkisinin artması kolonlar arası mesafeyi arttırdığı gibi boy farkının da oluşmasına sebep olmuştur. Birbirine yakın olan kolonlardan bazıları

yakınındaki ile yapışmış gibi görünse de kesitten bu durum kontrol edildiğinde böyle bir birleşim görülmemektedir. Yüzey morfolojisine bakıldığında birbirine yakın olan bu kolonlar daha çok kolonun yanındaki bir başka kolona doğru eğilmesinden ileri gelmektedir. Spiral nanokolon büyüdükçe, kolonun üst katmanlarında buhar akışı doğrultusunda çapta genişleme gerçekleşmekte ve doğrudan spiralın çapını arttırmaktadır. Bu durum üst kısımların alt kısma göre daha geniş, ağır ve belirgin olmasına sebep olmaktadır. Şekil 6.10(d)'de yüzeye daha yakından bakıldığında kolon çaplarının farklı olduğu görülmektedir. Bu durum aslında kolon genişliğinden ziyade kolon boylarının aynı olmamasından dolayı boy farkından kaynaklanmaktadır. Yüzey morfolojileri incelendiğinde spiral kolonların ayrışması ile kolonlar arası boşluk oranının ciddi oranda arttığı açıkça görülmektedir. Kolonlar arası boşlukların artması da, spiral kolonun büyüme sırasında çapının genişlemesine sebep olmuştur. S2 ve S3 numuneleri ile karşılaştırıldığında, S7 numunesinin kaplama parametrelerinin daha iyi sonuçları verdiği ve istenilen morfolojinin tam olarak elde edildiğini söylemek mümkündür. Bu sebeple, organik yarıiletken ince filmin uygulanacağı altlıklarda kullanılacak olan spiral a-Si şekilli ince filmlerin üretilmesi için bu parametrelerin kullanılmasına karar verilmiştir. Spiral a-Si ŞİF'ler Çizelge 6.4'te verilen parametreler ile c-Si, Corning cam ve ITO kaplı cam altlıklar üzerine büyütülmüştür.

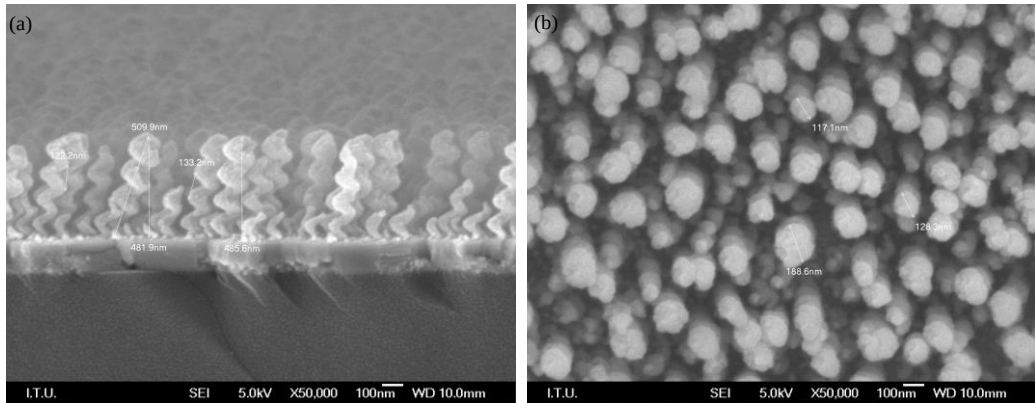


Şekil 6.10 : c-Si altlık üzerine büyütülen S7 numunesinin FEG–SEM fotoğrafları.

Şekil 6.11’de c-Si altlık, Şekil 6.12’de ise ITO kaplı cam altlık üzerine büyütülen spiral a-Si ŞİF’in FEG–SEM fotoğrafları verilmiştir. Her iki numunede benzer yapıda olup, spiral kolonlar çok muntazam şekilde ardışık olarak, aralarında yüksek oranda boşluk bırakacak şekilde yerleşmiştir ve tüm yüzey homojen bir yapıdadır. Filmin toplam kalınlığının ve spirallerin yükseklik değerlerinin aynı veya çok yakın ölçülmesi şekilli ince filmin her noktasında homojen olarak büyüdüğünü ve gölgelemeden etkilenmeyen kolonların neredeyse birebir aynı olduğunu göstermektedir. Gölgeleme etkisinden dolayı kısa kalan ve daha dar yarıçapta büyüyen kolonlar burada da görülmektedir. Bahsedilen bu kolonlar yüzey morfolojisinde daha aşağıda ve daha küçük çap genişliğine sahip olan kolonlardır.



Şekil 6.11 : c-Sialtlık üzerine büyütülen spiral a-Si ince filmlerin FEG–SEM fotoğrafları.



Şekil 6.12 : ITO cam altlık üzerine büyütülen zigzag a-Si ince filmlerin FEG–SEM fotoğrafları.

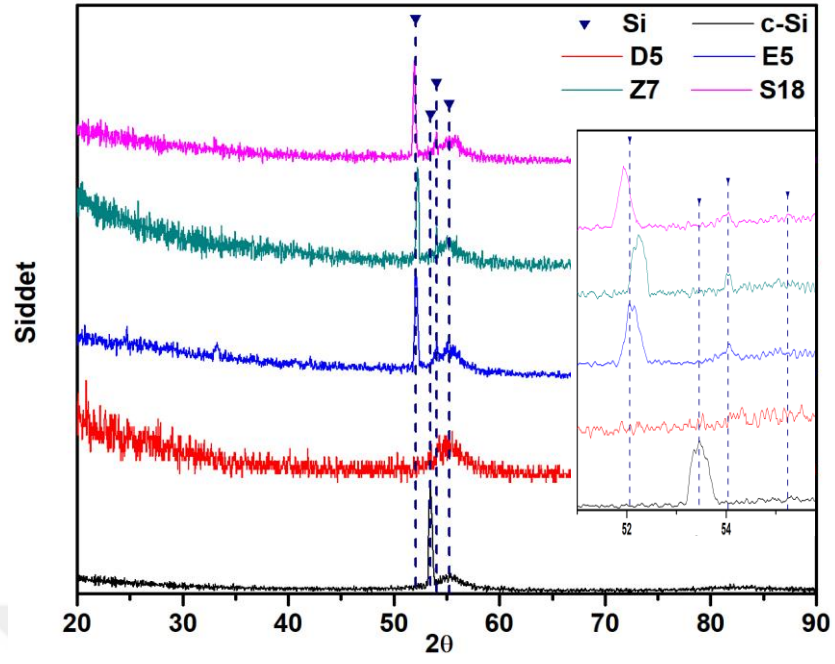
6.1.2 Şekilli a-Si İnce Filmlerin XRD ve Raman Analizleri

Üretilen ŞİF’lerin kristalografik yapısını incelemek amacıyla XRD analizleri yapılmıştır. Şekil 6.13’te c-Si altlıklar üzerine büyütülen düz, eğik, zigzag ve spiral

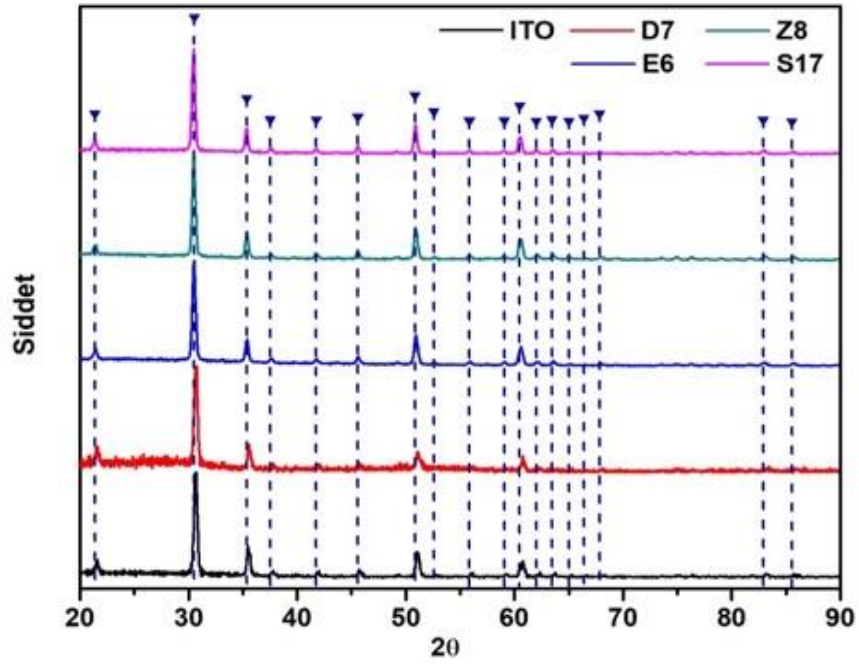
a-Si şekilli ince filmlerin XRD spektrumları verilmiştir, aynı spektrum üzerinde c-Si altlığın XRD deseni de gösterilmiştir. Düz a-Si ŞİF'in XRD spektrumunda 56° civarında, yapının tamamen amorf olduğunu gösteren bir dağılım piki belirlenmiştir. Diğer nanokolonsal yapıdaki a-Si ŞİF'lerin XRD spektrumları incelendiğinde ise c-Si altlığa ait olan ve 53,46°'ye yerleşen pikin yaklaşık olarak 1° kaydığı görülmektedir. Düz a-Si ince filmde gözlenmeyen ve altlıktan gelen bu pikin nanokolonsal yapıdaki ince filmlerin XRD spektrumunda gözlenmesinin sebebi bu iki yapının morfolojik olarak tamamen birbirinden farklı olmasından kaynaklanmaktadır. Düz a-Si'nin sürekli yapısı sebebi ile altlıktan herhangi belirgin bir etkileşim gelmezken, nanokolonsal filmlerde gözenekli yapıdan dolayı X-ışını kolonlar arası boşluklardan geçerek doğrudan altlık ile etkileşime girmektedir. Ancak altlık ile ince film etkileşimi sonucu oluşan iç gerilme ve dislokasyonlardan dolayı c-Si'a ait olan pikte kayma olduğu düşünülmektedir. ŞİF'lerin morfolojilerine bağlı olarak kayma oranında ve pik genişliğinde çok küçükte olsa farklılıklar bulunduğu görülmektedir. Nanokolonsal yapıdaki a-Si ince filmlerde dağılım pikinde düz a-Si ince filme oranla şiddetlenme olduğu gözlenmiştir. Dağılım pikindeki bu artışın sebebi yapıda bulunan kristalinitenin artması ile açıklanabilir. Küçük tane boyutu ve bu tanelerin yoğunluğu oluşan dağılım pikinin şiddetini ve genişliğini doğrudan etkilemektedir (Yu et al., 1998). Ayrıca tüm nanokolonsal yapıdaki filmlerde 54° civarında oluşmaya başlayan ikinci bir pik görülmektedir. Amorf yapı içerisindeki nanokristal oranı arttıkça geniş olan pikte değişimler gözlenmiş ve yapının kristalize olmaya başladığı noktada bir pik oluşmaya başlamıştır. İnce filmlerin kristalizasyonu, Si altlığın epitaksisi ile uyumludur (Buttard, Gentile, & Renevier, 2011). Nanokolonsal ince filmlerde kristal yapının oluşmaya başladığı ve yapının ağırlıklı olarak nanokristallerden oluştuğunu söyleyebiliriz.

Şekil 6.14'te ise ITO cam altlıklar üzerine büyütülen a-Si ŞİF'lerin XRD spektrumları verilmiştir. Burada, altlıktan gelen ve ITO kaplamaya ait olan piklerin şiddeti yüksek olduğu için Si'a ait olan herhangi bir pik belirlenememiştir.

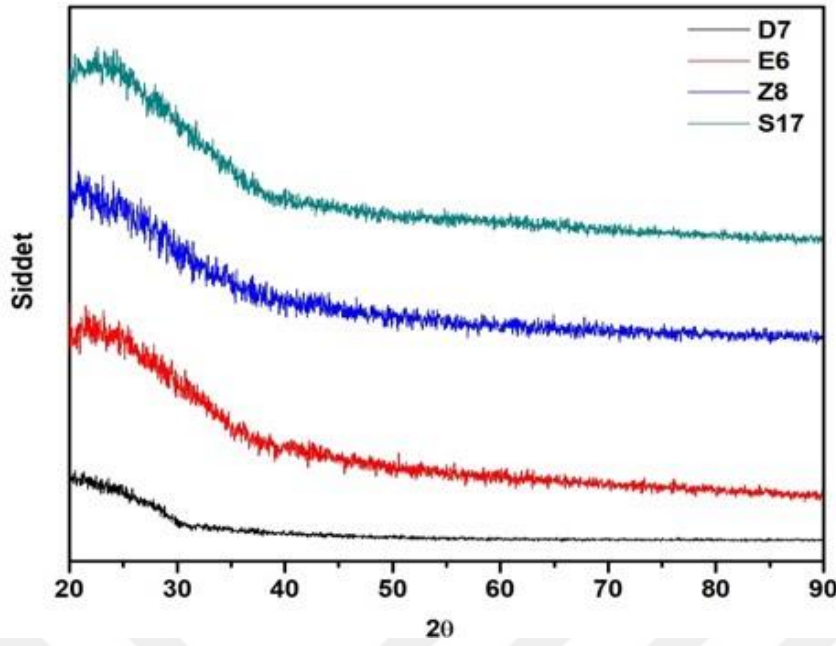
Şekil 6.15'te ise Corning cam üzerine büyütülen a-Si ŞİF'lerin XRD spektrumu verilmiştir. Büyütülen a-Si ŞİF'lerin tamamen amorf yapıda olduğu ve yine altlığın kristal yapısından etkilenecek amorf olarak büyümeye zorlandığını söyleyebiliriz.



Şekil 6.13 : c-Si ve c-Si altlık üzerine büyütülen a-Si ŞİF'lerin XRD paterni.



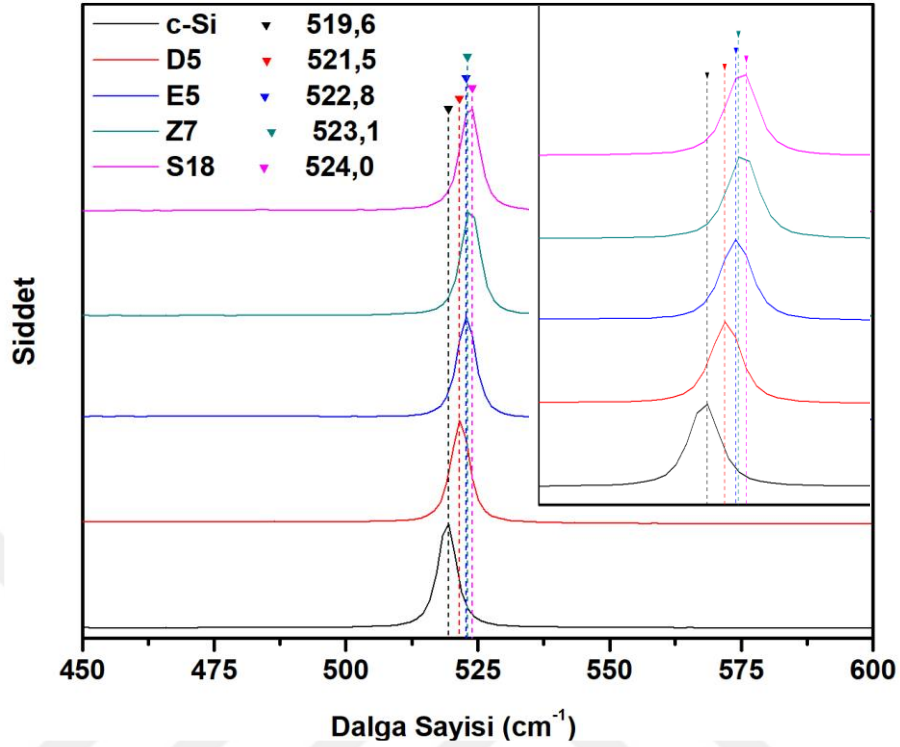
Şekil 6.14 : ITO cam altlık ve ITO cam altlık üzerine büyütülen a-Si ŞİF'lerin XRD paterni.



Şekil 6.15 : Corning cam altlık üzerine büyütülen a-Si ŞİF'lerin XRD paterni.

Şekilli a-Si ince filmlerin yapısal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla Mikro Raman spektroskopik ölçümler de gerçekleştirilmiştir. Ölçümler $350\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ aralığında yapılmıştır. Şekil 6.16'da c-Si altlıklar üzerine büyütülen düz, eğik, zigzag ve spiral a-Si ŞİF'lerin Raman spektrumları verilmiştir. Kristalin Si'a ait Raman piki 520 cm^{-1} 'de olduğu bilinmektedir. Burada, düz, eğik, zigzag ve spiral ŞİF'lerde yapılan ölçümlerde c-Si'a ait olan piklerin sırası ile $521,5$, $522,8$, $523,1$ ve $524,0\text{ cm}^{-1}$ 'e kaydığı belirlenmiştir. c-Si altlıklar üzerine büyütülen şekilli ince filmlerde Si pikindeki kaymanın, ince filmin morfolojisine bağlı olarak değiştiği ve arttığı açıkça görülmektedir. Şekilli ince filmlerin nanokristaller içerdiği, bir önceki kısımda verilen XRD spektrumlarında da görülmektedir. Elde edilen Raman spektrumları altlık+kaplamanın birleşik özelliklerini yansıttığı düşünülmektedir. Gözlenen pikler taban malzemeye aittir ve şiddetleri çok yüksek olduğu için yüzeylerindeki kaplamadan gelen Raman sinyallerini büyük ölçüde görünmez kılmaktadır. Bu durumda gözlenen kaymalar XRD desenlerinde gözleendiği gibi film birikme sürecinde gerçekleşen iç gerilme ve yapısal kusurlarla açıklanabilir. Si şekilli ince filmde ve ince film ile altlık yüzeyi arasında meydana gelen basma gerilmesinin Raman pikinin maviye doğru kaymasına sebep olduğu bilinmektedir (Han, Lorentzen, Weinberg-Wolf, McNeil, & Wang, 2003; Raman & Raman, n.d.). Elde edilen sonuçlara bakıldığında, şekilli ince filmin morfolojik yapısı değiştikçe, altlık üzerinde

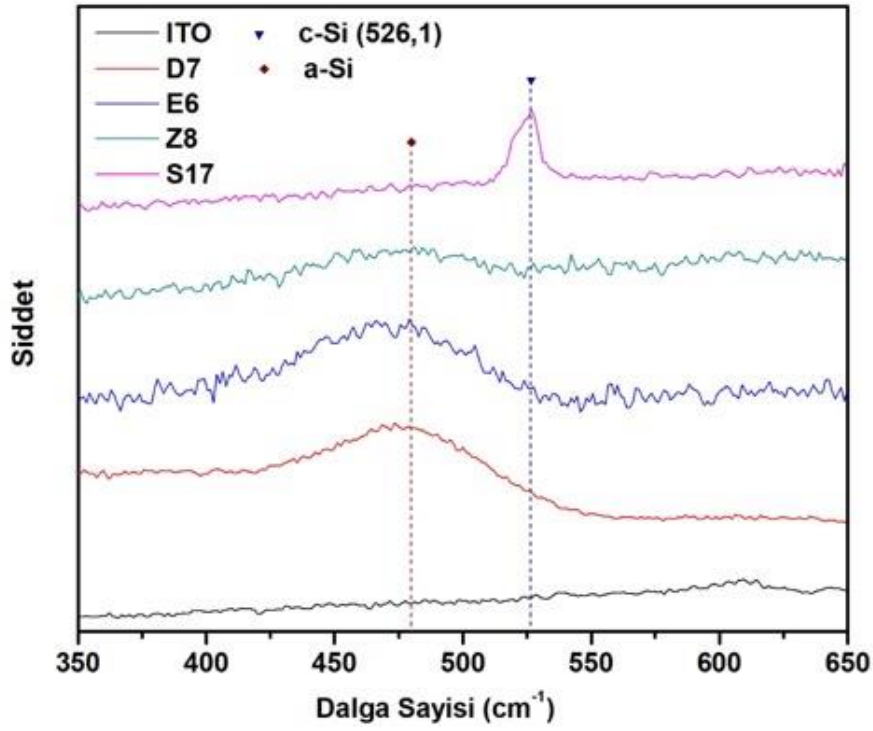
yaratılan basma gerilmesi şiddetinin maviye kayma etkisinin güçlendiğini söylemek mümkündür.



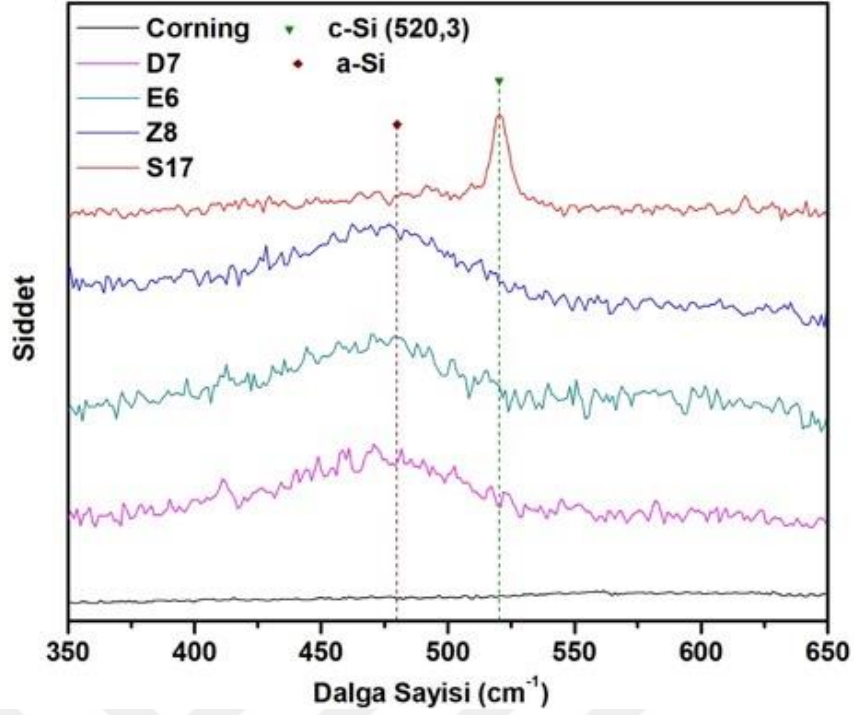
Şekil 6.16 : c-Si altlık üzerine büyütülen a-Si ŞİF'lerin Raman spektrumu.

Şekil 6.17'de ise ITO cam altlıklar ve Şekil 6.18'de Corning Cam altlıklar üzerine büyütülen a-Si ŞİF'lerin Raman spektrumları verilmiştir. Aynı şekillerde incelenen hem ITO hem de Corning cam tabanlara ait Raman spektrumları da yer almaktadır. Şekillerden izlenebildiği üzere taban malzemelerin bu frekans aralıklarında herhangi bir pik vermemektedir. Dolayısı ile kaplamalardan elde edilen Raman spektrumlarında gözlenen pikler yapılan kaplamalar ile ilintilidir. Düz, eğik ve zigzag a-Si şekilli ince filmlerin Raman spektrumları incelendiğinde 480 cm^{-1} civarında yerleşen geniş bir pik görülmektedir. Amorf Si'ye ait olan bu pik, amorf silisyumdaki enine optik modda titreşen Si-Si bağına ait olup, a-Si'yi karakterize eden Raman pikidir (Han et al., 2003; Viera, Huet, & Boufendi, 2001; Von Behren, Van Buuren, Zacharias, Chimowitz, & Fauchet, 1998). Spiral ŞİF'lerde amorf silisyuma tekabül eden geniş pikin dışında ITO cam altlık üzerinde biri 521 diğeri ise $526,6 \text{ cm}^{-1}$ 'de, Corning cam altlık üzerinde ise $520,3 \text{ cm}^{-1}$ de pik oluşumları belirlenmiştir. Bu pikler mikrokristalin silisyum yapılarına özdeştir ve yapının mikrokristalin olması halinde Raman spektrumlarında gözlenmeye başlarlar (Raman & Raman, n.d.). Spiral filmlerin nanokristal yapısının diğer ince filmlere göre daha güçlü olması ve morfolojik olarak farklı bir kolonsal

yapıya sahip olması mikrokristalinitenin sadece spiral filmler de gözlenmesinin açıkça sebepleridir. Düz, eğik ve zigzag Si filmlerde daha amorf bir yapıya sahip iken spiral a-Si ince filmlerde yapı daha çok mikrokristal yapıya kaymıştır. Bu durum hem diğer ince filmlerden farklı olarak Si'a ait bir Raman pikinin belirlenmiş olması, hem de pikin genişlemesinin bir sonucudur.



Şekil 6.17 : ITO cam altlık üzerine büyütülen a-Si ŞİF'lerin Raman spektrumu.



Şekil 6.18 : Corning cam altlık üzerine büyütülen a-Si ŞİF'lerin Raman spektrumu.

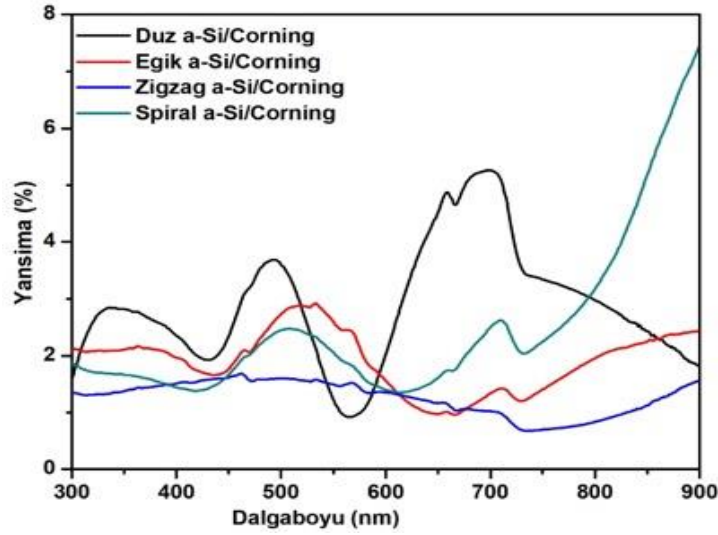
6.1.3 Şekli a-Si İnce Filmlerin Optik Özellikleri

Güneş pillerinde kullanılan malzemenin geçirgenlik ve yansıtma oranları pilin verimini doğrudan etkileyen parametrelerdir. Kullanılan malzemenin cinsi ve kullanım şekli optik özellikleri de değiştirmektedir. Fotovoltaik uygulamalarda kullanılan ince filmlerin yüksek geçirgenlik ve düşük yansıtma oranlarına sahip olması beklenir. Böylece gelen ışığın ince film ile etkileşiminin artması, absorpsiyon değerini yükselterek fotovoltaik dönüşüme daha fazla katkıda bulunması hedeflenir. Nanoyapı içeren ince filmlerin optik özelliklerinin, normal ince filmlerden farklı olduğu ve istenilen özelliklere sahip olacak şekilde değiştirilebildiği bilinmektedir. Nanoyapılar film içerisindeki saçılmayı artırarak güneş spektrumundan daha fazla foton yakalanması ile artan absorpsiyon sonucu oluşan yük taşıyıcısı miktarını ve taşıyıcıların toplanabilme oranını artırabilir. Özellikle nanotel ve nanokolonsal yapılar fotovoltaik uygulamalarda genişbant absorpsiyonunu ve foton yakalama verimini arttırmak için sıklıkla kullanılmaktadır (Adachi, Anantram, & Karim, 2013; Editors, Bhushan, & Sakaki, 2006; Hosseini Siyanaki et al., 2015).

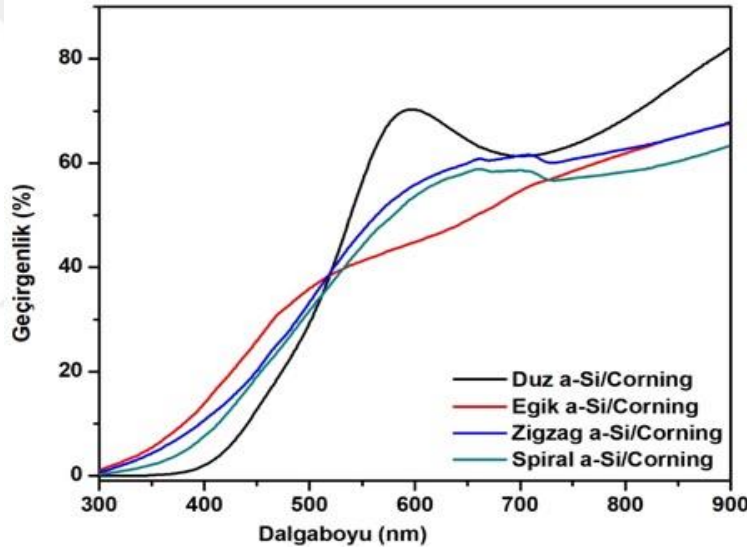
Elektron demeti buhar biriktirme yöntemi ile Corning cam altlıkların üzerine büyütülen düz, eğik, zigzag ve spiral nanokolonlu a-Si ŞİF'lerin yansıma, geçirgenlik ve absorpsiyon özellikleri 300–900 nm dalga boyu aralığında incelenmiştir. Corning

cam altlıklar üzerine büyütülen a-Si ŞİF'lerin yansımaya, geçirgenlik ve absorpsiyon grafikleri sırasıyla Şekil 6.19, Şekil 6.20 ve Şekil 6.21'de verilmiştir. a-Si şekilli ince filmlerin genel olarak yansımaya özelliklerine bakıldığında oldukça düşük yansımaya oranlarına sahip olduğu görülmektedir. Yakın kızılötesi bölgede düz, eğik ve zigzag ince filmlerin yansımaya oranı %2 civarında iken spiral ince filmin ise %8 civarındadır. Tüm spektruma bakıldığında ise üretilen filmler arasında düz a-Si ŞİF, diğer filmlere oranla en yüksek yansımaya oranına sahiptir. Görünür bölgede, düz a-Si filmin yansımaya oranı oldukça yüksek iken, kolonsal yapıya sahip olan filmlerin yansımaya oranlarının neredeyse yarı yarıya azaldığı görülmektedir. Eğik ve spiral kolonlu filmlerin görünür bölgedeki spektrumu, düz filmin spektrumuna benzerlik gösterse de, zigzag kolonlu filmin yansımaya spektrumu hem diğer kolonsal filmlerden farklı hem de en düşük yansımaya oranına sahiptir. Düz a-Si film, kolonsal yapıdaki ince filmlerden farklı olarak sürekli ve daha yoğun bir yapıya sahip olmasından dolayı diğer şekilli ince filmlerden farklı bir yansımaya spektrumuna sahiptir. Nanokolonsal yapıdaki ince filmlerin ise optik özelliklerinin, nanoyapı ve ışığın geliş açısı ile doğrudan ilgili olduğundan kolonsal yapı değişikçe optik özelliğin değişmesi beklenen bir sonuçtur (Geddes & Lakhtakia, 2005). Eğik ve spiral kolonlu ince filmlerin genel olarak benzer karaktere sahip olmasının sebebi, kolonların tek yönde büyümesi ve kolonlar arası boşlukların aynı yönlü olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Spiral ince filmde spiral kolonun büyümesi sırasında altlığın sürekli olarak dönmesinden kaynaklı olarak kolonun büyüme yönü değişse de yapının tamamına bakıldığında spiral kolonlar ve aralarındaki boşlukların dağılım oranı eğik filmin tek yönlü yönelimine az da olsa benzemektedir. Zigzag kolonsal yapıdaki filmde ise kolonlar arası boşlukların yönelimleri kolonların yönelimi ile değişmiştir. Bu da, kolona paralel olarak gelen ve film içerisine giren ışığın tam ters yönde büyütülmüş kolon ile etkileşimine sebep olmaktadır. Bu şekilde içeri giren ışığın yakalanma oranını arttırmıştır diyebiliriz. a-Si ŞİF'lerin bakıldığında ise düz a-Si ince filmin düz filmin geçirgenliği 600 nm civarında bir artış göstererek UV bölgeye yaklaştıkça azaldığı görülmektedir. Literatür ile uyumlu olan bu sonuç, a-Si düz ince filmlerin kalınlığına bağlı olarak değişkenlik gösteren enterferansın etkisi ile oluştuğu bilinmektedir. Film kalınlığının azalması ile kızılötesi bölgedeki geçirgenlik değerleri azalmakta ve görünür bölgeye yaklaştıkça piklerin keskinliği de azalarak daha geniş aralığa yayılmaktadır. Orta şiddetli geçirgenlik aralığı olarak adlandırılan bu bölgede (600–700 nm arası) absorpsiyon katsayısı büyük olduğundan, geçirgenlikte buna bağlı olarak azalmaktadır (Mulato, Chambouleyron, Birgin, &

Martínez, 2000; Swanepoel, 1983). Nanokolonsal yapıya sahip olan ince filmlerin geçirgenlik spektrumu ise beklendiği şekilde düz filmde farklıdır. Tüm filmlerde genel profil yakın kızılötesi bölgeden morötesi bölgeye doğru gittikçe geçirgenliğin azalması şeklinde olmasına rağmen, orta şiddetli geçirgenliğin olduğu bölgede enterferanstan kaynaklanan pikler nanokolonsal yapıdaki filmlerde görülmemektedir. 500 nm'ye kadar düz film daha düşük geçirgenlik oranına sahip iken, 500 nm'den sonra nanokolonsal filmlerin daha düşük geçirgenlik değerlerine sahip olduğu grafikten görülmektedir. Ayrıca bant kıyısı denilen ve geçirgenlik oranının hızlıca azaldığı bölge tüm a-Si ŞİF'ler için 500 nm civarındadır. Düz a-Si'un bant kıyısı değeri 400–600 nm aralığına yerleşmiş iken, nanokolonsal filmlerde 600 nm'den başlayan bant kıyısının 300 nm'ye kadar kaydığı ve genişlediği görülmektedir. Enterferans etkisinin ortadan kalkması ve bant kıyısının genişlemesi doğrudan filmin morfolojik yapısı ile ilişkilidir. Düz filmin sürekli yapısının, nanokolonsal filmin boşluklu yapısı ile yerdeğiştirmesi, enterferans etkisini ortadan kaldırmış ve gelen ışığın hem filmin içine girme derinliğini hem de geçirgenlik oranını değiştirmiştir. Düz filmin diğer şekilli ince filmlerden daha yoğun bir yapıya sahip olmasından dolayı, gelen ışığın filmin içine girmesinin sınırlı bir bölgede gerçekleşmesine sebep olur. Bu durum açıkça enterferansın da gerçekleşmesi ile absorpsiyonun sınırlı oranda meydana gelmesi ve geçirgenliğin daha yüksek olması anlamına gelmektedir. Nanokolonsal yapıya sahip olan filmlerde ışığın difüz derinliği artmıştır. Bu durum, öncelikle film ile ışığın daha fazla oranda etkileşime girmesi ve geçirgenliğin azalması anlamına gelmektedir. Kolonsal yapıya sahip olan eğik, zigzag ve spiral ŞİF'ler de ise durum beklendiği üzere geçirgenlik oranının gittikçe azaldığı görülmektedir. Nanoyapı, ince filmlerde film içerisindeki saçılmayı, absorpsiyonu ve güneş spektrumundan yakalanan fotonlar ile oluşan yük taşıyıcısı oranını arttırmaktadır (Editors et al., 2006).



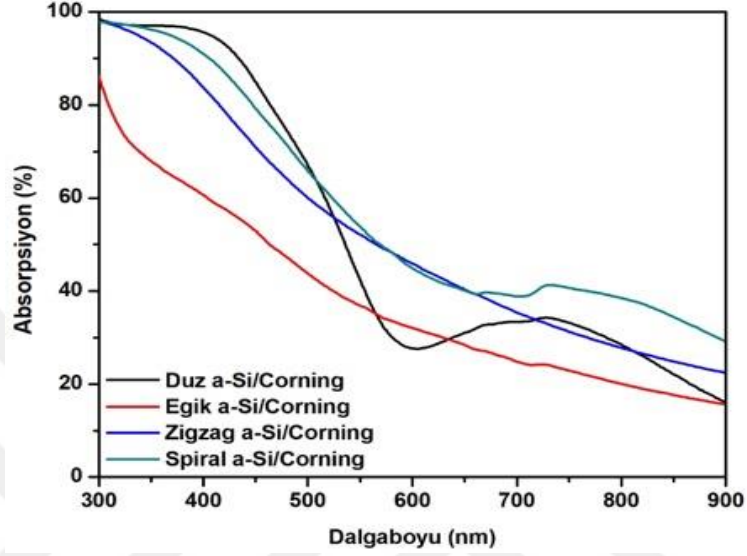
Şekil 6.19 : a-Si ŞİF'lerin yansima spektrumu.



Şekil 6.20 : a-Si ŞİF'lerin geçirgenlik spektrumu.

Absorpsiyon grafiği incelendiğinde ise ortalama en yüksek absorpsiyonun spiral a-Si ŞİF'te olduğu görülmektedir. Kolon yönelimine ve paketleme yoğunluğuna bağlı olarak gelen ışığın film içerisine nüfuz derinliği ve Si kolon ile etkileşiminde ışığın absorpsiyonunu arttırdığını söyleyebiliriz. Kolonlar arası boşlukların artması ile filmin paketleme yoğunluğu oranı azalır. Değişen film kompozisyonu bant kuyusunu ultraviyole bölgeye daha fazla yaklaştırarak maviye kayma etkisini gösterir (Xiao et al., 2008). Nanokolonsal yapıdaki filmlerin kolon yönelimine bağlı olarak gelen ışığı seçilimli olarak geçirdiğinden dolayı eğik filmlerdeki tek yönde olan kolon yönelimi burada geçirgenlik oranının diğer filmlere göre daha fazla olmasına sebep olmuştur. Zigzag kolonun belirli periyotta değişen yönelimi ve spiral kolonların sürekli değişen

kolon yönelimi sayesinde yüzeye farklı doğrultularda gelen ışığı yakalanarak absorpsiyona dâhil edilmesini sağlamıştır. Spiral kolonun sürekli değişen yönelimi ise gelen ışığın yönünden bağımsız olarak, ışığın malzeme ile etkileşimine katkı sağlamıştır. Bu sebeple, sırası ile spiral ve zigzag filmlerin absorpsiyonu eğik filmlere göre daha fazla iken geçirgenlik oranları ise daha düşüktür.



Şekil 6.21 : a-Si ŞİF'lerin absorpsiyon spektrumu.

Nanoyapıdaki ince filmlerin optik özelliklerinin değiştirilebilmesi, yarıiletken malzemenin yasak bant aralığının da değiştirilebileceği anlamına gelmektedir. Güneş pillerinde kullanılacak olan nanoyapılı ince filmlerin yasak enerji aralığının belirlenmesi bu açıdan önem teşkil etmektedir. Bu şekilde, optik spektrumda verimli olarak kullanılan bölgeler belirlenerek, kullanılan katmanlar ile optik spektrumdan daha geniş bir aralıkta yarar sağlanabilir. Bu amaç ile, şekilli a-Si ince filmlerin optik yasak enerji aralıklarının belirlenmesi için spektral geçirgenlik ölçümlerinden alınan veriler kullanılarak denklem 4.1'de belirtildiği gibi optik absorpsiyon katsayıları hesaplanmıştır.

$$\alpha = -\frac{\text{Log}(1-T)^2}{d} \quad (4.1)$$

Burada, T geçirgenlik değeri, d ise büyütülen ince filmlerin kalınlığıdır. Denklem 4.1'den elde edilen α optik absorpsiyon katsayısı, yarıiletkenlerin yasak enerji aralığının hesaplanması için kullanılan ve denklem 4.2'de verilen Tauc kanununda yer almaktadır. Optik absorpsiyon katsayılarının belirlenmesinin ardından,

Tauc kanunu yardımı ile şekilli a-Si ince filmlerin optik yasak enerji aralıkları belirlenmiştir. Tauc kanunu;

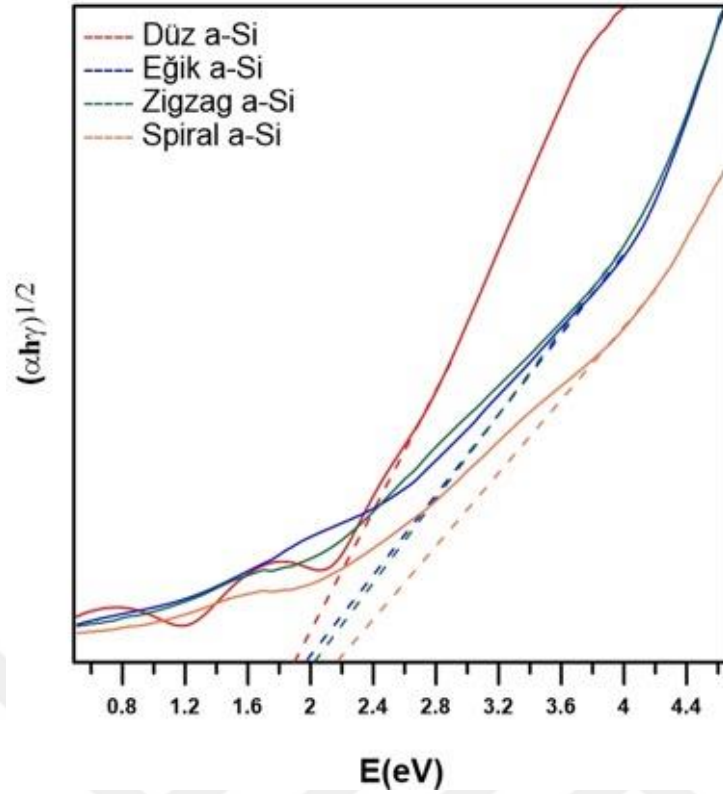
$$(\alpha h\nu)^{1/2} = A(h\nu - E_g) \quad (4.2)$$

şeklinde verilir. Burada, $h\nu$ foton enerjisi, α absorpsiyon katsayısı, A orantılı bir sabit ve E_g Tauc enerji aralığını ifade eder. Tauc denkleminde, $(\alpha h\nu)^2$ 'nin $(h\nu)$ foton enerjisine karşılık çizilen grafikte eğrilerin x-eksenini kesecek şekilde fit edilmesi ile optik yasak enerji aralığı değerleri belirlenir. Bu yöntem kullanılarak, ED-FBB tekniği ile Corning cam altlıklar üzerine büyütülen şekilli a-Si ince filmlerin yasak enerji değerleri hesaplanmıştır. Şekil 6.22'de verilen grafik kullanılarak optik yasak bant aralığı değerleri düz, eğik, zigzag ve spiral ŞİF'ler için sırası ile 1,88 eV, 1,96 eV, 2,02 eV ve 2,16 eV olarak hesaplanmıştır. Şekilli a-Si ince filmlerin yasak enerji aralığı değerleri 1,12 eV yasak enerji aralığına sahip olan c-Si ile karşılaştırıldığında oldukça yüksektir. Literatürde a-Si'nin optik yasak bant aralığı 1,6 eV civarında olduğu belirtilmektedir (Park, Kim, & Park, 2001). Düz a-Si ince film için hesaplanan optik yasak bant aralığı 1,88 eV olup, herhangi bir iyileştirme işlemi yapılmadan doğrudan ilk büyütme sonucu elde edilen filmde alınan sonuçtur. a-Si ince filmin içindeki nanokristal yapıların bu etkiye sebep olduğu düşünülmektedir. Nanokolonsal yapının değiştirilmesi ile yasak bant aralığının artması beklenen bir sonuçtur ve hesaplanan değerler bu öngörüyü ispatlamıştır.

Bu sonuçlar a-Si'nin şekilli film halinde büyütülmesi durumunda optik yasak bant aralığının da maviye doğru kaydığını göstermektedir. Literatür bilgileri ışığında silisyumda meydana gelen maviye kayma etkisinin iki sebepten kaynaklandığını söylemek mümkündür. Birincisi, kristalit boyutlarının çok küçük hale getirilerek kuantum hapsolması yolu ile silisyumun bant kıyılarının birbirine yaklaştırılması; ikincisi ise serbest yük taşıyıcılarındaki artışın fonon-plasmon modu olarak bilinen uzanımsal optik modda çift oluşturmalarıdır. Şekilli ince film olarak ürettiğimiz yapılarda kuantum hapsolmasına sebep olabilecek şekilde, kristalit boyutlarında bir küçülmeden bahsedemediğimizden dolayı, oluşan maviye kayma etkisinin ikinci sebepten dolayı gerçekleştiği düşünülmektedir.

Silisyum ince filmlerin, nanokolonsal yapılarının değiştirilmesi ile optik özelliklerinin değiştirilebildiğini elde edilen sonuçlar doğrultusunda söyleyebiliriz. Nanoyapıdaki kolonun şekli ve boşluk oranı gelen ışığın absorpsiyon oranını değiştirmektedir.

Nanoyapılı filmin içine giren ışığın arttırılması, ışığın kolonlar arasındaki saçılma miktarını ve ışık etkisi ile oluşan yük taşıyıcılarının sayısını doğrudan arttırır. Film içine difüz eden ışığın kolon boyunca uzanımsal etkileşimin artması absorpsiyonun dolayısıyla da yük taşıyıcılarının oranından artış demektir. Oluşan bu yük taşıyıcılarının kolon duvarlarından çıkışını sağlayarak azınlık yük taşıyıcılarının da elektriksel mekanizmaya katılımını sağlar (Editors et al., 2006). Silisyum yarıiletkeni indirekt bant yapısından dolayı valans bandının maksimum değeri ile iletkenlik bandının minimum değeri aynı doğrultuda değildir. Soğurulan foton tarafından oluşan yük taşıyıcısının iletim bandına geçebilmesi için plazmon yardımı ile kristal örgüye momentum transfer etmesi gereklidir. Bu etkiye fonon-plazmon etkileşimi denir. Absorpsiyon etkisi ile artan yük taşıyıcılarının oranı fonon-plazmon etkileşimlerini de değiştirmektedir (Han et al., 2003; Raman & Raman, n.d.). Raman spektrumlarında görüldüğü gibi modların öncelikle olarak oluştuğu görülmektedir. a-Si ince filmlerin nanoyapısının değiştirilmesi ve kristalit boyutlarının da küçülmesi ile silisyumun bant yapısında değişiklikler olduğu düşünülmektedir. Fonon-plazmon etkileşiminin artmasının bant kıyılarındaki geçişi kolaylaştırdığını söyleyebiliriz. a-Si ŞİF'lerin hesaplanan yasak bant aralığı değerlerine bakıldığında bu etkinin sırası ile düz, eğik zigzag ve spiral şeklinde arttığını söyleyebiliriz. Absorpsiyonun eşik değerinin yüksek enerjiye doğru kayması ile maviye kayma etkisinin güçlendiğini ve filmin yasak bant aralığının da arttığını söylemek mümkündür.

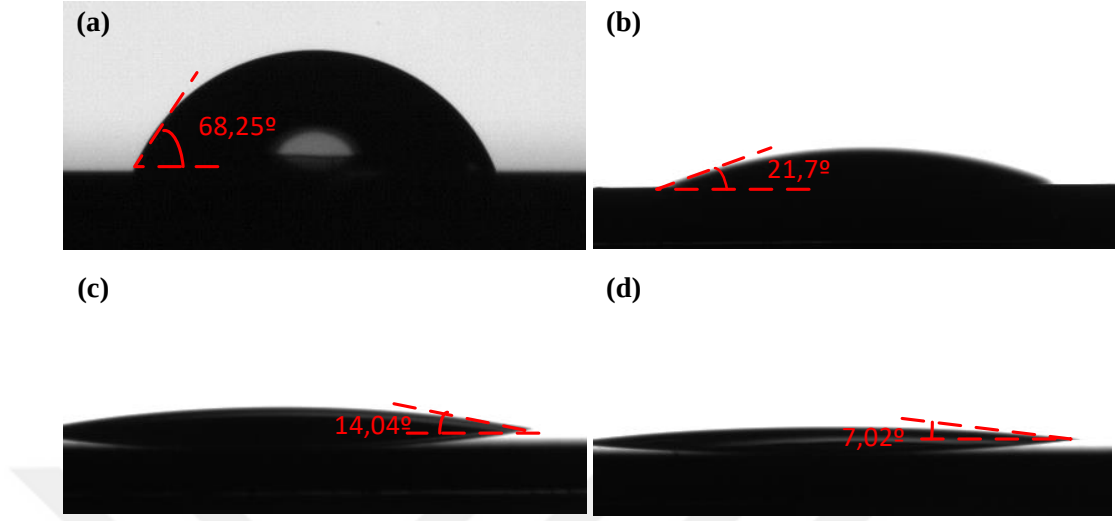


Şekil 6.22 : a-Si ŞİF'lerin $(\alpha h\nu)^{1/2}$ - $h\nu$ enerji grafiği.

6.1.4 Şekilli a-Si İnce Filmlerin Temas Açısı ve İslanabilirlik Özellikleri

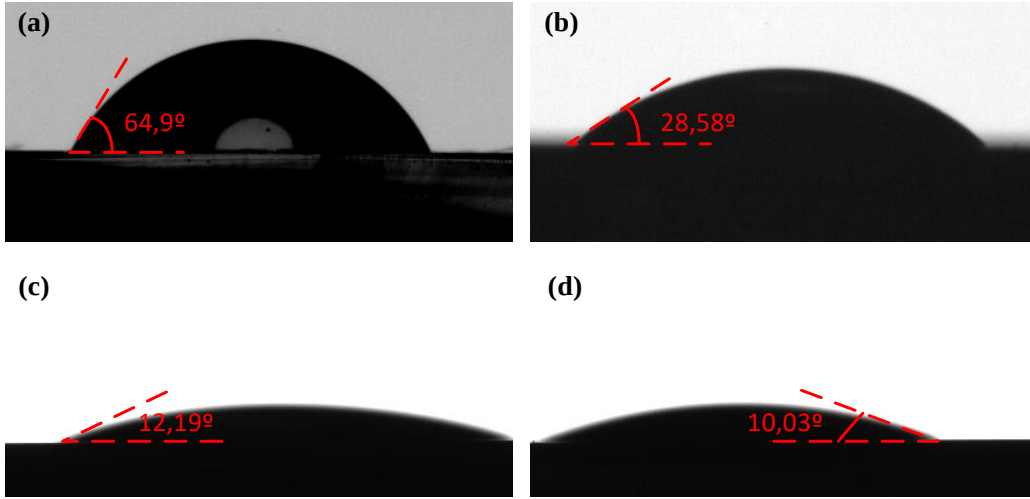
ED-FBB sistemi ile büyütülen şekilli a-Si ince filmlerinin üzerine organik yarıiletken ince filmler kimyasal sprej püskürtme yöntemi ile büyütülecektir. Çözelti yöntemiyle hazırlanacak olan ince filmlerin başarılı bir şekilde büyütülebilmesi için önemli özelliklerden birisi de altlık malzemesinin yüzeyinin ıslanabilirlik özelliğidir. Yüzeyin ıslanabilirlik özelliği hazırlanan filmin kalitesi, yüzeye tutunabilme özelliği ve ara yüzey etkileşimleri açısından oldukça önem teşkil etmektedir. Şekilli a-Si ince filmlerin yüksek orandaki boşluklu yapısının getirdiği başka bir avantaj da kimyasal sprej püskürtme yöntemi ile büyütülecek olan organik yarıiletken çözeltisinin bu boşluklu yapılara girerek filme difüz edeceğidir. Bu şekilde büyütülen organik yarıiletken filmin ŞİF'in içine ne kadar difüz ettiği, ŞİF ile arasında oluşan ara yüzey etkileşimlerini belirlemek amacı ile a-Si ŞİF'lerin temas açısı ve ıslanabilirlik testleri yapılmıştır. Şekil 6.23'te c-Si altlıklar üzerine büyütülen düz, eğik, zigzag ve spiral nanokolonlu şekilli ince filmlerin statik temas açısı ölçüm sonuçları verilmiştir. Düz, eğik, zigzag ve spiral nanokolonlu şekilli ince filmler için temas açısı değerleri sırası ile 68,25°, 21,7°, 14,04° ve 7,02° olarak belirlenmiştir. c-Si altlık için yapılan temas açısı ise 58,4° olarak ölçülmüştür. c-Si altlıklar üzerine büyütülen şekilli ince filmlerin

hidrofilik özelliğinin sadece düz a-Si ŞİF'te azalırken; eğik, zigzag ve spiral nanokolonlu ŞİF'lerde önemli ölçüde arttığı görülmektedir.



Şekil 6.23 : c-Si altlıklar üzerine büyütülen (a) Düz, (b) Eğik, (c) Zig-zag, (d) Spiral nano-kolonlu a-Si şekilli ince filmlerin temas açısı.

Şekil 6.24'te ise ITO kaplı cam altlıklar üzerine büyütülen düz, eğik, zigzag ve spiral nanokolonlu şekilli ince filmlerin statik temas açısı ölçüm sonuçları verilmiştir. Düz, eğik, zigzag ve spiral nanokolonlu şekilli ince filmler için temas açısı değerleri sırası ile 64,9°, 28,58°, 12,19° ve 10,03° olarak belirlenmiştir. ITO kaplı cam altlığın temas açısı değeri 87,83° olarak ölçülmüştür. ITO kaplı cam altlık üzerine büyütülen şekilli ince filmlerin temas açısı değerlerinin gittikçe azaldığı ve yüzeyin hidrofilik özelliğinin arttığı görülmektedir. Bu sonuçlar, beklendiği üzere, c-Si altlıklar üzerine büyütülen şekilli ince filmlerin sonuçları ile yakın değerlerde olup, ŞİF'lerin aynı davranışı sergilediği görülmektedir. Elde edilen bu sonuçlardan açıkça görülmektedir ki, şekilli ince filmin büyütüldüğü altlıktan bağımsız olarak, ıslatma özelliği doğrudan şekilli ince filmlerin morfolojik yapıları ile ilgilidir.



Şekil 6.24 : ITO cam altlıklar üzerine büyütülen (a) Düz, (b) Eğik, (c) Zig-zag, (d) Spiral nano-kolonlu a-Si şekilli ince filmlerin temas açısı.

Şekilli ince filmlerin, morfolojik açıdan incelendiğinde yüzeylerinin pürüzlü olduğu, kolonsal yapıların ve kolonlar arası boşluklar içerdiği FEG–SEM analizlerinde görülmüştür. Temas açısının tayini için kullanılan Young denklemi ideal yüzeyler için tanımlanmış olup, yüzey pürüzlülüğünü ihmal etmektedir. Şekilli ince filmlerin temas açısı sonuçları, yüzey pürüzlülüğü ile ıslanabilirlik özelliğinin doğrudan alakalı olduğunu göstermektedir. Pürüzlü yüzeylerin ıslanabilirlik özelliğinin belirlenmesi ve temas açısının tayini denklem 4.3’te verilen Wenzel modeli ile yapılabilir.

$$\cos \theta^* = r \cos \theta_Y \quad (4.3)$$

burada θ^* pürüzlü yüzeyin kontak açısı, r pürüzlülük faktörü ve θ_Y ise Young denkleminde gelen temas açısıdır. c-Si’nin temas açısı değeri ile karşılaştırıldığında a-Si ince filmlerin ilk aşamadan arttığı açıkça görülmektedir. Düz a-Si ŞİF’lerde görülen bu durum doğrudan yüzey pürüzlülüğünün artması ve amorf yapıdaki düzensizlik sebebi ile temas açısı artmaktadır. Eğik, zigzag ve spiral nanokolonlu ŞİF’lerin yüzeylerindeki pürüzlülük düz a-Si ŞİF’in yüzeyine göre daha fazla olmasına rağmen, nanokolonlar arası boşluklar düz filme göre çok daha fazla olduğu için temas açısının değeri oldukça düşmüştür. Kolonsal yapıdaki eğik, zigzag ve spiral ŞİF’lerin, boşluklu yapısı kapiler etkiyi arttırarak yüzeyin hidrofilik özelliklerini iyileştirmiştir. Yapılan ıslatma testleri, FEG–SEM analizlerinden alınan sonuçları ile uyumlu olup eğik, zigzag ve spiral a-Si ŞİF’lerin kolonsal yapıda ve kolonlar arası boşlukların olduğunu göstermiştir. Düz a-Si ince filmde başlayarak sırası ile eğik, zigzag ve spiral

nanokolonlu filmlerin temas açısı değerleri azalırken, yüzeylerin hidrofilik özelliklerinde iyileşme olduğu görülmüştür.

Elde edilen bu sonuçlar iki açıdan önemlidir. İlk olarak, kimyasal püskürtme tekniğinde çözelti ile çalışılacağından, bu yöntemle hazırlanacak olan ince filmlerde yüzeyin ıslanabilirlik özellikleri önemlidir. Hidrofilik özelliği oldukça iyi olan eğik, zigzag ve spiral nanokolonlu a-Si ŞİF'lerin bu açıdan yüksek avantaj sergileyeceği açıktır. Bir diğer avantaj ise, kolonsal yapı gösteren eğik, zigzag ve spiral a-Si ŞİF'lerin sahip olduğu yüksek porozite sayesinde, organik yarıiletken filmin hazırlanacağı çözeltinin hidrofilik özellik sayesinde kolonlar arasındaki bu boşluklu yapıyı doldurarak oluşturmaya başlamasıdır. Bu şekilde, kolonların arasının dolması ile organik–inorganik yarıiletkenler kullanılarak hazırlanan hibrit heteroeklemin ara yüzey etkileşim alanı doğrudan artırılmış olacaktır. Heteroeklemin etkileşim ara yüzeyinin artması ile ekleme gelen ışık ara yüzeyde daha derinlere ulaşarak fotovoltaik özellikleri iyileştirmesi beklenmektedir. Heteroeklem ile etkileşecek olan foton sayısının artması ile daha fazla sayıda fotoelektron oluşacak ve fotovoltaik özelliklerde doğrudan bir iyileşme gözlenmesi beklenmektedir. Literatürde yapılan daha önceki çalışmalarda, kitlesel yapıdan nanoyapıya geçildiğinde malzemenin elektronik, optik ve fotovoltaik özelliklerinin değiştiği, iyileştirilebildiği ve farklı özellikler elde edildiği bilinmektedir. Bu noktadan hareketle, güneş pilinin verimini arttırmak için hibrit heteroekleminde inorganik yarıiletken düz, eğik, zigzag ve spiral nanoyapılar şeklinde üretilmiş ve fotovoltaik ve optik özelliklerin geliştiği görülmüştür. Böylece, hibrit heteroeklem güneş pilinde akseptör tabakası olarak kullanılması planlanan a-Si ŞİF'lerin yüksek potansiyelde olduğu görülmüştür. Bunun yanında, a-Si ŞİF'lerin nanokolonsal yapısı ve kolonlar arası gözenekliliğin yüksek oranda olması, hibrit heteroeklemin ara yüzey bölgesinin alanı büyütülmüştür. Gelen ışığın ara yüzeye ulaşarak ışık etkisi ile oluşan yük taşıyıcılarının oluşumunu arttıracak, dolayısı ile de tasarlanan güneş pilinin veriminin artacağı anlamına gelmektedir. Nanokolonsal yapı sayesinde, yük taşıyıcılarının difüzyon mesafesi kısalmakta, nanopartikül yönteminde karşılaşılan elektron saçılmaları minimuma indirilmektedir. Bir diğer avantaj ise elektronun, yarıiletken şekilli a-Si matristen iletken cama geçişi sırasında meydana gelen kayıpların minimuma indirilmesidir.

6.1.5 Şekilli a-Si İnce filmlerin Elektriksel ve Fotovoltaik Özellikleri

ŞİF a-Si/c-Si heteroeklemlerin elektriksel ve fotovoltaik özelliklerini belirlemek amacıyla karanlık ve aydınlık ortamlarda akım-gerilim karakteristikleri ölçülmüştür. Heteroeklemlerin diyot parametreleri karanlık ortamda ölçülen I-V karakteristiklerinden; fotovoltaik özellikleri ise aydınlık ortamda ölçülen I-V karakteristiklerinden çıkarılmıştır.

Çizelge 6.5'te verilen sıfır potansiyel bariyer yüksekliği ve diyotun idealite faktörü, karanlık koşullarda ölçülen $\ln I-V$ grafiğinin doğru yöndeki eğimi alınarak hesaplanmıştır. İdeal diyot için idealite faktörü birim değer ($n=1$) olarak verilmektedir. Ancak idealite faktörünün Çizelge 6.5'te verilen değerlerde olması üretilen heteroeklemlerin ideal olmayan diyot davranışı sergilediğini göstermektedir. Yük taşıyıcılarının rekombinasyon süreçleri ile doğrudan ilişkili olan idealite faktörünün bu şekilde yüksek değerler almasına, bariyerdeki homojen olmayan durumlar veya arayüzeyde meydana gelen doğal oksit tabakası sebep olmaktadır. Bu gibi durumlar arayüzeydeki tuzak seviyelerini değiştirerek rekombinasyon sürecini doğrudan etkilemektedir. Ters potansiyel altında bariyer yüksekliğini aşabilen yük taşıyıcılarının belirlediği saturasyon akımı, heteroeklemin bariyer yüksekliğini etkilemektedir (Aydoğan, Sağlam, & Türüt, 2005; Beyhan Tatar et al., 2009). Verilen heteroeklemler için idealite faktörleri yaklaşık olarak aynı değerlerde olmasına rağmen bariyer yüksekliğinin filmin morfolojisinin değişmesine bağlı olarak azaldığı görülmektedir. Bariyer yüksekliklerinin azalması kısa devre akımı üzerinde olumlu etkide bulunduğu, Çizelge 6.6'da verilen J_{sc} değerlerinin yükselmesi ile görülmektedir. J_{sc} değerinin artış, yapıdaki kusurların ve düzensizliklerin azalmasından kaynaklı olarak yük taşıyıcılarının mobilitesinin arttığının bir sonucudur. Ayrıca, a-Si'un yasak bant aralığındaki tuzak seviyelerinin azalması yük taşıyıcılarının ömrü üzerinde doğrudan etkili olan rekombinasyon mekanizmasının azalmasında etkili olmuştur (B. Tatar et al., 2015). Şekilli ince filmlerin morfolojisinin değiştirilmesinin optik özellikler üzerinde olumlu etkilerinin olduğu daha önceki kısımlarda bahsedilmişti. Film içerisine giren ışığın artması, ışık yolu ile oluşan yük taşıyıcılarının artmasına sebep olmuş J_{sc} , V_{oc} ve fotoduyarlılık değerlerinin arttırmıştır. Bu değerlerde, oluşan yük taşıyıcılarının miktarı kadar mobilite ve ömürleri de önemlidir. Bu iki değer taşıyıcıların toplanma uzunluğu belirleyen ve filmin verimi ile doğrudan ilişkili olan Fill faktörü belirleyen ana etmenlerdir (Yan, Yue, Yang, & Guha, 2013).

Çizelge 6.5 : ŞİF a-Si/c-Si heteroeklemlerin elektriksel özellikleri.

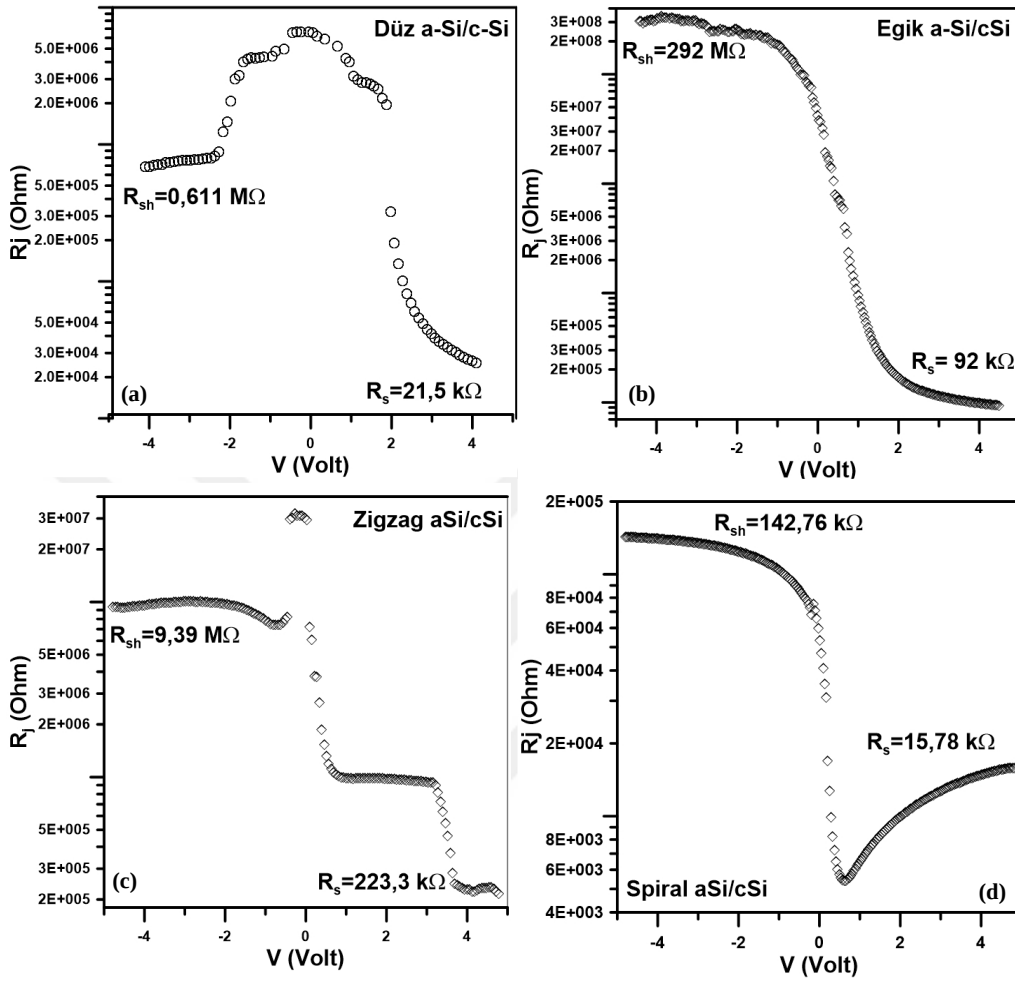
Numune	Bariyer Yüksekliği(eV)	İdealite Faktörü	R _{sh} (MΩ)	R _s (kΩ)	Doğrultma Oranı
Düz a-Si/cSi	1,1015	4,2271	0,611	21,5	100
Eğik a-Si/cSi	0,8754	3,21	292,73	92,17	1000
Zigzag a-Si /cSi	0,8682	3,2141	9,39	223,3	100
Spiral a-Si/cSi	0,8384	4,8934	0,14276	15,78	10

Çizelge 6.6 : ŞİF a-Si/c-Si heteroeklemlerin fotovoltaiik özellikleri.

Numune	Jsc (mA/cm ²)	Voc (mV)	Fill Faktörü	Fotoduyarlılık
Düz a-Si/cSi	1,14E-03	178	0,2946	100
Eğik a-Si/cSi	8,232E-03	173	0,3685	10
Zigzag a-Si /cSi	9,14E-02	232	0,4049	100
Spiral a-Si/cSi	3,95	279	0,4361	1000

Heteroeklemlerin direnç değerleri ile Şekil 6.25'te verilen R_j -V grafiklerinden ileri yönde ve ters yönde potansiyel değerleri altında grafiği kestiği noktalarda eğim değerleri alınarak belirlenmiştir. Heteroeklemlerin shunt direnci ve seri direnç değerlerinin de azaldığı görülmektedir. Shunt direnci, daha çok heteroeklemin yapısından bulunan kusurlardan kaynaklanmaktadır. R_{sh} değerinin düşük olması, ışık etkisi ile oluşan akım için alternatif alternatif akım yollarının oluşmasına sebep olduğundan ideal güneş pilinde shunt değerinin yüksek olması beklenmektedir. Shunt direnci ters potansiyel altında etkili olduğundan bu bölgede direncin yüksek olması istenen bir özelliktir. Seri direnç ise ileri yönde potansiyel altında etkili olan ve fill faktörü dolayısıyla güneş pilinin verimini etkileyen önemli bir parametredir (B. Tatar, Demiroglu, & Urgan, 2013). Seri direnç eklem bölgesindeki amorf arayüzeyden, kusurlardan, metal kontaklar ile silikon arasında oluşan dirençten, alt ve üst kontaklardan kaynaklanmaktadır. Seri direncin yüksek olması özellikle fill faktörün değerini azalmakta, hatta oldukça yüksek olan direnç değerleri kısa devre akımını azaltmaktadır. Üretilen a-Si/c-Si heteroeklemlerinin seri direnç değerlerinin yüksek olduğu görülmektedir. Bunun başlıca sebebinin ise arayüzeyde oluşan kusurlar ve dislokasyonlar olduğu düşünülmektedir. Seri direncin yüksek olması beklendiği gibi kısa devre akımlarına da etki etmiş ve düşük değerlerde elde edilmesine sebep olmuştur. Üretilen heteroeklemlerin seri direnç ve kısa devre akımları karşılaştırıldığında ise en avantajlı olanın spiral a-Si/c-Si heteroeklemi olduğu ve ikisinin ters orantılı olduğu açıkça görülmektedir. Daha önceki kısımlarda bahsedilen spiral şekilli ince filmin yapıya getirdiği avantajların, elektriksel özelliklerin iyileştirilmesi açısından da etkili olduğu ve diğer üretilen heteroeklemlere oranla daha verimli olduğunu söyleyebiliriz. Şekil 6.25'te verilen R_j -V grafikleri incelendiğinde

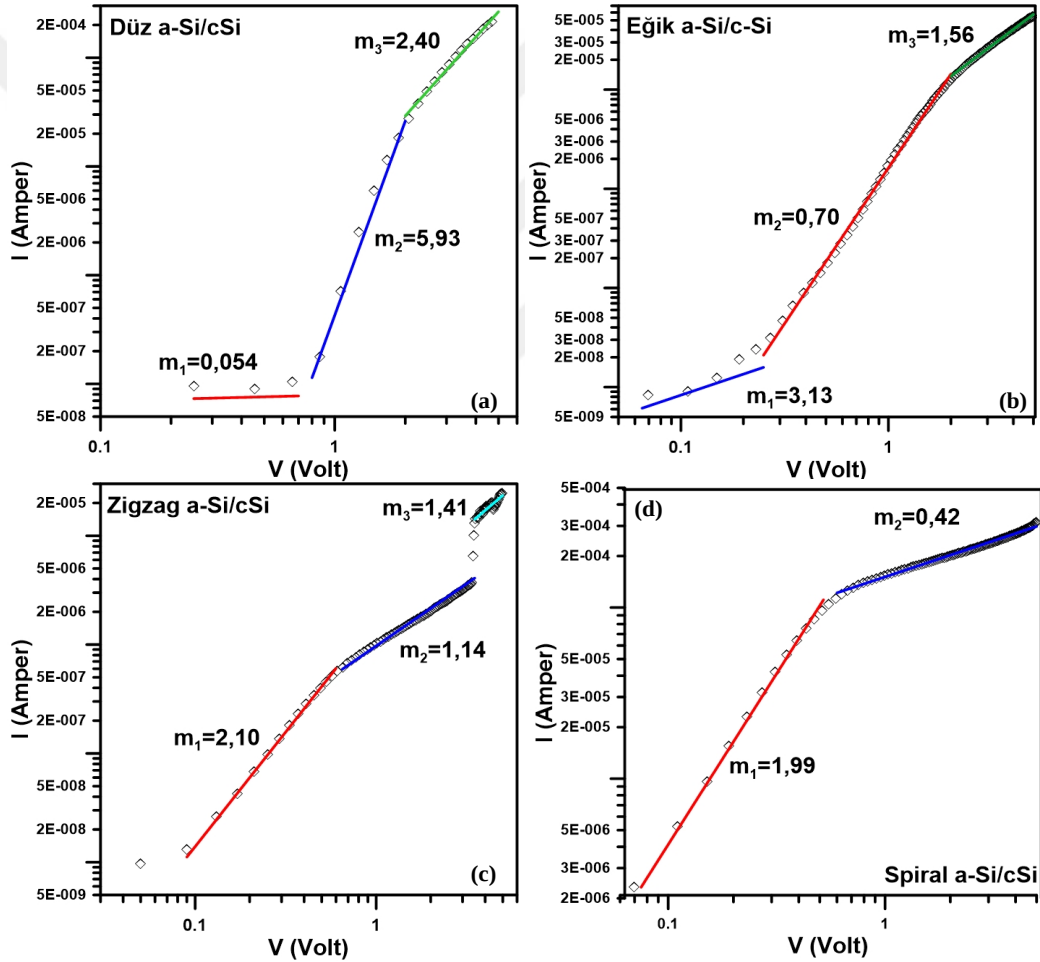
ise hemen hemen tüm hepsinde düşük inversiyon bölgesinde, tünelleme akımı ve difüzyon akımlarının etkili olduğu söylenebilir.



Şekil 6.25 : ŞİF a -Si/ c -Si heteroeklemlerin R_j - V grafikleri.

a -Si/ c -Si heteroeklemlerinden etkin akım mekanizmalarını belirlemek için Şekil 6.26'da verilek logaritmik I - V grafiklerinden eğim değerleri hesaplanmıştır. Etkin akım mekanizmaları $I \propto V^m$ şeklinde ifade edildiğinden logaritmik I - V grafiğinin eğimleri alınarak etkin akım mekanizmaları belirlenebilir. Grafiğin eğiminin, $m > 2$ olması durumunda bu bölgede uzay yük limitli akım (Space charge limited current-SCLC) mekanizması; eğimin $2 > m > 1$ aralığında değerler aldığı durumda ise Schottky ya da Pool-Frenkel gibi düşük alan emisyonlu akım mekanizmalarını etkin olduğunu göstermektedir. Heteroeklemlerin akım mekanizmalarına bakıldığında Düz a -Si/ c -Si heteroekleminde SCLC, Spiral a -Si/ c -Si heteroekleminde düşük alan emisyon mekanizmaları etkin iken Eğik a -Si/ c -Si ve Zigzag a -Si/ c -Si heteroeklemlerinde ise her iki tip akım mekanizmasının da etkin

olduğu görülmektedir. Eğik ve zigzag a-Si katman içeren heteroeklemlerin akım mekanizmalarının benzer özellikte olmasını, heteroeklemlerin idealite faktörleri de desteklemektedir. SCLC mekanizması, heteroeklemdaki tuzak seviyelerine sebep olan arayüzeydeki kusur ve dislokasyonların daha fazla olduğu yapılarda daha fazla gözlenmektedir. Düşük alan emisyon mekanizmaları ise yük taşıyıcılarının rekombinasyonu ve tünelleme etkisinden kaynaklanmaktadır. Düz a-Si/c-Si heteroekleminde hem eklemin yüzey alanı hemde filmin yapısından kaynaklı olarak arayüzeydeki kusurlar daha fazladır. Ancak nanokolonsal yapıya geçiş azalan arayüzey düzensizliği ile yük taşıyıcılarının rekombinasyon ve tünelleme etkileri daha baskın hale gelmiştir.

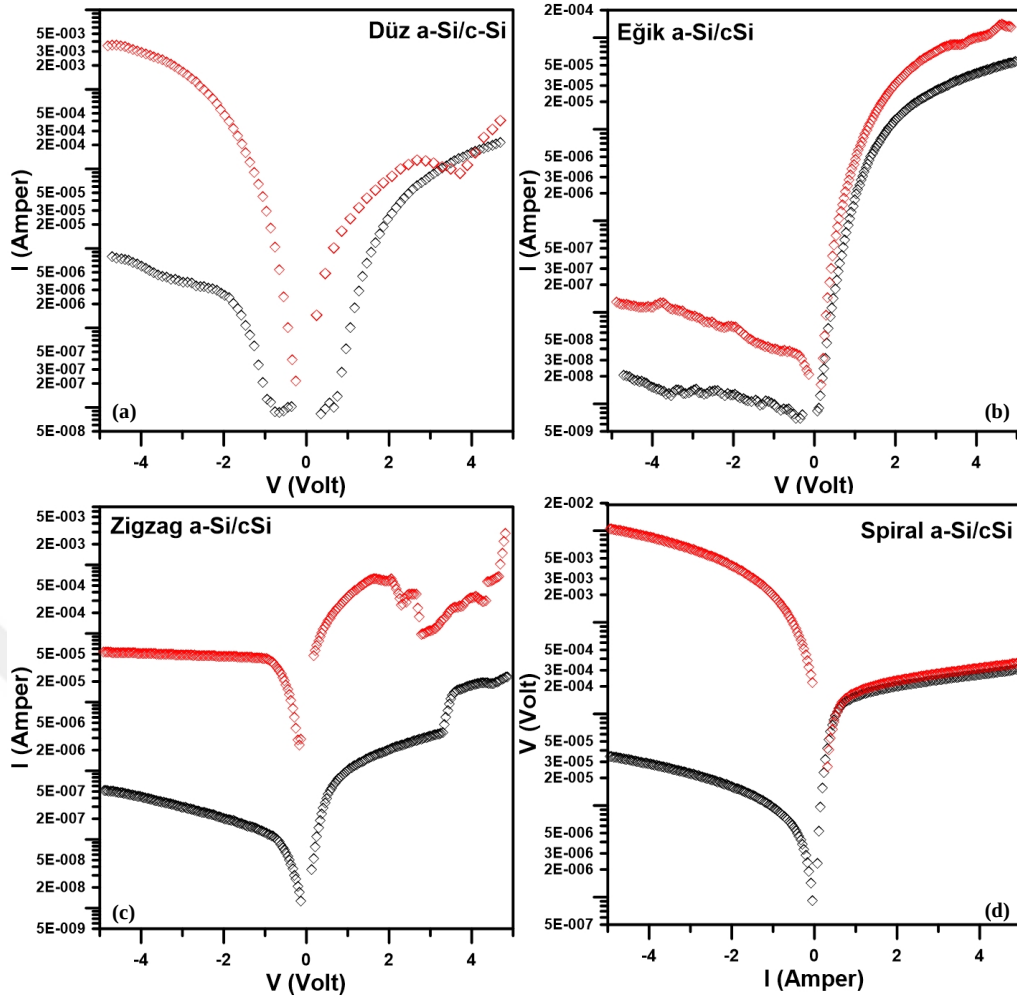


Şekil 6.26 : ŞİF a-Si/c-Si heteroeklemlerin logaritmik I–V grafikleri.

Hata! Başvuru kaynağı bulunamadı.’da verilen fotovoltaiik özelliklere bakıldığında nanokolonsal yapının etkilerini burada da açıkça görmek mümkündür. Fotovoltaiik özellikler ise temelde, absorbe edilen foton sayısı, donör–akseptör arayüzeyindeki yük taşıyıcılarının ayrıştırılması ile oluşan taşıyıcı sayısı ve yük taşıyıcılarının

toplanabilme verimi olan bu üç ana etmen tarafından şekillendirilmektedir (H. Zhang et al., 2015). Nanokolonsal yapının a-Si katmanda uygulanması ile birlikte ışığın filmin içine difüzyonunun artması ile birlikte absorbe edilen foton sayısındaki artış gerçekleşmiştir. Şekli a-Si ince filmlerin optik özellikleri ve optik yasak bant aralığındaki artış fotovoltaiik özelliklerin de iyileştirilmesine katkıda bulunmuştur. Kolonsal yapının kullanımı ile birlikte artan yük taşıyıcıları J_{sc} ve V_{oc} değerlerinde artışa sebep olmuştur. Fotovoltaiik özelliklerin hepsi bir bütün olarak değerlendirildiğinde, burada en avantajlı olan spiral a-Si/c-Si heteroeklemi olduğu görülmektedir. Özellikle optik yasak bant aralığının diğer örneklerden daha büyük olmasının etkisi ile kısa devre akımında elde edilen değer elde edilen diğer sonuçlar ile karşılaştırıldığında oldukça yüksektir. Yük taşıyıcılarının oluşması ve ayrıştırılmasındaki artış kısa devre akımına doğrudan olumlu etki olarak yansımıştır. Ayrıca fotoduyarlılık değerlerinde en yüksek değerin spiral a-Si/c-Si heteroeklemine ait olduğu görülmektedir.

Şekil 6.27’de verilen aydınlık ve karanlık koşullarda ölçülen I–V grafiklerinden de heteroeklemlerin ışığa duyarlılık özellikleri görülmektedir. Grafikler incelendiğinde doğrultma ve fotovoltaiik açıdan gürültünün en az olduğu ve en verimli heteroeklemin spiral a-Si/c-Si heteroeklem olduğu da görülmektedir. Tüm fotovoltaiik sonuçlar değerlendirildiğinde, bu eklemin güneş pili uygulamalarında verimli olacağı düşünülmektedir.



Şekil 6.27 : ŞİF a-Si/c-Si heteroeklemlerin fotovoltaiik I–V grafikleri.

6.2 Organik Yarıiletken CuPc İnce Filmin Özelliklerinin İncelenmesi

Daha önce yapılan çalışmalarda CuPc organik yarıiletkeni kimyasal sprey püskürtme yöntemi ile doğrudan c-Si, ITO kaplı cam ve Corning cam altlıklar üzerine büyütülerek yapısal ve morfolojik özellikleri incelenmiştir. CuPc ince filmin elektriksel ve fotovoltaiik özelliklerinin belirlenmesi için c-Si altlık üzerine büyütülen numuneler; optik özelliklerin belirlenmesi için ise Corning cam üzerine büyütülen numuneler kullanılmıştır. Ayrıca, büyütülen ince film ile karşılaştırmanın yapılabilmesi adına organik yarıiletken CuPc tozun XRD ve Raman spektrumu analizleri de yapılmıştır. Organik yarıiletken CuPc tozun XRD spektrumu incelendiğinde ortorombik α -fazına ve monoklinik β -fazına ait olan 13 adet pik belirlenmiştir. CuPc toz polikristal özelliğe sahip olup β -fazında monoklinik kristal yapıda, kristal parametreleri $a=1,01$ nm,

$b=1,25$ nm, $c=0,87$ nm ve $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=105,2^\circ$ dir. CuPc organik yarıiletkeni yapısında birçok bağ ve titreşime sahip olan kompleks bir moleküldür.

Büyütülen CuPc organik yarıiletkeninin XRD spektrumu incelendiğinde $6,99^\circ$ de (200) düzlemine ait tek bir pik belirlenmiştir. Belirlenen bu pik literatürde, ortorombik α -fazına ait olan %100 piki olarak verilmektedir. Ortorombik α -fazının kristal yapı parametreleri $a=1,3$ nm, $b=1,21$ nm, $c=0,66$ nm ve $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ dir. CuPc ince filminin Raman spektrumu incelendiğinde ise organik yarıiletkenine ait olan 23 adet pik belirlenmiştir. Tüm altlıklar üzerinden alınan spektrumlar karşılaştırıldığında, hepsinin aynı desene sahip olduğu ve her bir pikin farklı bir bağ ve titreşim özelliklerini temsil ettiği belirlenmiştir. Raman spektrumu analizinde elde edilen sonuçların literatürde verilen sonuçlar ile uyumlu olduğu görülmüştür. Yüzey morfolojilerinin incelenmesi için yapılan SEM analizinde ise c-Si altlıklar üzerine büyütülen CuPc ince filmlerin yüzeylerinin çok homojen olmadığı ve çeşitli büyüklüklerde nanoparçacıklar şeklinde birikmelerin olduğu görülmüştür. Yüzeyin çeşitli bölgelerinde droplet şeklinde büyümeler gözlenmiştir. a-Si altlık üzerine büyütülen CuPc organik yarıiletken ince filmin yüzey morfolojisi ise daha düzenli şekilde yerleşmiş nano-boyutlu tanecikler gözlenmiştir. Bu taneciklerin birleşerek oluşturduğu yüzey, c-Si altlık üzerine büyütülen CuPc ince filmin yüzeyine oranla daha pürüzlü ve belirgin özelliktedir. Elde edilen bu sonuçlar ile altlık morfolojisinin organik yarıiletken ince filmin büyüme morfolojisine de etki ettiğini söylemek mümkündür. c-Si ve a-Si altlıklar üzerine büyütülen CuPc ince filmin elektriksel özellikleri karşılaştırıldığında her iki heteroeklemin de aynı diyot davranışını gösterdiği ve diyot parametrelerinin benzer özelliklerde olduğu belirlenmiştir. Ancak, a-Si altlık üzerine büyütülen organik yarıiletken ince filmin elektriksel özellikleri c-Si altlık üzerine büyütülen filmin özelliklerine göre daha iyi sonuçlara sahiptir. Heteroeklemlerin akım mekanizmaları incelendiğinde farklı akım mekanizmalarının etkin olduğu görülmüştür. Yüksek emisyon bölgesinde her iki eklemden de SCLC etkin iken; düşük emisyon bölgesinde CuPc/c-Si heteroekleminde Schottky ve Pool-Frenkel düşük emisyon akım mekanizmalarının sırası ile, CuPc/a-si heteroekleminde sadece Schottky düşük emisyon akım mekanizmasının etkin olduğu belirlenmiştir. Fotovoltaik özellikleri karşılaştırıldığında her iki eklemin de fotoduyarlılık özelliklerinin benzer ve fotovoltaik akımlarının oldukça iyi olduğu belirlenmiştir. Bu eklemlerin fotodiyot olarak duyarlılıkları kullanılarak 632,8 nm dalgaboyu için hesaplanan maksimum kuantum verimleri karşılaştırıldığında CuPc/a-Si heteroeklemin verimi CuPc/c-Si

heteroeklemin verimine göre 2 kat daha fazladır (%19,6–%41). Genel olarak değerlendirmek gerekirse, a-Si altlık kullanılarak oluşturulan heteroeklem, c-Si altlık kullanılarak oluşturulan heteroekleme göre hem morfolojik olarak hem de elektriksel ve fotovoltaiik özellikler açısından daha iyi ve yüksek değerlere sahiptir. a-Si ince filmin sahip olduğu özelliklerden dolayı CuPc/a-Si heteroekleminde daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. a-Si ince filmin amorf yapısı ve morfolojisi oluşturulan heteroekleminde arayüzey bölgesini doğrudan etkilemiştir. Arayüzeydeki değişimler, elektriksel ve fotovoltaiik özelliklerde etkin role sahip olan arayüzeyde ki tuzak seviyelerinde değişimlere sebep olmaktadır.

Yapılan bu çalışma sonucunda bu tip organik–inorganik heteroeklemlerin fotodiyot olarak kullanılabilme potansiyellerinin olduğu görülmüştür. Organik ince filme altlık olarak kullanılan a-Si ince filmin özelliklerinin değiştirilmesi ve geliştirilmesi düşüncesi ile bu tip heteroeklemlerin özelliklerinin geliştirilebileceği ve kullanım potansiyellerinin artırılabilirliği düşünülmektedir. Düz a-Si altlık üzerine büyütülen CuPc organik yarıiletkeni ile oluşturulan CuPc/a-Si heteroekleminin her açıdan daha verimli olan sonuçlarından yola çıkılarak a-Si ince filmin ara katman olarak kullanılması ve filmin geliştirilmesi fikri ortaya çıkmıştır. Bu aşamada, düz olarak büyütülen a-Si altlık yerine nanokolonsal yapıya sahip a-Si ince filmlerin büyütülmesi hedeflenmiştir. Nanoyapıya sahip ince filmlerin optik ve elektriksel özelliklerinin istenilen doğrultuda geliştirilebileceği literatürde bilinmektedir. CuPc/a-Si heteroekleminde, a-Si ince filmi nanokolonsal yapıda büyütürken heteroeklemin optik ve elektriksel özelliklerinin geliştirilebileceği öngörülmektedir. Bu amaçla, a-Si ince film eğik, zigzag ve spiral nanokolonsal yapıda büyütülmüştür. Düz ve nanokolonsal yapıdaki a-Si filmler kullanılarak hazırlanan heteroeklemlerin yapısal, optik, elektriksel ve fotovoltaiik özellikleri incelenmesi amaçlanmıştır. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda heteroeklemlerin diyot davranışları ve fotovoltaiik hücre amaçlı olarak kullanımları değerlendirilecektir (B. Tatar, Demiroglu, & Ürgen, 2014).

6.2.1 p-CuPc Organik Yarıiletken İnce Filmlerin yapısal ve morfolojik özelliklerinin İncelenmesi

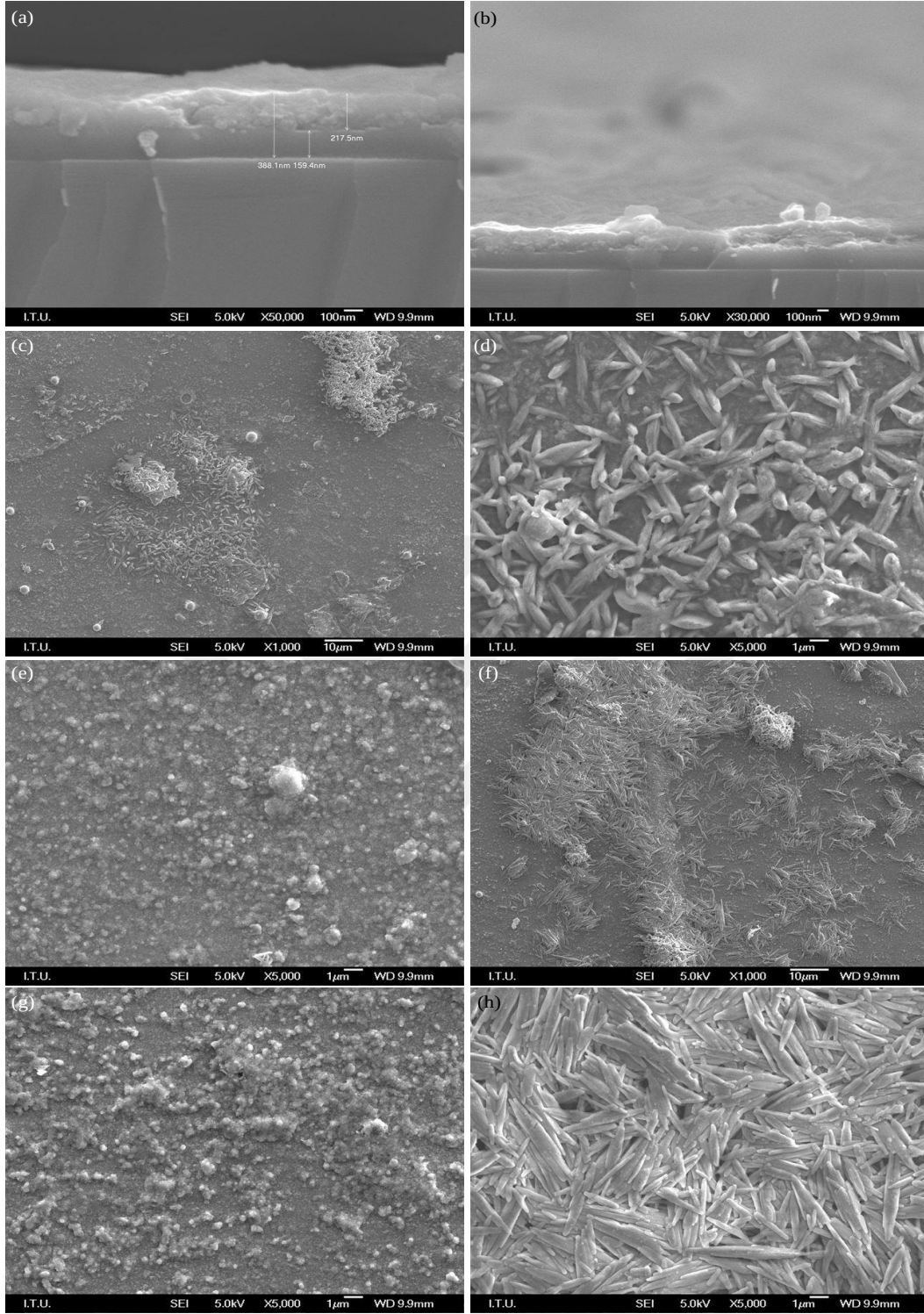
Çalışmanın ikinci aşaması olan bu kısımda organik yarıiletken CuPc ince filmler, a-Si ŞİF’lerin kimyasal spre y püskürtme yöntemi ile büyütülmüştür. Organik yarıiletken ince filmin inorganik a-Si ŞİF’lerin üzerine büyütülmesi ile hibrit heteroeklem yapısı oluşturulmuştur. CuPc ince filmin hazırlanmasından sonra, organik filmin yapısal ve

morfolojik karakterizasyonu yapılmış; ardından hibrit heteroeklemin optik, elektrik ve fotovoltaiik özellikleri incelenmiştir.

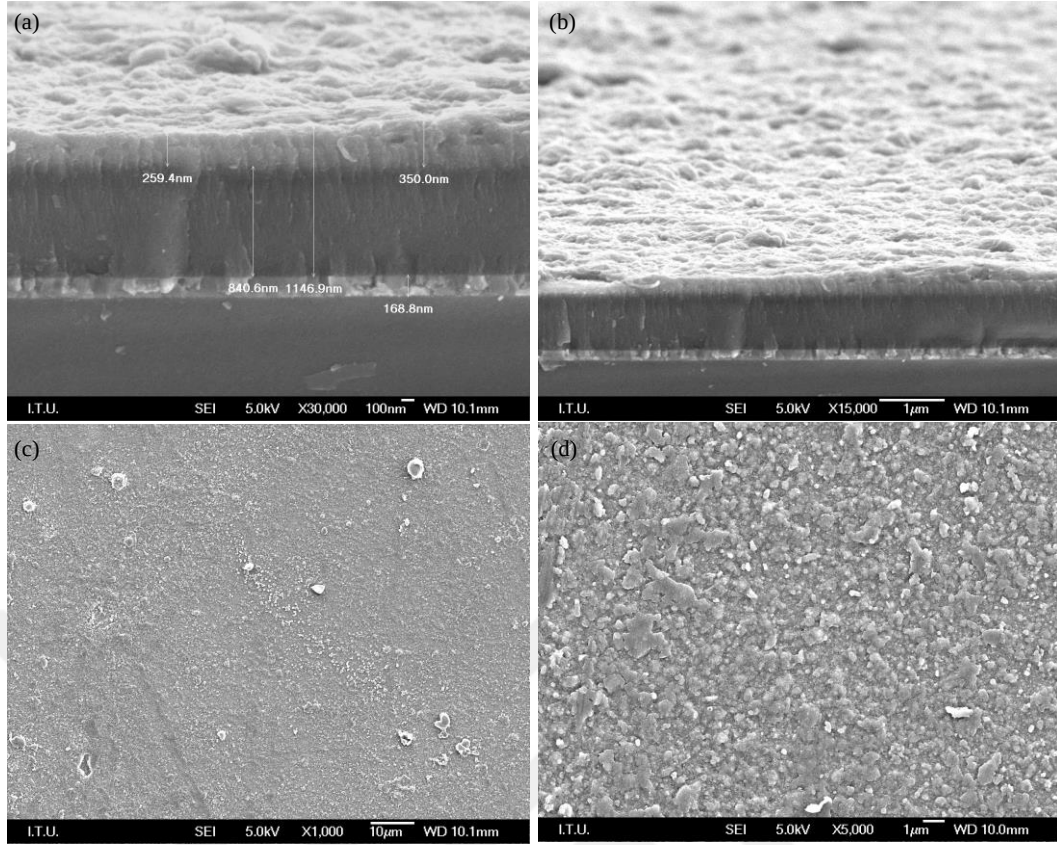
6.2.1.1 Düz a-Si ŞİF üzerine büyütülen CuPc organik yarıiletken ince filmlerin morfolojik özellikleri

Organik yarıiletken CuPc ince filmin yüzey morfolojileri ve arakesit yapıları FEG–SEM yardımı ile incelenmiştir. Şekil 6.28 ve Şekil 6.29’ da sırası ile c-Si ve ITO cam altlık üzerine büyütülen düz a-Si ŞİF üzerinde büyütülen p-CuPc ince filmin kesit ve yüzey morfolojilerine ait FEG–SEM fotoğrafları verilmiştir. Şekil 6.28(a) ve Şekil 6.29(a)’da kesitten alınan görüntülerde katmanlı yapının kalınlık değerleri verilmiştir. En üstteki katman organik yarıiletken CuPc ince film olup, her iki heteroekleminde de düz a-Si ince film üzerinde benzer şekilde sürekli ve pürüzlü bir şekilde büyümüştür. Pürüzlü yapısından dolayı film kalınlığı için 217,5 nm–350 nm arasında farklı değerler ölçülmüştür. Şekil 6.28(b) ve Şekil 6.29(b)’de verilen kesit fotoğraflarında belirli bir eğim açısı kullanıldığından hem yüzey hem de kesit beraber görülmektedir. Yüzeydeki kalınlık farklılığı ve filmin pürüzlü burada yapısı daha belirgin halde görülmektedir. Filmin kesit görüntülerinde yüzeyde sürekli bir film görölse de, organik CuPc ince film katmanlı olarak büyüme eğilimindedir. Organik ince filmlerin büyüme kinetikleri inorganik ince filmlerden farklı olup en önemli ayırım noktası organik moleküllerin büyüüp genişleyebilme eğilimi göstermeleridir. Yönelim ve titreşim dereceleri denilen serbestlik dereceleri, organik ince filmin büyüme kinetiğini açıkça kontrol eden etkenlerdir. Diğer yandan, kimyasal spreyle büyüme yönteminde ise altlık sıcaklığı ve yüzeye gelen droplet miktarı büyüme kinetiğinde etkilidir. İnce filmin büyütülmesi sırasında, altlık sıcaklığı her noktada aynıdır. Bu sebeple yüzeye ulaşan çözücünün buharlaşma hızı homojendir. Yüzey ile organik moleküller arası çekim kuvvetlerinin daha baskın olması sebebiyle de, öncelikle yüzeyde sürekli bir film oluşmaktadır (Şekil 6.28(c), Şekil 6.29(c)) (Chen, Tseng, Tsai, Lin, & Lin, 2008; Debnath et al., 2008; Neagu, Perednis, Princivale, & Djurado, 2006). Yapıya daha yakından bakıldığında, küçük taneciklerin bir araya gelmesiyle oluşmuş gibi görünmektedir. Filmin böyle bir yapıya sahip olmasının bir diğer nedeni de, spreyle içindeki küçük dropletlerin yüzeye tam ulaşmadan buharlaşmaya uğraması ve katı tanecikler olarak yüzeye yerleşmesidir. Ancak, büyüme devam ettikçe yüzeydeki ısı dağılımının değişmesi, organik moleküller arası çekim kuvvetlerinin daha baskın mekanizmaya sahip olması ve buharlaşma hızının

değişkenlik göstermesi gibi sebeplerden dolayı film katmanlı ve farklı kalınlık değerleri gösteren yapıda oluşmaktadır. Bazı bölgelerde bu katmanlı yapı sadece taneciklerin aynı formda büyüüp genişlemesi halinde iken, Şekil 6.29(d); bazı bölgelerde ise farklı morfolojik yapıların oluşmasına sebep olur (Şekil 6.28(d,f,h)). Yüzeyde belirli bölgelerde iğnemsî yapıların oluşmaya başladığı görülmektedir. Bu yapılar yüzeyde küçük boyutlarda oluşmaya başlamış, büyüme devam ettikçe hem bu yapıların boyutları büyüdüğü hem de oluşturdıkları kümelerin genişlediği belirlenmiştir. Bu ve benzeri iğnemsî yapıların oluşması, adacıkların boyuna genişlemesinin iki boyutta gerçekleşmesiyle kısmen dendritik bir büyümenin meydana gelmesindendir. Bir boyuttaki genişlemenin diğer tarafa oranla çok daha fazla olmasından dolayı bu yapılar nanoiğne olarak adlandırılır. Nanoiğnemsî yapılar büyüme sırasında, büyüme yöneliminin güçlü olarak yön değiştirmesi sebebiyle oluşmaktadır. İnce filmin büyümesi sırasında, moleküller arası van Der Waals etkileşimlerinin komşu moleküllerin yerleşiminde etkili olduğu ve sıkı paketlenme prensibine (close packing principle) göre yerleşime sebep olduğu bilinmektedir. Bakır ftalosiyanın gibi polimorfik yapıya sahip organik bileşiklerin büyüme sırasında yapılarında bu gibi moleküler kristallerin oluşması sıklıkla gerçekleşebilen bir durumdur (Al-shamery, Rubahn, & Sitter, 2007; Debnath et al., 2008).



Şekil 6.28 : Düz a-Si/c-Si üzerine büyütülen CuPc ince filmin FEG–SEM fotoğrafları.

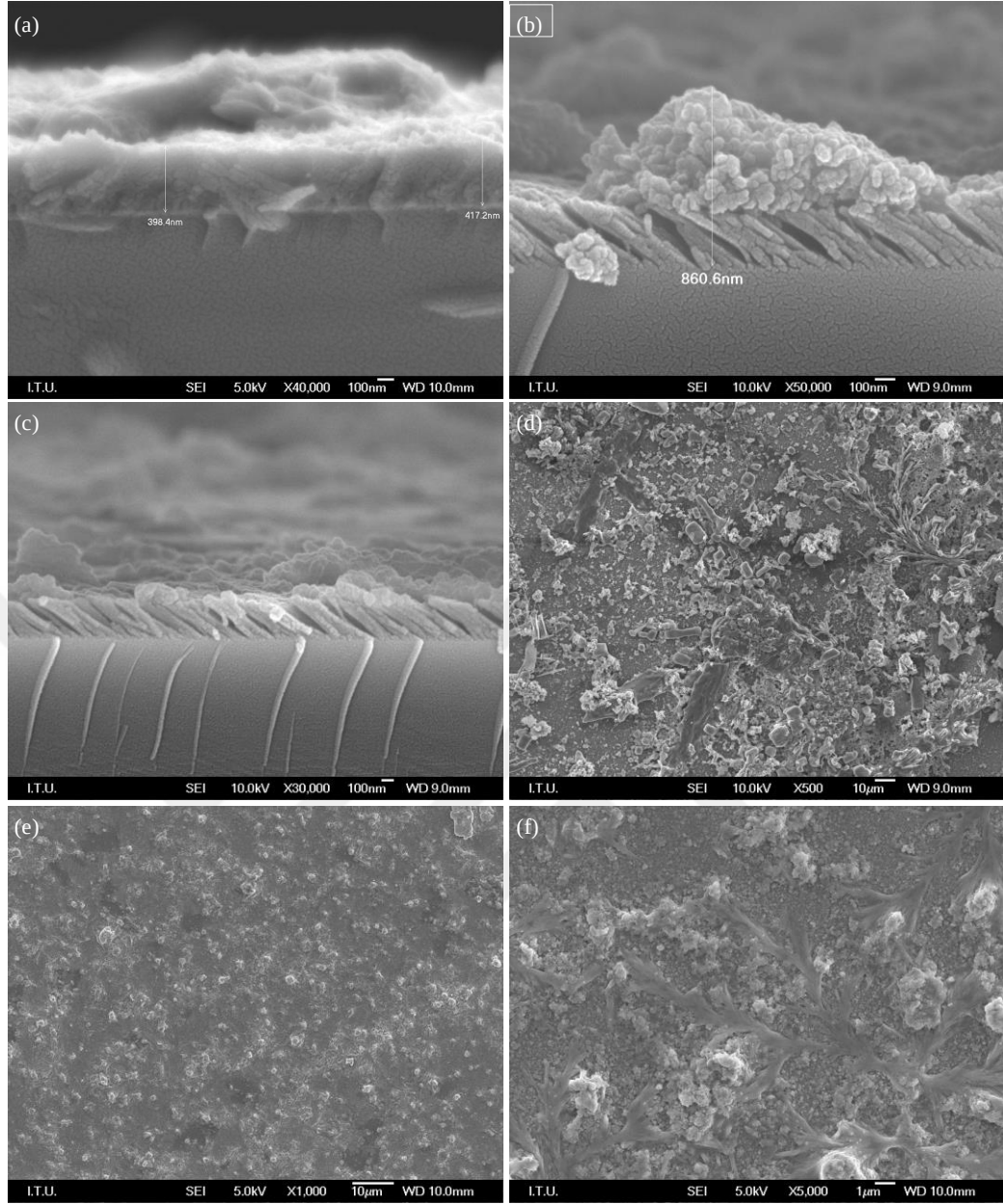


Şekil 6.29 : Düz a-Si/ITO cam üzerine büyütülen CuPc ince filmin FEG–SEM fotoğrafları.

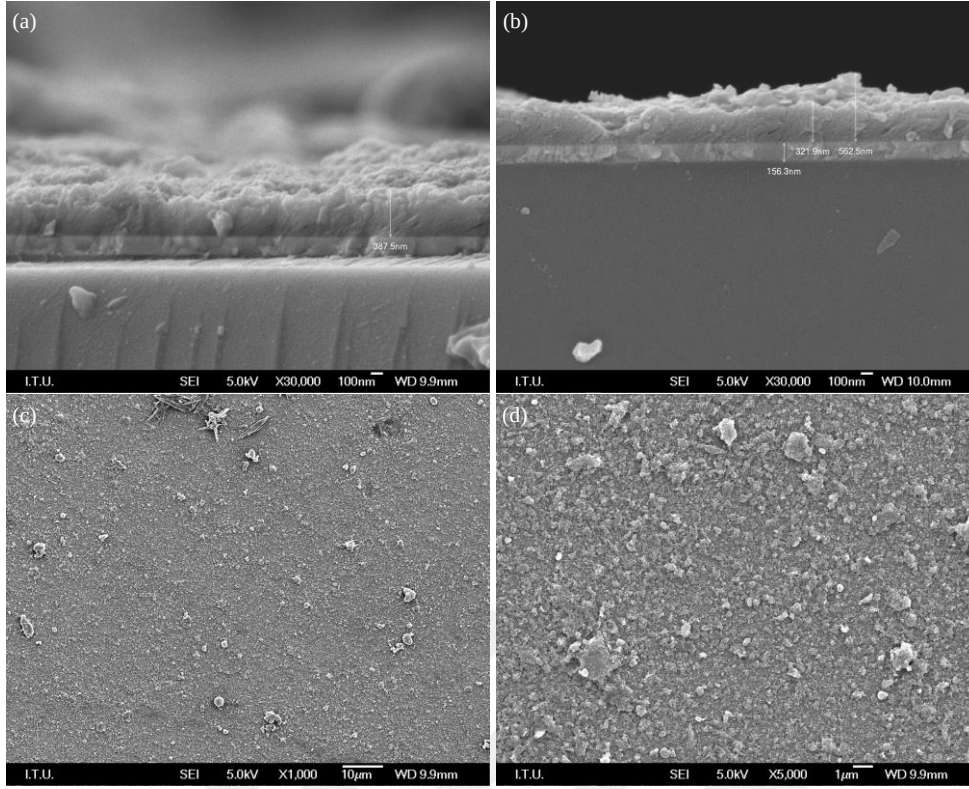
6.2.1.2 Eğik a-Si ŞİF üzerine büyütülen CuPc organik yarıiletken ince filmlerin morfolojik özellikleri

Şekil 6.30 ve Şekil 6.31’de eğik a-Si ŞİF üzerine büyütülen p-CuPc ince filmin FEG–SEM ile alınan kesit ve yüzey morfolojisine ait olan fotoğraflar verilmiştir. Kesitten alınan görüntüler incelendiğinde çözelti bazlı olarak hazırlanan organik yarıiletken ince filmin beklendiği şekilde eğik kolonlar arası boşlukları doldurarak büyüdüğü görülmektedir. Çözelti kolonlar arasına nüfuz ederek, boşlukları doldurmuş ardından yüzeyde büyümeye devam etmiştir. Şekil 6.30(a), Şekil 6.31(a) ve (b)’de kolonların arası tamamen doldurulmuş görünmekle birlikte eğik kolonlar yapı içinde ayırt edilebilmektedir. Bazı bölgelerde ise, çözeltinin kolonların arasını tam dolduramadığı görülmektedir (Şekil 6.30(b) ve Şekil 6.30(c)). Kesitten bakıldığında yüzeyin oldukça pürüzlü ve farklı kalınlıklarda olduğu görülmektedir. Sürekli filmin oluştuğu kısımlarda film kalınlığı kendi içinde küçük değişimler ile yakın değerlerde ölçülebilse de; Şekil 6.30(b)’de verilen şekilde büyük bölgesel birikmelerin olduğu kısımlarda film kalınlığının yaklaşık olarak iki kat farklı değerde olduğunu söyleyebiliriz. Şekil 6.30(a) ve Şekil 6.31(b)’de verilen ve yüzeye belli bir açı verilerek

bakılan kesit görüntülerinde yüzeyin tamamının homojen olmadığını ve oldukça farklı kalınlık değerlerine sahip olduğunu söyleyebiliriz. Bu filmlere ait olan yüzey morfolojileri incelendiğinde, bu durum daha da belirgindir. Eğik a-si ŞİF'in üzerine büyütülen organik yarıiletken ince film, kolonsal boşlukları doldurarak yüzeyde sürekli ve kendi içinde homojen bir yapı oluşturma eğilimindedir. Ancak katmanlar biriktikçe, yüzeydeki yapı farklılaşma eğilimi göstermektedir. Bu farklılaşma, nanoküme oluşumu, Şekil 6.31(d); droplet Şekil 6.30(d) ve Şekil 6.30(e); ya da dendritik büyüme Şekil 6.30(f) gibi çeşitlenmeler göstermektedir. Yüzey morfolojisindeki bu çeşitlilik doğrudan kimyasal spreyle büyütmenin bir sonucudur. Kimyasal spreyle büyütme yönteminde yüzey morfolojisinin altlık sıcaklığına, droplet boyutuna, çözelti konsantrasyonuna, çözeltinin akış hızına ve spreyle başlığının boyutuna doğrudan bağlı olduğu bilinmektedir. Isıtılan altlığın üzerine spreyle geldikçe yüzey soğumaya ve yüzeyde ısı değişimleri olmaya başlamaktadır. Yüzeye gelen droplet küçük boyutta ya da daha sıcak bir bölgeye geliyorsa çözeltinin buharlaşması hızlı olacağı için sürekli bir film oluşmasına olanak sağlamaktadır. Ancak, yüzeyde ısı farklılığı oluşmaya başladığında, altlık sıcaklığı azaldığı durumlarda ve yüzeye gelen dropletin büyük olması halinde buharlaşma yeteri kadar hızlı olamayacağı için partiküller bir araya gelerek büyük droplet bölgelerini ya da dendritik büyüme bölgelerini oluşturmaya başlamaktadır (Neagu et al., 2006; Vigui & Spitz, 1971).



Şekil 6.30 : Eğik a-Si/c-Si cam üzerine büyütülen CuPc ince filmin FEG–SEM fotoğrafları.



Şekil 6.31 : Eğik a-Si/ITO cam üzerine büyütülen CuPc ince filmin FEG–SEM fotoğrafları.

6.2.1.3 Zigzag a-Si ŞİF üzerine büyütülen CuPc organik yarıiletken ince filmlerin morfolojik özellikleri

Şekil 6.32 ve Şekil 6.33'te zigzag a-Si ŞİF üzerine büyütülen p-CuPc ince filmin FEG–SEM ile alınan ara kesit ve yüzey morfolojisine ait fotoğraflar verilmiştir. Arakesit görüntüleri incelendiğinde, çözeltinin zigzag kolonların arasını homojen bir şekilde doldurduğu ve sürekli filmi oluşturduğu görülmektedir. Kolonlar arası boşlukların doldurulması ile üretilmesi amaçlanan hibrit heteroeklemin oluşturulduğunu ve heteroeklemin yüzey alanının arttırıldığını söyleyebiliriz. Arakesitten ölçülen filmin kalınlık değeri ise birbirine çok yakın değerlerdedir, Şekil 6.32(a). Filmin genel yapısı değişmemiş ve bölgesel olarak dropletlerin olduğu alanlar burada da gözlenmiştir. Dropletlerin bulunduğu bölgelerde, dropletin büyüklüğüne bağlı olarak film daha kalın bir yapıya sahiptir (Şekil 6.33(b)). Şekil 6.32(b) ve Şekil 6.33(a)' da verilen ve belirli bir eğim açısından incelenen arakesit görüntülerinde yüzeyin pürüzlülüğü ve filmin kalınlık farkı daha belirgin şekilde görülmektedir. Yüzey morfolojilerine bakıldığında, eğik filmler üzerinden görülen çeşitliliğin burada da olduğu görülmektedir. Zigzag nanokolonlar arasını dolduran organik yarıiletken ince film yüzey üzerinde öncelikle sürekli bir film

oluşturmuştur. Temel katmanı oluşturan bu sürekli tabaka, altlık yüzeyi ile organik molekül arasındaki etkileşim sonucu oluşur. Bu durum, organik molekülün sahip olduğu serbestlik derecesi ile ilgilidir. Yönelimli serbestlik derecesi, molekülün yüzeye tutunmasını sağlarken bir yandan da büyüme mekanizmasını belirler. Titreşimli serbestlik derecesi ise molekül ile yüzey arasındaki etkileşimi kontrol ederek termalizasyon ile yüzeye tutunmayı ve difüzyonu kontrol eder. Yüzey ile molekül arasındaki etkileşimde stresin gelişimi bu süreci kontrol eden ana etmenlerden biridir. Yüzeyin inert yapısından (doymamış bağlar içermesi gibi) dolayı molekül ile yüzey arasındaki Van der Waals etkileşimi ile molekül yüzeye tutunur, ancak yüzey-molekül etkileşimi bu aşamada daha güçlü olduğundan dolayı yatayda genişleyerek (lying-down) büyüme biçimi etkilidir. İlk katmanın büyümesinde bu sebeplerden dolayı yüzeyin adezyon kuvveti oldukça etkilidir ve film serbestçe büzüşüp küçülememektedir (Debnath et al., 2008; Neagu et al., 2006). Şekil 6.32’de verilen yüzey morfolojilerini gösteren fotoğraflarda öncelikle sürekli filmin oluştuğu, devamında oluşan katmanların farklı biçimlerde oluştuğu ve temelde iki farklı yapı sergilediği görülmektedir. Eğik film üzerine büyütülen organik ince filme benzer ancak daha homojen ve sürekli şekilde dendritik yapılar oluştuğu görülmektedir. Katmanlı olarak büyüyen organik ince filmde, üst katmanlarda molekül–molekül etkileşimleri daha güçlü olduğu için buradaki çekirdeklenmeler düşeyde yükselerek (standing-up) formunda gerçekleşir. Üst katmanlarda, difüzyon ve altlık sıcaklığının değişiminden dolayı çözücü daha yavaş bir şekilde ortamda ayrılır. Yüzeye gelen çözeltilerin difüzyon mekanizması ile çözeltilerin buharlaşma hızı arasındaki değişime bağlı olarak üst katmanlar farklı formlarda büyümektedir. Molekül–molekül etkileşimlerinin daha güçlü olduğu bu üst katmanlarda, altlık sıcaklığında azalma meydana geldiği durumlarda, yüzeye ulaşan yüksek enerjili molekülün difüzyonu daha hızlı ve daha kolay gerçekleşir. Difüzyonun hızlı olduğu bu bölgelerde moleküller yüzyüze (face-up, π -stacking) denilen yönelimli büyüme eğilimi sergiler. Bu yönelimli büyüme modeli, yüzeyde dendritik nanoyapıların oluşmasını sağlamıştır (Debnath et al., 2008). Şekil 6.33’te verilen yüzey morfolojilerinde ise altlık üzerinde büyüyen sürekli ilk katmanın ardından daha adacıklı bir büyüme görülmektedir. Çözücünün buharlaşma süresi, spreysel yüzeye yaklaştığı anda başlar ve bu süreç altlık sıcaklığı ile doğrudan kontrol edilir. Üst katmanların oluşumu sırasında altlık sıcaklığının yüksek olduğu bölgelerde difüzyon mekanizması daha yavaş işler ve yüzeydeki dropletlerin sayısı artar. Küçük olan dropletler daha hızlı kuruyarak yüzeye kuru parçacıklar

şeklinde ulaşarak yerleşir. Kısmen büyük dropletlerin geldiği bölgelerde ise tercihli yerleşimden dolayı gözenekli bir mercan görünümü alan bir yapı oluşur (Şekil 6.33(e)) (Neagu et al., 2006).



Şekil 6.32 : Zigzag a-Si/c-Si üzerine büyütülen CuPc ince filmin FEG–SEM fotoğrafları.



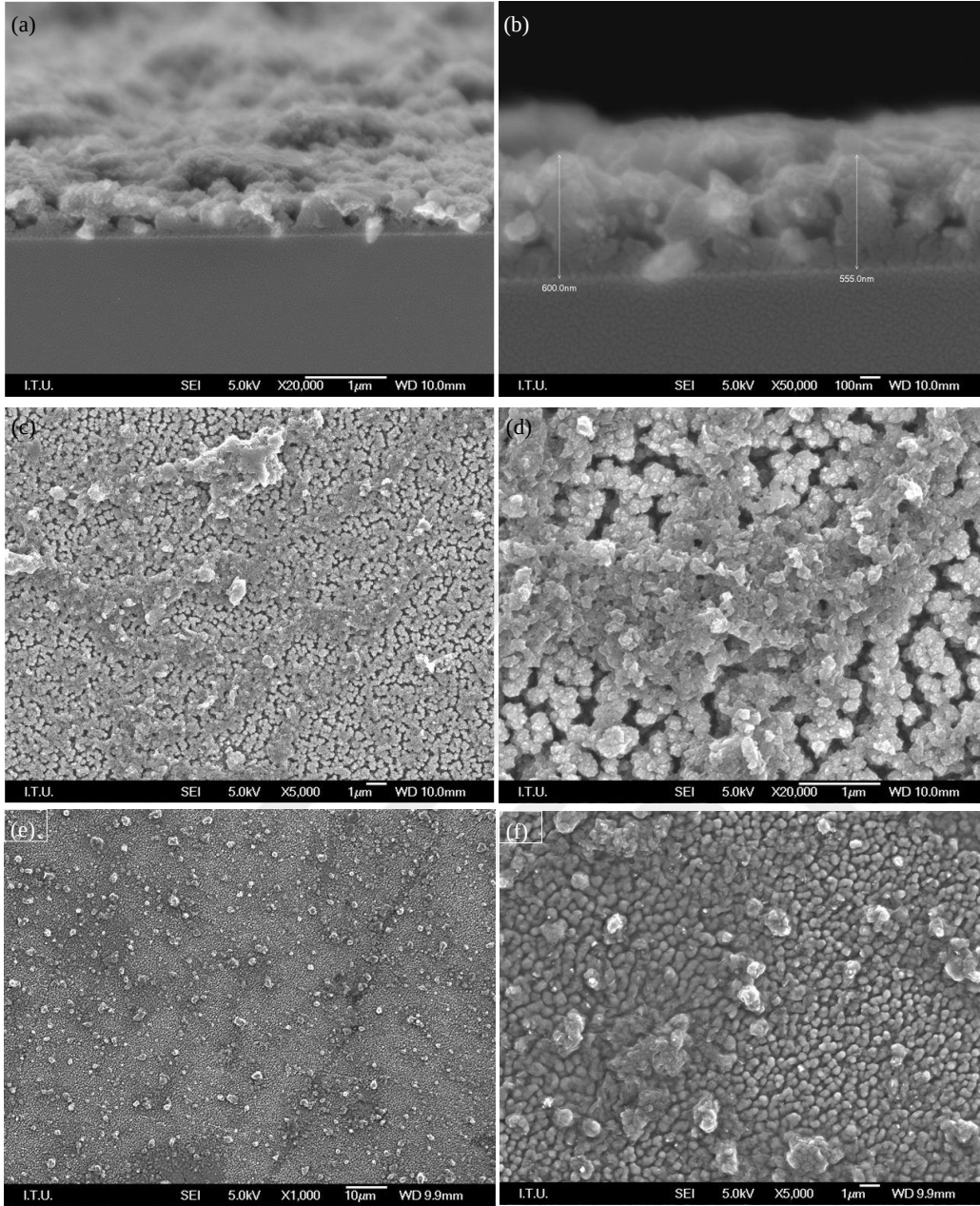
Şekil 6.33 : Zigzag a-Si/ITO cam üzerine büyütülen CuPc ince filmin FEG–SEM fotoğrafları.

6.2.1.4 Spiral a-Si ŞİF üzerine büyütülen CuPc organik yarıiletken ince filmlerin morfolojik özellikleri

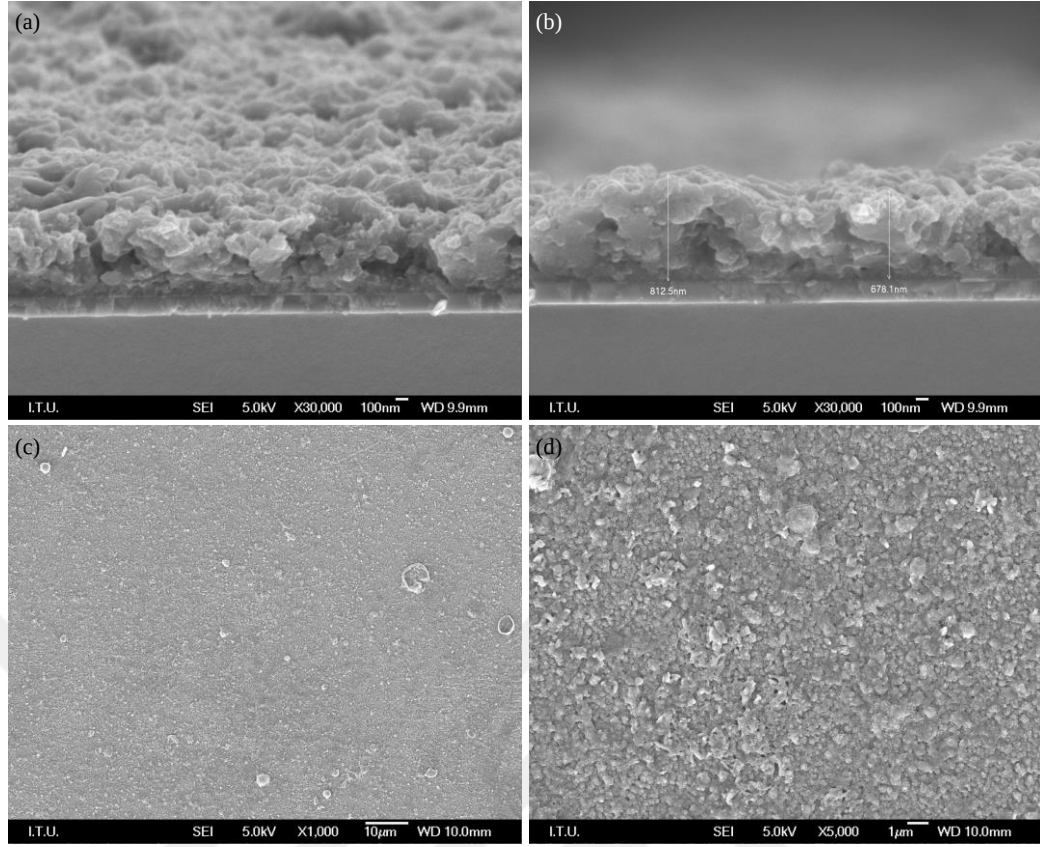
Şekil 6.34 ve Şekil 6.35'te spiral a-Si ŞİF üzerine büyütülen p-CuPc ince filmin FEG–SEM ile analizinde alınan ara kesit ve yüzey morfolojilerine ait olan fotoğraflar verilmiştir. Şekil 6.34(a) ve Şekil 6.35(a)'da verilen ve belirli bir eğim açısından incelenen arakesit görüntülerine bakıldığında yüzeyin belirli bir oranda homojen olarak pürüzlü olduğu görülmektedir. Eğik ve zigzag filmler üzerine büyütülen filmlerde görülen büyük boyutlu dropletler ve dropletlerin sebep olduğu farklı

kalınlıklar burada görülmemektedir. Aksine, yüzeyde sürekli ve homojen kalınlıkta bir büyümenin olduğu belirlenmiştir. Kesit görüntülerinden de anlaşılacağı üzere, organik çözelti spiral kolonların her noktasını doldurmuş ve boşluksuz bir yapıda sürekli bir film oluşturmuştur. Zigzag ve eğik filmler üzerine büyütülen organik ince filmlerden farklı olarak burada yüzeyde büyük dropletler oluşmadığından film kalınlıkları arasında çok büyük farkların olmadığı gözlenmiştir. Spiral a-Si altlık üzerine büyütülen organik ince film, hem kolonlar arası boşlukları doldurmuş hem de kolonların üzerinde kesintisiz şekilde büyümüştür. Boşluk oranının ve spiral kolonların yüzey alanının daha fazla olmasından dolayı, yüzey ile organik moleküller arası etkileşimler baskın bir mekanizma gerçekleştirerek filmin büyüme eğiliminin lying-down formunda olmasına sebep olmuştur. Organik ince filmin büyütülmesi sırasında kullanılan çözelti miktarı hepsinde aynı oranda kullanılmıştır ancak burada filmin daha ince yapıda büyüdüğü belirlenmiştir. Bunun sebebi olarak ise spiral kolonlardan oluşan a-Si ince filmin gözenekliliğinin daha fazla olması ve çözeltinin boşlukları doldurduğu için üst katmanda filmi daha ince oluşturabildiği düşünülmektedir. Gözeneklilik oranının fazla olması, hem çözeltinin kolonlar arasına daha kolay difüz etmesine hem de çözelti ile etkileşime giren yüzey alanının artmasına sebep olmuştur. Çözelti ile etkileşime giren yüzey alanı arttıkça yüzey–molekül arası etkileşim mekanizmasının daha baskın olduğu görülmektedir. Büyüme inorganik yüzeyden başladığı için spiral kolonların etrafını saracak şekilde büyümenin gerçekleştiği görülmektedir (Şekil 6.34(b)). Spiral kolonların etrafından büyümeye başlayan organik film ve genişleyerek kolonların birbirine yaklaştığı yüzeye yakın yerlerde birleşmiş ve daha alt noktalarda aralarda boşlukların kalmasına sebep olmuştur. Bu sebeple, kesitten alınan görüntülerde filmin yapısı daha önceki örneklerden daha içiçe geçmiş ve daha farklı bir yapı sergilemektedir (Şekil 6.35(b)). Şekil 6.34(e) ve Şekil 6.35(c)'de verilen genel yüzey morfolojisini gösteren FEG–SEM fotoğrafları incelendiğinde yüzeyin genel olarak homojen olduğu görülmektedir. Yüzeyde sürekli bir film ve üst katmanlarda oluşan dropletler görülmektedir. Üst katmanlarda, moleküller arası çekim kuvvetleri baskın hale gelmektedir. Difüzyon mekanizmasının yüzey tarafından kontrolünün de azalması ile droplet oluşumu artmaktadır (Debnath et al., 2008; Neagu et al., 2006). Şekil 6.34(c) ve Şekil 6.34(f)'de verilen ve yüzeye daha yakından bakılan FEG–SEM görüntülerinde spiral kolonlar üzerinde aşamalı ve farklı büyümelerin olduğu görülmektedir. Çözelti yüzeye geldiğinde spiral kolonların arasına difüz ederek

boşlukları doldurduğu gibi aynı zamanda, kolonların üst kısmında yüzeye de tutunmaktadır. Spiral kolonların üstünde, yüzeyde doğrudan büyümeye başlayan organik ince filmin mercan benzeri yapılar şeklinde olduğu görülmektedir (Şekil 6.34(d)). İlk katmanın olduğu bu aşamada, yüzeye gelen küçük damlacıklar yüzeye ulaşmadan çözücünün buharlaşmasından dolayı yüzeye katı tanecikler olarak ulaşır. Bu şekilde yüzeye gelen moleküllerin nispeten sayıca fazla olduğu zaman birikerek mercan benzeri yapıları oluşturduğu bilinmektedir (Neagu et al., 2006). Şekil 6.34(f)'de ise kolonların tüm yüzeyini kapatacak şekilde büyüyen ve kolonsal olan bir yapı görülmektedir. Buradaki kolonların organik moleküllerin kendi aralarındaki çekim kuvvetlerinin daha etkin olması ile face-to-face (π -stacking) yerleşimi ile olduğu söylenebilir. Bu şekildeki nanokolonsal yapıların, altlığa özel işlem yapılar ya da filmin düşük sıcaklıklarda biriktirilmesi sonucu olduğu bilinmektedir (Debnath et al., 2008; Karan, Basak, & Mallik, 2007). Burada, spiral kolonların birer çekirdeklenme merkezi gibi davranarak yüzeyin serbestlik enerjisini düşürdüğünü ve filmin kolonsal yapıda büyümeye zorladığını söyleyebiliriz. Şekil 6.35(d)'de ise yüzeye daha yakından bakıldığında, yüzeydeki dropletlerin filmin içine yerleşerek yüzeyin pürüzlülüğünü arttıracak şekilde film ile içiçe geçmiş durumda olduğu görülmektedir. Belirli bir eğim açısında kesitten bakılan durumda da filmin bu yapısı görülmektedir. Burada, inorganik Si şekilli ince film ile organik ince filmin tamamen birbiri içine geçip bütünleştiğini söyleyebiliriz.



Şekil 6.34 : Spiral a-Si/c-Si üzerine büyütülen CuPc ince filmin FEG–SEM fotoğrafları.

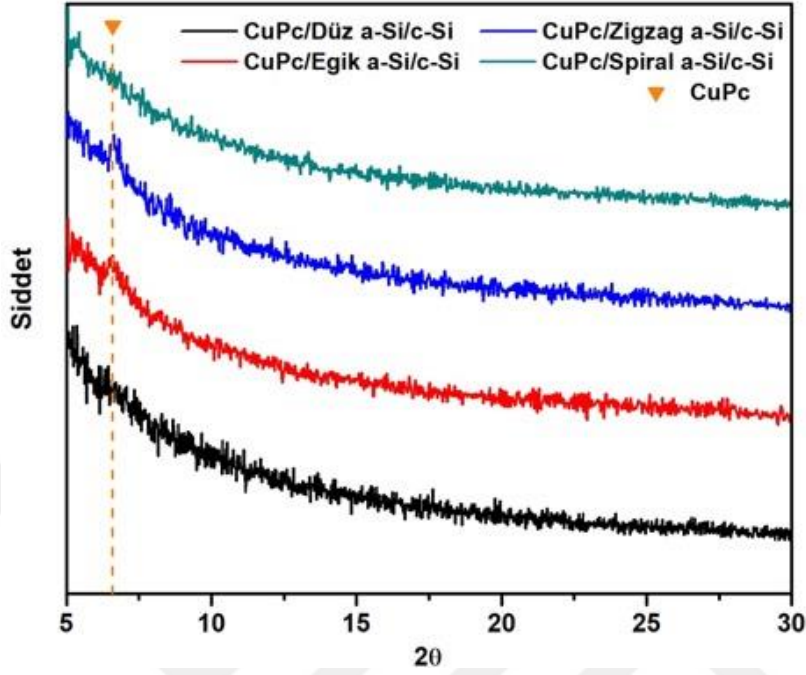


Şekil 6.35 : Spiral a-Si/ITO cam üzerine büyütülen CuPc ince filmin FEG–SEM fotoğrafları.

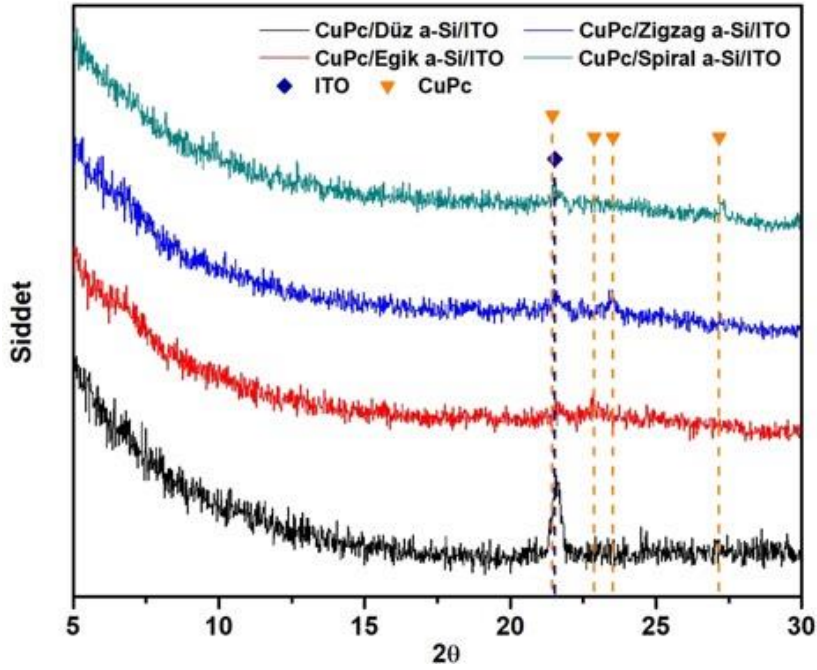
6.2.2 CuPc Organik Yarıiletken İnce Filmlerin XRD ve Raman Analizleri

CuPc organik yarıiletken ince filmlerin kristalografik yapısını incelemek amacıyla XRD analizleri yapılmıştır. Şekil 6.36’da a-Si ŞİF/ c-Si altlıklar üzerine, Şekil 6.37’de ise a-Si ŞİF/ITO cam altlıklar üzerine büyütülen CuPc ince filmlerin XRD paternleri verilmiştir. XRD spektrumları incelendiğinde, a-Si ŞİF altlıklar üzerine büyütülen CuPc ince filmler çoğunlukla amorf yapıda olup; $6,99^\circ$ da geniş ve keskin olmayan tek bir pikin oluşmaya başladığı görülmektedir. Bu pik (200) düzlem yönelimine ait ve literatürde yer alan en güçlü yönelime sahip %100 pikine karşılık gelmektedir. Kimyasal püskürtme tekniği ile büyütülen CuPc organik yarıiletken ince filmler nanokristal doğada ve α -fazında orthrombik yapıdadır. CuPc filmin orthrombik kristal yapı parametreleri $a=1,3$ nm, $b=1,21$ nm, $c=0,66$ nm ve $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ olarak tespit edildi. a-Si ŞİF/ITO cam altlıklar üzerine büyütülen CuPc ince filmlerin XRD spektrumlarında ise CuPc ince filme ait olan 4 adet pik belirlenmiştir. Bu pikler CuPc toz polikristalinin monoklinik β fazına aittir. CuPc ince filmin altlık morfolojisinden etkilendiğini ve polikristal yapısından da kaynaklı olarak farklı kristal yapılarda büyüdüğünü söylebiliriz. Polikristal yapıdan kaynaklı olarak farklı kristal yapılar görülmesine

rağmen a-Si ŞİF altlıklar üzerine büyütülen CuPc organik yarıiletken ince filmlerin genel olarak amorf yapıda olduğu belirlenmiştir.

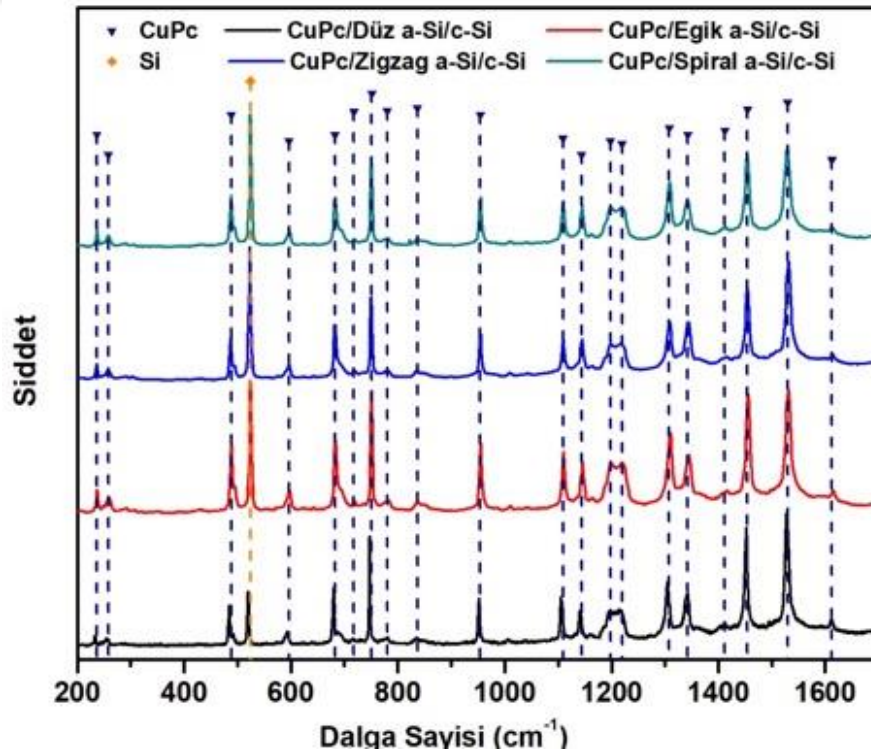


Şekil 6.36 : ŞİF a-Si/c-Si altlıklar üzerine büyütülen CuPc ince filmlerin XRD paterni.

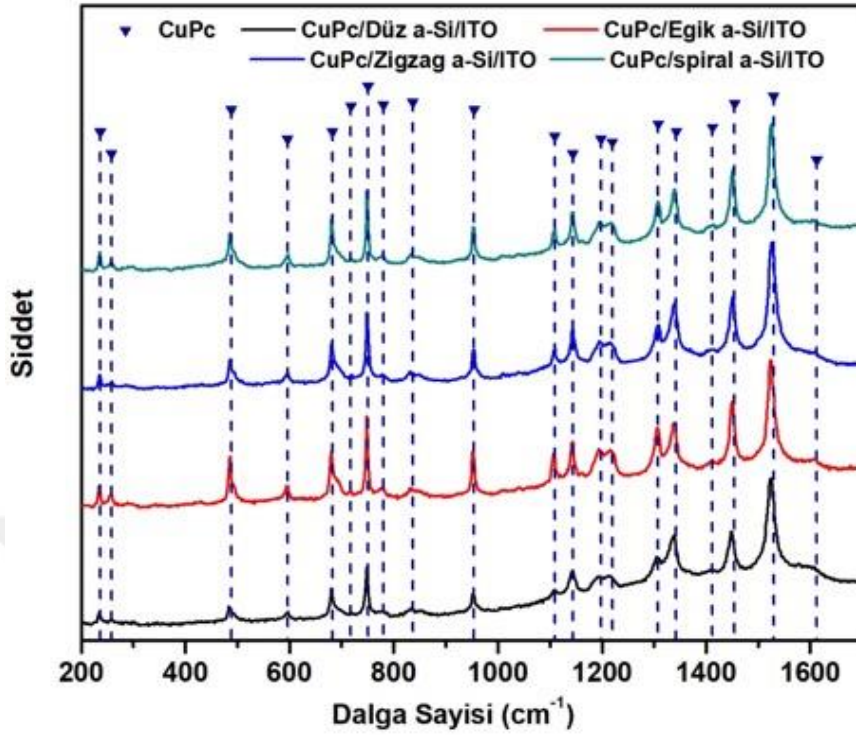


Şekil 6.37 : ŞİF a-Si/ITO cam altlıklar üzerine büyütülen CuPc ince filmlerin XRD paterni.

CuPc organik yarıiletken ince filmlerin yapısal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla Mikro Raman spektroskopik ölçümleri yapılmıştır. Şekil 6.38’de a-Si ŞİF/c-Si altlıklar üzerine, Şekil 6.39’da ise a-Si ŞİF/ITO cam altlıklar üzerine büyütülen CuPc ince filmlerin Raman spektrumları verilmiştir. CuPc organik yarıiletken ince filmlere ait Raman spektrumları incelendiğinde hepsinin aynı desene sahip olduğu ve CuPc organik yarıiletkenine ait 20 adet pik belirlenmiştir. Her bir CuPc molekülü 8 azot atomu, 32 karbon atomu, 16 hidrojen atomu ve 1 bakır 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 elde edilen sonuçlar literatür ile uyumludur. Şekil 6.38’de CuPc filmlere ait Raman spektrumları incelendiğinde hepsinde 521 cm^{-1} de yer alan şiddetli Si pikinin altlıktan geldiği açıktır. Bu pikin, Şekil 6.39’da a-Si ŞİF/ITO cam altlıklar üzerine büyütülen CuPc ince filmlere ait Raman spektrumu desenlerinde mevcut olmaması da bunun kanıtıdır. Hem XRD analizi ölçümleri hemde Raman spektrumu ölçümleri sonuçları incelendiğinde elde edilen sonuçlar, kimyasal spreylü püskürtme tekniği ile CuPc organik yarıiletken filmleri a-Si/ŞİF altlıklar üzerine başarılı bir şekilde büyütüldüğünü söylemek mümkündür.



Şekil 6.38 : ŞİF a-Si/c-Si altlıklar üzerine büyütülen CuPc ince filmlerin Raman spektrumu.



Şekil 6.39 : ŞİF a-Si/ITO cam altlıklar üzerine büyütülen CuPc ince filmlerin Raman spektrumu.

6.2.3 p-CuPc/a-Si/c-Si Hibrit Heteroeklemlerin Elektriksel ve Fotovoltaik Özellikleri

Organik–inorganik yarıiletken hibrit heteroeklemlerin elektriksel ve fotovoltaik özelliklerinin belirlenmesi için karanlık ve aydınlık ortamlarda akım–gerilim karakteristikleri ölçülmüştür. Hibrit heteroeklemlerin diyot parametreleri ve akım mekanizmaları karanlık ortamda ölçülen I–V karakteristiklerinden; fotovoltaik özellikleri ise aydınlık ortamda ölçülen I–V karakteristiklerinden çıkarılmıştır.

Çizelge 6.7’de hibrit heteroeklemlerin elektriksel özelliklerini belirleyen ve karanlık koşullarda ölçülen I–V karakteristikleri kullanılarak çizilen grafiklerden hesaplanan sıfır potansiyel bariyer yüksekliği, idealite faktörü, seri direnç, shunt direnci ve diyotun doğrultma oranları verilmiştir. Heteroeklemlerin sıfır potansiyel bariyer yükseklikleri ve idealite faktörleri $\ln I-V$ grafiğinin doğru yöndeki eğimi alınarak hesaplanmıştır. Çizelge 6.7’de verilen hibrit heteroeklemlerin idealite faktörlerine bakıldığında ideal değer olan $\eta=1$ ’den büyük oldukları görülmektedir. İdealite faktörü, heteroeklemin arayüzeyindeki homojenliğin doğrudan bir göstergesidir. Ayrıca,

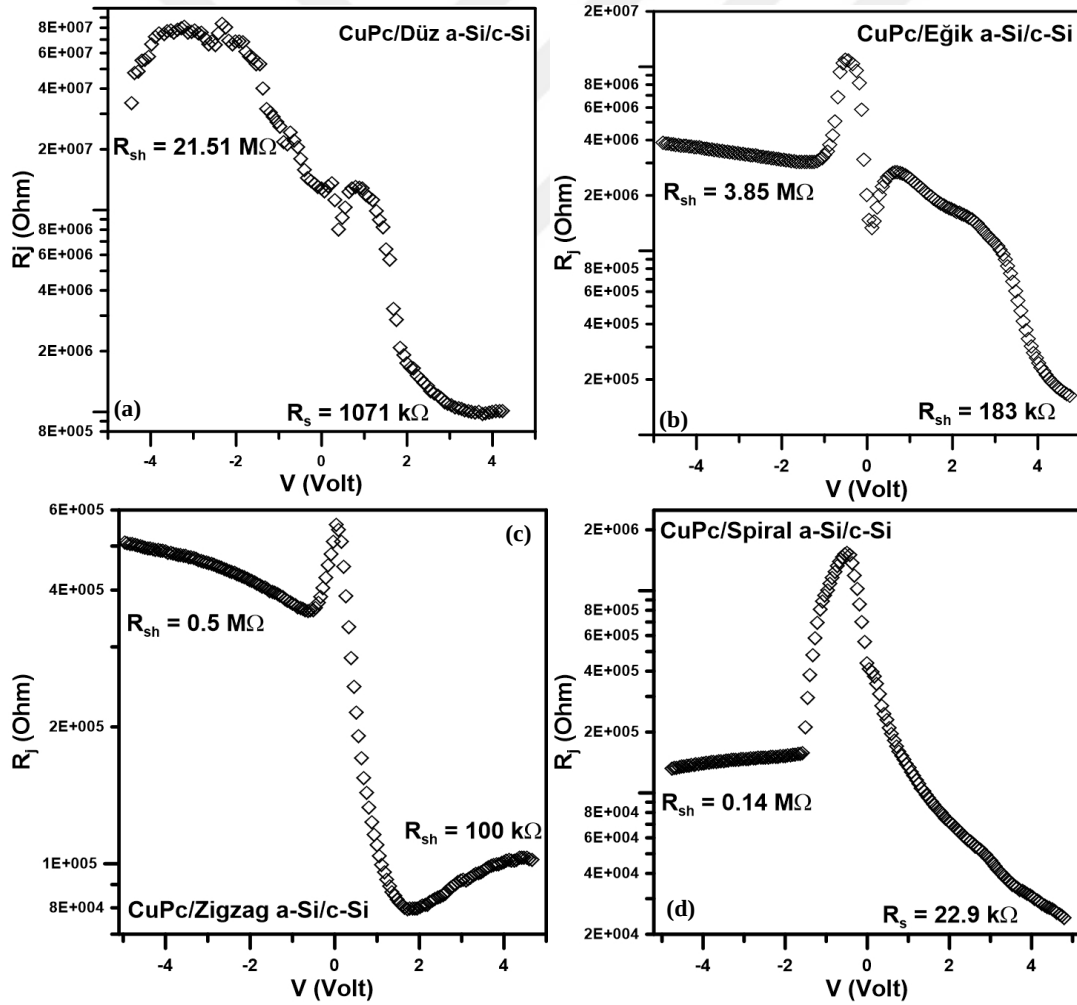
rekombinasyon–jenerasyon, tünelleme ya da yanal homojen olmayan bariyer yüksekliğinden dolayı düşük Schottky bariyer bölgelerinin geniş ölçekte dağılımı ek mekanizmaların oluşmasına sebep olabilir. Bu gibi durumlar idealite faktörünü birim değerden doğrudan uzaklaştıran ve değerini arttıran etmenlerdir (Jyothi et al., 2015). Organik–inorganik heteroeklemlerin bariyer yüksekliklerinin azaldıkça idealite faktörlerinin ise arttığı gözlenmiştir (Çizelge 6.7). Yük taşıyıcılarının rekombinasyon süreçleri ile doğrudan ilişkili olan idealite faktörünün bariyer yüksekliği ile ters orantılı olarak değişmesi beklenen bir durumdur. Arayüzeyde meydana gelen doğal oksit tabakasındaki arayüzey seviyeleri ya da tuzak seviyeleri uygulanan voltaja bağlı olarak etkin hale gelerek jenerasyon-rekombinasyon, tünelleme ya da yük taşıyıcılarının tuzak seviyelerini aktif hale getirebilmektedir. Ortaya çıkan bu gibi durumlar ise bariyer yüksekliğinde azalmaya sebep olmaktadır (Boutchich et al., 2012; Jyothi et al., 2015) . Bariyer yüksekliğinin azalması ile birlikte saturasyon akımında artması beklenen bir sonuçtur. Ayrıca, doğru yöndeki akım yoğunluğunun (J_{sc}) arttığı görülmektedir. Kısa devre akımı ve saturasyon akımındaki bu artış doğrudan bariyer yüksekliğinin azalması ile ilişkilendirilebilir (Oyama, Kaneko, Momiyama, Kanomata, & Hirose, 2013).

Çizelge 6.7 : CuPc/ŞİF a-Si/c-Si heteroeklemlerin elektriksel özellikleri.

Numune	Bariyer Yüksekliği (eV)	İdealite Faktörü	R_{sh} (M Ω)	R_s (k Ω)	Doğrultma Oranı
CuPc/Düz a-Si/cSi	1,0415	3,15	21,52	2071	10
CuPc/Eğik a-Si/cSi	0,9942	3,9	3,85	183	1000
CuPc/Zigzag a-Si /cSi	0,9009	5,481	0,5	100	10
CuPc/Spiral a-Si/cSi	0,8041	8,3968	0,14	22,9	10

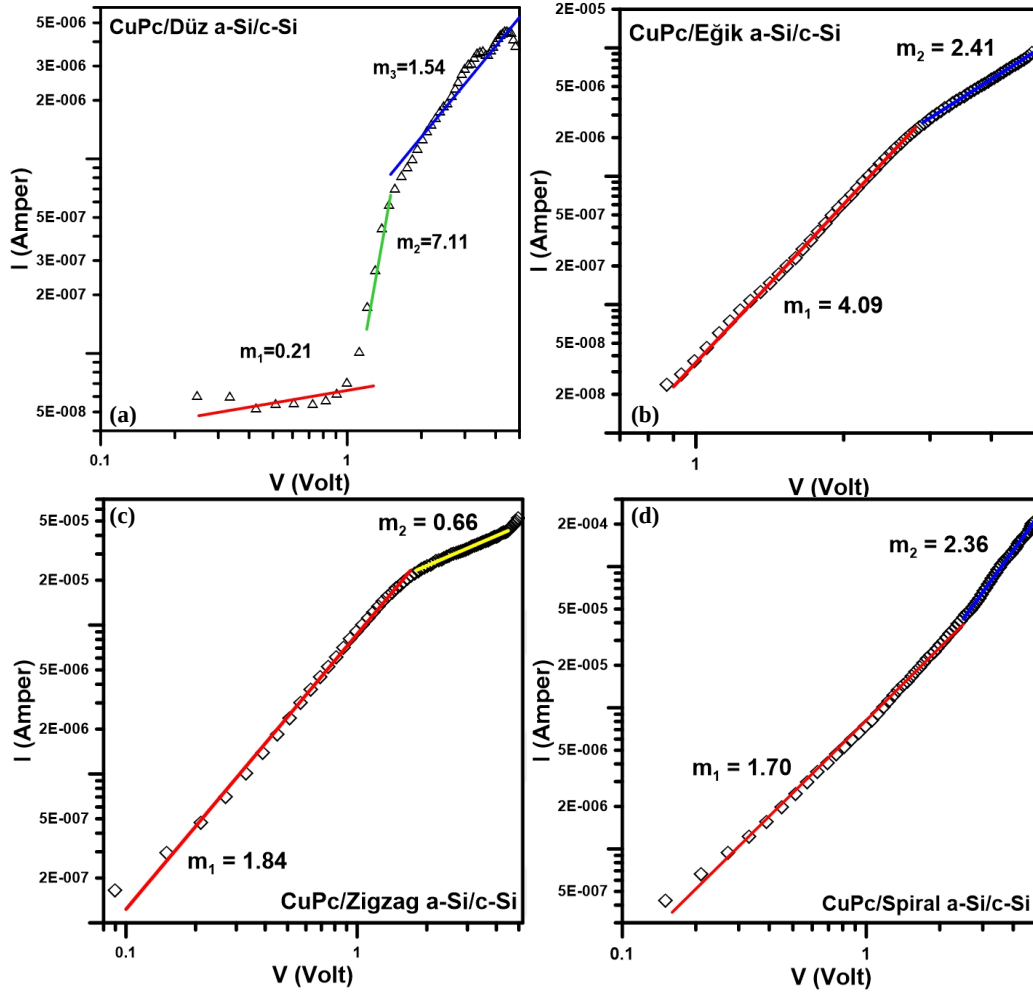
Hibrit heteroeklemlerin shunt direnci ve seri direnç değerlerine bakıldığında ise her iki değerinde azalma eğiliminde olduğu görülmektedir. Shunt direnci (R_{sh}) heteroeklemin yapısından bulunan kusurlardan kaynaklanmaktadır ve ters potansiyel altında alternatif akım yollarının oluşmasına sebep olan dirençtir. Bu akım yollarının yapıda oluşması istenmeyen bir durum olduğundan, shunt direncinin yüksek olması beklenir. Seri direnç ise ileri yönde besleme altında akımı sınırlayan dirençtir ve eklem bölgelerindeki amorf arayüzeyden, kusurlardan, metal kontaklar ile silisyum arasında oluşan dirençten kaynaklanmaktadır. Organik–inorganik heteroeklemlerde shunt direnci ve seri direnç değerinin a-Si bölgenin nanokolonsal yapıda oluşturulduğu eklemlerde düz a-Si bölge içeren ekleme göre ciddi oranda azaldığı görülmektedir. Özellikle organik yarıiletkenin inorganik nanoyapının içerisine girerek daha düzgün,

boşluksuz ve hedeflenen şekilde tamamen örtüşerek bir eklem yapısı oluşturmaları ile her iki direnç değerinin de azaldığını söyleyebiliriz. Seri direncin azalması, kısa devre akımlarını da olumlu yönde etkilediğini söyleyebiliriz. Şekil 6.40'ta verilen eklem eklem direncine ait olan R_j -V grafiklerinde tüm heteroeklemlerde sıfır potansiyel civarında eklem direncinde bir artış olacak şekilde pik yapmıştır. Direnç değerindeki bu artış o bölgede tünellememe akım mekanizmasının etkin olmasından kaynaklanmaktadır. Organik-inorganik yarıiletken heteroeklemlerin direnç değerleri ve yüksek tersinme bölgesindeki tünelleme akım mekanizmasının baskın olması literatür de verilen çalışmalar ile benzer sonuçlar içindedir (El-Nahass, Abd-El-Rahman, Farag, & Darwish, 2005; El-Nahass, Zeyada, Aziz, & Makhoulouf, 2005; Soliman, Farag, Khosifan, & El-Nahass, 2008; Wahab, Sayyad, Nawaz Khan, et al., 2014).



Şekil 6.40 : CuPc/ŞİF a-Si/c-Si heteroeklemlerin R_j -V grafikleri.

Şekil 6.41’de verilen logaritmik I–V grafiklerinden eğim değerleri alınarak organik–inorganik hibrit heteroeklemlerin baskın akım mekanizmaları belirlenmiştir. Etkin akım iletim mekanizmaları $I \propto V^m$ şeklinde ifade edildiğinden logaritmik I–V grafiğinin eğimleri alınarak etkin akım mekanizmaları belirlenebilir. Genel olarak bakıldığında heteroeklemlerin akım mekanizmalarını iki ayrı grupta değerlendirebiliriz. Birinci grupta, eğim değerleri 7,11; 4,09; 2,41; 2,36 olarak belirlenmiştir (Şekil 6.41). Grafiğin eğiminin, $m > 2$ olması durumunda bu bölgede uzay yük limitli akım (SCLC) mekanizması etkin durumdadır. Bir diğeri de, çalışılan heteroeklemler için 1,54; 1,84; 1,70 şeklinde eğim değerlerini içeren ve grafiğin eğiminin $2 > m > 1$ aralığında değerler aldığı durumdur (Şekil 6.41). Eğim değerinin bu aralıkta olması, Schottky ya da Pool-Frenkel gibi düşük alan emisyonlu akım mekanizmasını etkin olduğunu göstermektedir. Organik–inorganik hibrit heteroeklemlerin akım mekanizmalarına bakıldığında sırasıyla, CuPc/Düz a-Si/c-Si SCLC ve düşük alan emisyonlu akım mekanizmalarına; CuPc/Eğik a-Si/c-Si SCLC akım mekanizmasına; CuPc/Zigzag a-Si/c-Si düşük alan emisyonlu akım mekanizmasına; CuPc/Spiral a-Si/c-Si SCLC ve düşük alan emisyonlu akım mekanizmalarına sahiptir. Örneklerde, a-Si katmanın zigzag ve spiral olan heteroeklemlerde idealite faktörlerinin değerleri, bu bölgede düşük alan emisyon mekanizmalarının etkin olmasını destekler niteliktedir. Düşük alanın etkili olduğu bölgelerde, yük taşıyıcılarının rekombinasyonlarının ve tünelleme etkilerinin akıma etkisi fazladır. a-Si katmanın eğik olduğu heteroeklemlerde ise sadece SCLC akım mekanizmasının etkin olduğu görülmüştür. Üretilen hibrit heteroeklemlerin geneline bakıldığında SCLC akım mekanizmasının daha baskın rol oynadığı görülmektedir. Literatürde verilen organik yarıiletken kullanılarak üretilen diyotların akım mekanizmaları sonuçları ile karşılaştırıldığında SCLC akım mekanizmasının daha baskın olduğu, arayüzey yapısına ve oluşumuna bağlı olarak zaman zaman düşük alan emisyon akımlarına da sahip olabileceği bilinmektedir (Aziz, 2006; Rajesh et al., 2007; Soliman et al., 2008; Wahab, Sayyad, Tahir, et al., 2014).



Şekil 6.41 : CuPc/ŞİF a-Si/c-Si heteroeklemlerin logaritmik I–V grafikleri.

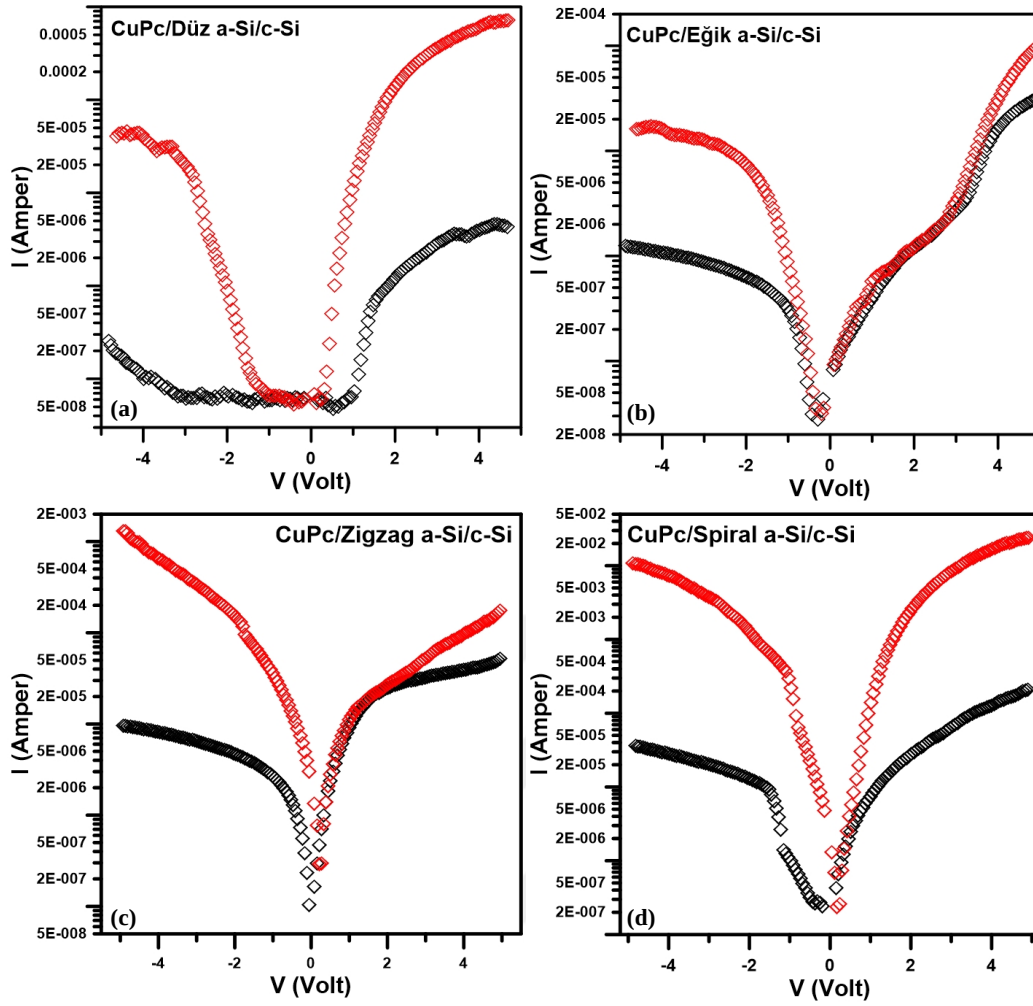
Fotovoltaik özellikler ise temelde, absorbe edilen foton sayısı, donör–akseptör arayüzündeki yük taşıyıcılarının ayrıştırılması ile oluşan taşıyıcı sayısı ve yük taşıyıcılarının toplanabilme verimi olan bu üç ana etmen tarafından şekillendirilmektedir. Oluşturulan filmin nanoyapı içermesi ve bu nanoyapıların etkin şekilde kullanılması sonucunda yakalanan foton sayısında artışın sağlanması bu yapıların üretimindeki ilk amaçtır. Ardından kolonsal yapılar arasındaki boşlukların organik yarıiletken ince film ile doldurularak arayüzeyin arttırılması ve oluşan yük taşıyıcılarının artması hedeflenmiştir. Arayüzeylerin hem alan hem de kombinasyon olarak arttırılması yük taşıyıcılarının ayrıştırılması ve taşıyıcıların toplanma ve aktarım verimliliklerini de arttırmaktadır (H. Zhang et al., 2015). Bu etkiler göz önünde bulundurulduğunda J_{sc} , V_{oc} ve fotoduyarlılıktaki artışın beklendiği şekilde gerçekleşebileceğini söyleyebiliriz. Açık devre gerilimini etkileyen en temel faktör arayüzeydeki rekombinasyonlardır. Güneş pilinin verimini arttırmak için yük taşıyıcılarının ayrıştırılma oranı ile doğrudan alakalı olan arayüzey

rekombinasyonunun azaltmak gerekmektedir. Yük taşıyıcılarının, elektrotlardaki geniş enerji aralıklarından dolayı yavaş şekilde aktarılması karanlık akımı düşük olsa bile yük taşıyıcılarını yavaş toplanmasını ve fill faktörü azaltır. Hızlı aktarılması ise, arayüzey rekombinasyonunu güçlendirdiği için açık devre gerilimini azaltmaktadır. Açık devre gerilimindeki bu sınırlama ise doğrudan donör ve akseptor seviyeleri arasındaki enerji seviyeleri ile ilişkilidir (Nelson, Kirkpatrick, & Ravirajan, 2004).

a-Si katmandaki yapının düz halden nanokolonsal yapıya geçmesi ile hem kısa devre akımı hemde açık devre gerilimi değerlerinde artış olmuştur. En basit nanokolonsal yapı olan eğik a-Si film içeren hibrit heteroekleme bakıldığında kısa devre akımının düz a-Si film içeren hibrit heteroeklem ile çok yakın değerlerde olmasına rağmen açık devre geriliminde yaklaşık olarak iki katlık bir artış gözlenmiştir. Zigzag ve spiral a-Si katman içeren hibrit heteroeklemelere bakıldığında ise hem kısa devre akımında hem de açık devre geriliminde artış olduğu gözlenmiştir. En yüksek kısa devre akım değeri zigzag a-Si içeren hibrit heteroeklemde, en yüksek açık devre gerilimi ise spiralel a-Si içeren hibrit heteroeklemde elde edilmiştir. Fotoduyarlılık değerlerine bakıldığında ise en yüksek değer yine CuPc/Spiral a-Si/ c-Si hibrit heteroeklemde elde edilmiştir. Fotovoltaik özelliklerin iyileştirilmesi için gerekli olan etmenler göz önüne alındığında, nanokolonsal yapıdaki optik yasak bant aralığının artması ile açık devre gerilimin de arttığını elde edilen sonuçlar doğrultusunda söyleyebiliriz. Yük taşıyıcılarının oluşması ve ayrıştırılmasındaki verimin artışı da rekombinasyon oranını azaltarak kısa devre akımında iyileşme sağlandığını söyleyebiliriz.

Çizelge 6.8 : CuPc/ŞİF a-Si/c-Si heteroeklemlerin fotovoltaik özellikleri.

Numune	Jsc (mA/cm ²)	Voc (mV)	Fill Faktörü	Fotoduyarlılık
CuPc/Düz a-Si/cSi	3,25E-03	69,9	0,2946	100
CuPc/Eğik a-Si/cSi	3,60E-03	127	0,2551	100
CuPc/Zigzag a-Si /cSi	8,28E-02	298	0,3074	100
CuPc/Spiral a-Si/cSi	4,49E-02	415	0,4239	1000



Şekil 6.42 : CuPc/ŞİF a-Si/c-Si heteroeklemlerin fotovoltaiik I–V grafikleri.

Nanokolonsal yapıdaki filmlerde, kolonlar arasında en fazla boşluğun spiral a-Si filmde olmasından dolayı organik yarıiletken burada en verimli şekilde boşlukların arasını doldurmuştur. Bu durumda, yukarıda bahsedilen etkilerin en iyi şekilde karşılanacağı hibrit heteroeklemin CuPc/Spiral a-Si/c-Si olması beklenmektedir. Fotoakımda meydana gelen 1000x lik artış, kısa devre akım yoğunluğu ve açık devre gerilimi, bu yapının üretilen hibrit heteroeklemler arasında en başarılı sonuca ulaşıldığını göstermektedir.

7. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

Bu çalışmada organik yarıiletken CuPc ince filmin, farklı morfolojilerde büyütülmüş ŞİF a-Si altlıklar üzerine biriktirerek elde edilen heteroeklemin hibrit güneş pili olarak kullanılması hedeflenmiştir. ŞİF'lerin farklı güneş pili uygulamaları bulunmakla beraber, yapılan bu çalışma da hibrit heteroeklem oluşturarak organik yarıiletken filme altlık olarak kullanılmış ve heteroeklem davranışları incelenmiştir. Si ŞİF'ler yüksek vakum elektron demeti buhar biriktirme sisteminde GLAD yöntemi kullanılarak büyütülmüştür. Organik yarıiletken CuPc ince filmler ise kimyasal sprey püskürtme yöntemi ile Si ŞİF altlıklar üzerine büyütülerek heteroeklem yapısı oluşturulmuştur. Elde edilen ince filmlerin ayrı ayrı morfolojik, yapısal, optik analizleri yapılmış ve heteroeklemlerin elektriksel ve fotovoltaiik özellikleri incelenmiştir.

Si ŞİF'ler elektron demeti buhar biriktirme sisteminde GLAD yöntemi kullanılarak düz, eğik, zigzag ve spiral kolonlar şeklinde c-Si, Corning cam ve ITO kaplı cam altlıklar üzerine büyütülmüştür. Düz Si ŞİF sürekli, yoğun yapıda, altlık yüzeyine iyi tutunmuş ve yüzeyi pürüzlü formdadır. Film kalınlığındaki artışın, yüzeydeki adacıkların genişleyerek daha pürüzlü bir yüzey oluşturmaya sebep olduğu belirlenmiştir. Eğik, zigzag ve spiral ŞİF'lerin kolonsal morfolojisi gözenekli bir yapı oluşturmıştır. Kolonlar homojen dağılımda ve anizotropik şekilde büyüyerek ŞİF'i meydana getirmiştir. Gölgeleme etkisi ve kolon boyları arasındaki farkın yüzey pürüzlülüğünde artışa sebep olduğu belirlenmiştir. Gözenekliliğin artması ve morfolojinin değişmesi, ŞİF'lerin temas açılarında ciddi oranda azalmaya sebep olurken hidrofilik özelliklerini de iyileştirmiştir. Düz a-Si/ŞİF için 68,25° olarak belirlenen temas açısı değeri spiral a-Si/ŞİF'te 7,02°'ye kadar düşmüştür. Kolonlar arasında oluşan boşluklar kapiler etkinin ciddi oranda artmasına neden olmuştur. Organik yarıiletken ince film, çözelti yöntemi ile büyütüleceği için Si ŞİF'lerin hidrofilik özelliklerinin iyileşmesi amaçlandığı şekilde elde edilmiştir. Kapiler etkinin artmasıyla yüzeye gelen çözelti filmin kolonları arasına difüz ederek bir sonraki aşamada, CuPc ince film sürekli ve daha geniş yüzey alanı oluşturacak şekilde

büyütülebilmektedir. XRD analizleri ile Si ŞİF'lerin amorf yapıda olduğu belirlenmiştir. Kolonsal yapıdaki filmlerde amorf dağılıma ait olan pikte kaymalar olduğu ve pik genişliğinin değiştiği belirlenmiştir. Pik genişliğindeki değişim, ince filmlerde nanokristal yapının oluştuğunu ve değişen kolonsal yapı ile güçlendiğini göstermektedir. Raman analizleri ile de desteklenen bu sonuç ile özellikle spiral ŞİF'te mikrokristalin yapının oluştuğu gözlenmiştir. Raman ve XRD analizlerinde gözlenen pik kaymalarının filmin morfolojisine bağlı olarak değişmekte ve maviye kayma etkisi şeklinde ortaya çıktığı belirlenmiştir.

Optik özellikleri incelenen Si ŞİF'lerin yansıma ve geçirgenlik oranları kolonsal morfolojinin değişmesi ile azalmıştır. ŞİF morfolojisinin değişmesi ile yüzeye gelen ışığın filme sızma derinliğini ve film içindeki saçılma oranlarını arttırarak absorpsiyonu arttırmıştır. a-Si ŞİF için 550 nm'de olan absorpsiyon bant kuyusunun, spiral a-Si ŞİF'te 300 nm'ye kadar kaydığı belirlenmiştir. Si ŞİF'lerin hesaplanan optik yasak bant aralıkları 1,88–2,16 eV aralığında değişmektedir. Spiral Si ŞİF için 2,16 eV olarak hesaplanan optik yasak bant aralığı değeri ve hiçbir katkılama işlemi yapılmadan sadece morfolojik yapı ile elde edilen en yüksek değerlerden biridir. Bu anlamda spiral Si ŞİF'in hem tek başına kullanımda hem de hibrit heteroeklemden inorganik kısım olarak kullanımda yapıya olumlu katkılarda bulunacağı düşünülmektedir.

Tez çalışmasının ilk kısmı olan Si ŞİF'lerin büyütülmesi ve özelliklerinin incelenmesi kısmında a-Si ŞİF/c-Si heteroekleminin elektriksel ve fotovoltaiik özellikleri de ek çalışma olarak incelenmiştir. Si ŞİF'lerin sahip olduğu optik özelliklerin iyileşmesi ile elektriksel ve fotovoltaiik özelliklerin de araştırılmasına devam edilmiştir. Düz ŞİF'ten spiral ŞİF'e doğru artan kolonsal yapı özellikleri ile heteroeklemin elektriksel özelliklerinde iyileşmeler görülmüştür. Kolonsal yapının özelliklerinin güçlenmesi ile bariyer yüksekliği azalmış, kısa devre akımı artmıştır. Oluşan akım mekanizmalarında düşük alan akım mekanizmaları etkin hale gelmiştir. Nanokolonsal yapı ile artan saçılma oranı ve absorpsiyon, tünelleme ve rekombinasyon mekanizmalarını baskın hale getirerek yük taşıyıcısı oranını arttırmıştır. Oluşan bu etki fotovoltaiik özellikleri de iyileştirmiştir. Optik ve elektriksel özelliklere paralel olarak Spiral a-Si/c-Si heteroekleminin fotoduyarlılık özelliklerinde de beklenen şekilde en verimli sonuçlar elde edilmiştir. Heteroeklemin fotoduyarlılığı en yüksek olmakla beraber ($\times 10^3$) kısa devre akım yoğunluğu 3,95 mA/cm² ve açık devre gerilimi 279 mV'tur. Bu anlamda,

bu çalışma kapsamında hazırlanan yapılar arasında Spiral a-Si ŞİF/c-Si heteroeklemi sahip olduğu optik, elektriksel ve fotovoltaiik özellikler açısından en dikkat çeken sonuçlara sahiptir.

Daha önce yapılan yüksek lisans araştırması kapsamında CuPc ince filmleri grubumuz tarafından ilk defa CSP yöntemi ile c-Si altlıklar üzerine büyütülmüş, ince film büyütme sürecinin optimizasyonu yapılmış, elde edilen filmlerin yapısal ve morfolojik analizleri yapılmıştır. Bu çalışmada ise, hibrit heteroeklemin organik yarıiletken kısmı için seçilen CuPc ince filmleri kimyasal sprej püskürtme yöntemi ile ilk defa Si ŞİF'ler üzerine büyütülmüştür. Oluşturulan heteroeklem yapısının hibrit güneş pili olarak kullanılması hedeflenmiştir. Bu amaçla öncelikle CuPc ince filmin yapısal ve morfolojik analizleri ardından heteroeklemin elektriksel ve fotovoltaiik özellikleri incelenmiştir.

CuPc ince filmlerin SEM analizlerinde, filmlerin katmanlı şekilde, pürüzlü ve homojen olmayan yapıda büyüdüğü gözlenmiştir. Düz Si ŞİF üzerine, altlık yapısı ve yüzey-molekül etkileşimlerinin etkisiyle ilk oluşan katmanın daha homojen iken; kolonsal yapıdaki eğik, zigzag ve spiral ŞİF'lerde ise öncelikle kolonlar arası boşluklar doldurulmuş ardından yüzeyde sürekli film oluşumu başlamıştır. Molekül-molekül etkileşimleri daha baskın hale gelerek yüzeyde farklı morfolojik oluşumlara sebep olduğu belirlenmiştir. Tercihli büyümenin söz konusu olduğu bu durumlarda dropletler, dendritik yapılar, mercan benzeri yapılar ve nanokümeler şeklinde büyümeler olduğu belirlenmiştir. Oluşan bu yapılar CuPc ince filminin büyüme sırasından altlık morfolojisine bağlılığını göstermektedir. Değişen altlık morfolojisi, filmin büyüme parametrelerini etkileyerek morfolojinin değişmesine sebep olmaktadır. Özellikle, spiral kolonlar etrafında başlayan film büyümesinin genişleyip birleşerek sürekli filmi oluşturması ve morfolojik çeşitlilik bu sonucu desteklemektedir. Tüm CuPc ince filmlerin büyütülmesinde eşit miktarda çözelti kullanılmış olmasına rağmen spiral Si ŞİF üzerinde oluşan ince film diğerlerine oranla daha incedir. CuPc çözeltisi, filmin yüksek boşluk oranı sebebiyle kolonlar arasına daha fazla oranda yerleşmiştir. Bu sebeple üst katmanda oluşan film daha ince yapıdadır.

Hibrit heteroeklemin elektriksel ve fotovoltaiik özelliklerinin belirlenmesi için akım-gerilim ölçümleri yapılmıştır. Tüm heteroeklemlerin idealite faktörlerinin yaklaşık olarak aynı olduğu ancak nanokolonsal yapıda artış eğilimde olduğu belirlenmiştir. Kolonsal yapının artması arayüzey de homojenliği bozmuş ve eklem

bölgesinde tuzak seviyeleri oluşturmuştur. Kolonsal yapı da gerçekleşen tünelleme ve yanal homojen olmayan bariyer yüksekliği eklemdeki bariyer yüksekliğini azaltmış, idealite faktörünü, saturasyon akımını ve kısa devre akımını arttırmıştır. Eklem dirençleri kolonsal yapıdaki filmlerin kullanıldığı heteroeklemlerde azalma eğilimdedir. Seri direncin azalması kısa devre akımını olumlu yönde etkileyerek artmasına sebep olmuştur. Organik yarıiletkenlerde baskın mekanizma SCLC olmasına rağmen arayüzey yapısı ve oluşumuna bağlı olarak rekombinasyon ve tünelleme etkileri de gözlemlenmiştir.

Hibrit heteroeklemlerin fotovoltaiik özellikleri incelediğinde ise inorganik kısımda düz filminden nanokolonsal yapıya geçilmesi fotovoltaiik açıdan verimli sonuçlar vermiştir. Nanokolonsal yapı ışık ile etkileşim artırırken, organik yarıiletken ise oluşan yük taşıyıcıları sayısını arttırmış; taşıyıcıların toplanma ve ayrıştırılma süreçleri iyileştirmiştir. Rekombinasyon mekanizmasının azalması kısa devre akımı ve açık devre gerilimi değerlerinde artışa sebep olmuştur. Kısa devre akım yoğunluğu $3,25 \times 10^{-3}$ – $8,28 \times 10^{-2}$ mA/cm² aralığında değişirken, açık devre gerilimlerinin 69,9–415 mV aralığında değiştiği belirlenmiştir. En yüksek kısa devre akım yoğunluğu ($8,28 \times 10^{-2}$ mA/cm²) CuPc/Zigzag a-Si ŞİF heteroekleminde; en büyük açık devre gerilimi (415 mV) ve fotoduyarlılık ($\times 10^3$) CuPc/Spiral a-Si ŞİF heteroekleminde elde edilmiştir. Hibrit güneş pili şeklinde bir bütün olarak değerlendirildiğinde en iyi sonuçlar spiral a-Si ŞİF kullanılarak üretilen hibrit heteroeklem olmuştur. Elde edilen bu sonuçlar, literatürde organik–inorganik hibrit heteroeklem güneş pilleri için yapılan çalışmalar ile kıyaslandığında gelecek vadeden, dikkat çekici sonuçlardır.

Sonuç olarak, bu çalışma kapsamında a-Si ŞİF’lerin yapısal, morfolojik ve optik özellikleri detaylı olarak incelenmiş. c-Si üzerine büyütülen a-Si ŞİF’ler bant düzensizliği nedeni ile bir heteroeklem yapı olduğu elektriksel ve fotovoltaiik ölçümlerle belirlenmiştir. Çalışmanın ikinci kısmında CuPc/ a-Si ŞİF hibrit heteroeklem yapısını oluşturmak için organik yarıiletken CuPc ince filmler a-Si ŞİF altlıklar üzerine büyütülmüştür. Hibrit heteroeklem yapısında organik yarıiletken için kullandığımız a-Si ŞİF altlıkların eklem fotovoltaiik parametreleri iyileştirdiği belirlenmiştir. Fotovoltaiik parametrelerdeki bu iyileşmeye, kullandığımız a-Si ŞİF altlığın ışık ile etkileşimin gerçekleştiği arayüzey alanının büyümesi ile oluşan elektron–boşluk çiftlerinin artışı sebep olmuştur. Tez kapsamında üretilmesi planlanan CuPc/a-Si ŞİF hibrit heteroeklemin yapısı içerisinde ışık ile etkileşimin ve oluşan yük taşıyıcılarının

oranının artması eklemin fotovoltaiik parametrelerini doğrudan etkilemiş, özellikle fotoakımın artmasına sebep olmuştur. Hibrit heteroeklemlerin organik kısmını oluşturan CuPc ince filmin daha kontrollü bir şekilde büyütülmesi ile bu heteroeklemlerden daha verimli sonuçlar alınabileceği d ş n lmektedir. Bu  alışma kapsamında ürettiğimiz CuPc/a-Si ş F hibrit heteroeklem güneş pilleri ile ilgili yaptığımız çalışmalar literatüre kazandırılmıştır.





KAYNAKLAR

- Adachi, M. M., Anantram, M. P., & Karim, K. S.** (2013). Core-shell silicon nanowire solar cells. *Scientific Reports*, 3, 1546. <http://doi.org/10.1038/srep01546>
- Al-shamery, K., Rubahn, H.-G., & Sitter, H.** (2007). *Organic Nanostructures for Next Generation Devices. Computing in Science & Engineering*. Spiringer. <http://doi.org/10.1109/MCISE.2001.963423>
- Ambily, S., & Menon, C. S.** (1998). Electrical conductivity , optical absorption and structural studies of thin films of lead phthalocyanine. *Materials Letters*, (July), 6–9.
- Archer, M. D., & Green, M. A.** (2015). *Clean electricity from photovoltaics. Imperial College Press* (Vol. 4). <http://doi.org/10.1109/MEI.2002.1019908>
- Asim, N., Mohammad, M., & Badiei, M.** (2018). *Novel Nanomaterials for Solar Cell Devices. Nanomaterials for Green Energy*. Elsevier Inc. <http://doi.org/10.1016/b978-0-12-813731-4.00008-4>
- Aydoğan, Ş., Sağlam, M., & Türüt, a.** (2005). On the some electrical properties of the non-ideal PPy/p-Si/Al structure. *Polymer*, 46(24), 10982–10988. <http://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.09.038>
- Aziz, M. S.** (2006). Carrier transport mechanisms and photovoltaic properties of Au/p-ZnPc/Al device. *Solid-State Electronics*, 50(7–8), 1238–1243. <http://doi.org/10.1016/j.sse.2006.05.009>
- Badescu, Viorel; Paulescu, M.** (2010). *Physics of Nanostructured Solar Cells*. Nova Science Publishers, Inc.
- Balraju, P., Kumar, M., Roy, M. S., & Sharma, G. D.** (2009). Dye sensitized solar cells (DSSCs) based on modified iron phthalocyanine nanostructured TiO₂ electrode and PEDOT:PSS counter electrode. *Synthetic Metals*, 159(13), 1325–1331. <http://doi.org/10.1016/j.synthmet.2009.03.001>
- Barna, P. ., & Adamik, M.** (1998). Fundamental structure forming phenomena of polycrystalline films and the structure zone models. *Thin Solid Films*, 317(1–2), 27–33. [http://doi.org/10.1016/S0040-6090\(97\)00503-8](http://doi.org/10.1016/S0040-6090(97)00503-8)
- Beerman, M., Gilchrist, J., & Lewis, H.** (2004). Nanostructured Materials for Photovoltaic Cells. *ChemE*, 554, 1–10.
- Bishop, C. A.** (2015). *Films and Foils Vacuum Deposition onto Webs , Films and Foils Third Edition*. Elsevier.

- Biyiklioğlu, Z., Güner, E. T., Topçu, S., & Kantekin, H.** (2008). Synthesis, characterization and electrochemistry of a new organosoluble metal-free and metallophthalocyanines. *Polyhedron*, 27(6), 1707–1713. <http://doi.org/10.1016/j.poly.2008.02.004>
- Boutchich, M., Alvarez, J., Diouf, D., Roca i Cabarrocas, P., Liao, M., Masataka, I., ... Kleider, J.-P.** (2012). Amorphous silicon diamond based heterojunctions with high rectification ratio. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 358(17), 2110–2113. <http://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2011.12.067>
- Boxman R.L., Haber R., M. P. J.** (1995). *Handbook of Vacuum Arc Science & Technology: Fundamentals and Applications*. Noyes Publications.
- Buttard, D., Gentile, P., & Renevier, H.** (2011). Grazing Incidence X-ray Diffraction investigation of strains in silicon nanowires obtained by gold catalytic growth. *Surface Science*, 605(5–6), 570–576. <http://doi.org/10.1016/j.susc.2010.12.019>
- Chen, C. Y., Tseng, T. K., Tsai, S. C., Lin, C. K., & Lin, H. M.** (2008). Effect of precursor characteristics on zirconia and ceria particle morphology in spray pyrolysis. *Ceramics International*, 34(2), 409–416. <http://doi.org/10.1016/j.ceramint.2006.10.013>
- Chintakula, G., Rajaputra, S., & Singh, V. P.** (2010). Schottky diodes on nanowires of copper phthalocyanine. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94(1), 34–39. <http://doi.org/10.1016/j.solmat.2009.06.029>
- Debnath, a. K., Samanta, S., Singh, A., Aswal, D. K., Gupta, S. K., Yakhmi, J. V., ... Sürgers, C.** (2008). Growth of iron phthalocyanine nanoweb and nanobrush using molecular beam epitaxy. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, 41(1), 154–163. <http://doi.org/10.1016/j.physe.2008.06.022>
- Dick, B., Brett, M. J., Smy, T., Belov, M., & Freeman, M. R.** (2001). Periodic submicrometer structures by sputtering. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 19(5), 1813. <http://doi.org/10.1116/1.1396644>
- Editors, S., Bhushan, P. A. B., & Sakaki, K. V. K. H.** (2006). *Semiconductor Nanostructures for Optoelectronic Devices. NanoScience and Technology* (Vol. 6). <http://doi.org/10.1007/978-3-642-01495-6>
- El-Nahass, M. M., Abd-El-Rahman, K. F., Farag, a. a. M., & Darwish, a. a. a.** (2005). Photovoltaic properties of NiPc/p-Si (organic/inorganic) heterojunctions. *Organic Electronics*, 6(3), 129–136. <http://doi.org/10.1016/j.orgel.2005.03.007>
- El-Nahass, M. M., Zeyada, H. M., Aziz, M. S., & El-Ghamaz, N. a.** (2005). Carrier transport mechanisms and photovoltaic properties of Au/p-ZnPc/p-Si solar cell. *Solid-State Electronics*, 49(8), 1314–1319. <http://doi.org/10.1016/j.sse.2005.06.001>

- El-Nahass, M. M., Zeyada, H. M., Aziz, M. S., & Makhlof, M. M.** (2005). Current transport mechanisms and photovoltaic properties of tetraphenylporphyrin/n-type silicon heterojunction solar cell. *Thin Solid Films*, 492(1–2), 290–297. <http://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.06.050>
- Engin, R.** (1995). *Güneş Pilleri*. Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yayınları.
- Geddes, J. B., & Lakhtakia, A.** (2005). Numerical investigation of reflection, refraction, and diffraction of pulsed optical beams by chiral sculptured thin films. *Optics Communications*, 252(4–6), 307–320. <http://doi.org/10.1016/j.optcom.2005.04.001>
- Goetzberger, A., & Hebling, C.** (2003). Photovoltaic materials, history, status and outlook. *Materials Science And*, 40, 1–46. Retrieved from <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927796X0200092X>
- Grätzel, M.** (2003). Dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 4(2), 145–153. [http://doi.org/10.1016/S1389-5567\(03\)00026-1](http://doi.org/10.1016/S1389-5567(03)00026-1)
- Green, M. A.** (1986). *Solar Cells : Operating Principles, Technology and System Applications*. University of New South Wales.
- Green, M. A., Zhao, J., Wang, A., & Trupke, T.** (2003). High-efficiency silicon light emitting diodes. *Science*, 16, 351–358.
- Han, D., Lorentzen, J. D., Weinberg-Wolf, J., McNeil, L. E., & Wang, Q.** (2003). Raman study of thin films of amorphous-to-microcrystalline silicon prepared by hot-wire chemical vapor deposition. *Journal of Applied Physics*, 94(5), 2930–2936. <http://doi.org/10.1063/1.1598298>
- Hoppe, H., & Sariciftci, N.** (2004). Organic solar cells: An overview. *Journal of Materials Research*, 19(07), 1924–1945. <http://doi.org/10.1557/JMR.2004.0252>
- Hosseini Siyanaki, F., Rezagholipour Dizaji, H., Ehsani, M. H., & Khorramabadi, S.** (2015). The effect of substrate rotation rate on physical properties of cadmium telluride films prepared by a glancing angle deposition method. *Thin Solid Films*, 577, 128–133. <http://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.01.066>
- J Halme.** (2002). *Dye-sensitized nanostructured and organic photovoltaic cells: technical review and preliminary tests*. Helsinki University of Technology.
- Jacob, M.** (2014). Organic Semiconductors: Past, Present and Future. *Electronics*, 3(4), 594–597. <http://doi.org/10.3390/electronics3040594>
- Jyothi, I., Janardhanam, V., Lim, Y. R., Rajagopal Reddy, V., Ahn, K. S., & Choi, C. J.** (2015). Effect of copper phthalocyanine (CuPc) interlayer on the electrical characteristics of Au/n-GaN Schottky rectifier. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 30, 420–428.

- Karan, S., Basak, D., & Mallik, B.** (2007). Copper phthalocyanine nanoparticles and nanoflowers. *Chemical Physics Letters*, 434(4–6), 265–270. <http://doi.org/10.1016/j.cplett.2006.12.007>
- Khrishnakumar, K. P., & Menon, C. S.** (2001). Determination of the thermal activation energy and grain size of iron phthalocyanine thin films. *Materials Letters*, (March), 64–73.
- Koç, E., & Şenel, M. C.** (2013). Dünyada ve Türkiyede Enerji Durumu. *Mühendis ve Makina*, 1–4.
- Krzywiecki, M.** (2008). Studies of CuPc ultra-thin films deposited on Si(111) native substrates. *Materials Science Poland*, 26, 1–153.
- Küpeli, A. Ö.** (2005). *Güneş piller ve verimleri*. (Yüksek lisans tezi). Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Lakhtakia, A., & Messier, R.** (2004). *Sculptured Thin Films: Nanoengineered Morphology and Optics*. SPIE Press.
- Lee, D.-Y., Kim, H., Li, H.-M., Jang, A.-R., Lim, Y.-D., Cha, S. N., ... Yoo, W. J.** (2013). Hybrid energy harvester based on nanopillar solar cells and PVDF nanogenerator. *Nanotechnology*, 24(17), 175402. <http://doi.org/10.1088/0957-4484/24/17/175402>
- Mahalik, N. P.** (2006). *Micromanufacturing and Nanotechnology*. Springer Science & Business Media.
- Manandhar, K., Park, K. T., Ma, S., & Hrbek, J.** (2009). Heteroepitaxial thin film of iron phthalocyanine on Ag(1 1 1). *Surface Science*, 603(4), 636–640. <http://doi.org/10.1016/j.susc.2008.12.031>
- Materials, T.** (2013). *The materials science of semiconductors. Choice Reviews Online* (Vol. 46). <http://doi.org/10.5860/choice.46-0906>
- Materials, T., Group, S., Messier, R., & State, P.** (1997). Sculptured thin films – I. Concepts. *Thin Films*, 145–148.
- Mattox, D. M.** (1998). *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing: Film Formation, Adhesion, Surface Preparation and Contamination Control*. <http://doi.org/10.1080/10426919908907566>
- Messier, R., Gehrke, T., & Frankel, C.** (1997). Engineered sculptured nematic thin films. *Surfaces, and Films*, 15(4), 2148–2152. Retrieved from http://ieeexplore.ieee.org/xpls/abs_all.jsp?arnumber=4931284
- 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. <http://doi.org/10.1116/1.582381>

- Mohammad Bagher, A.** (2016). Types of Solar Cells and Application. *American Journal of Optics and Photonics*, 3(5), 94. <http://doi.org/10.11648/j.ajop.20150305.17>
- Mulato, M., Chambouleyron, I., Birgin, E. G., & Martínez, J. M.** (2000). Determination of thickness and optical constants of amorphous silicon films from transmittance data. *Applied Physics Letters*, 77(14), 2133–2135. <http://doi.org/10.1063/1.1314299>
- Naito, H., Kishimoto, K., & Nagase, T.** (1998). Transient photoconductivity study of localized-state distributions in metallophthalocyanines. *Thin Solid Films*, 331(1–2), 82–88. [http://doi.org/10.1016/S0040-6090\(98\)00902-X](http://doi.org/10.1016/S0040-6090(98)00902-X)
- Neagu, R., Perednis, D., Princivale, A., & Djurado, E.** (2006). Zirconia coatings deposited by electrostatic spray deposition. Influence of the process parameters. *Surface and Coatings Technology*, 200(24), 6815–6820. <http://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.10.014>
- Nelson, J.** (2002). Organic Photovoltaic Films. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 6, 87–95.
- Nelson, J., Kirkpatrick, J., & Ravirajan, P.** (2004). Factors limiting the efficiency of molecular photovoltaic devices. *Physical Review B*, 69(3), 1–11. <http://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.035337>
- Ohring, M.** (1992). *The Materials Science of Thin Films. Chemistry & ...*. Academic Press. Retrieved from <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/cbdv.200490137/abstract>
- Oral, M.** (1979). *Güneş Pilleri*. İzmir İlker Matbaası.
- Oyama, N., Kaneko, S., Momiyama, K., Kanomata, K., & Hirose, F.** (2013). Effects of interfacial oxide layer in P3HT/n-Si organic/inorganic heterojunction diodes on their carrier transport properties. *Microelectronic Engineering*, 104, 130–134. <http://doi.org/10.1016/j.mee.2012.11.025>
- Pakhomov, G. L.** (2005). Conductivity measurements on phthalocyanine films: evaporated vs. pressure contacts. *Solid State Communications*, 134(7), 491–495. <http://doi.org/10.1016/j.ssc.2005.02.014>
- Park, N.-M., Kim, T.-S., & Park, S.-J.** (2001). Band gap engineering of amorphous silicon quantum dots for light-emitting diodes. *Applied Physics Letters*, 78(17), 2575–2577. <http://doi.org/10.1063/1.1367277>
- Patil, P. S.** (1999). Versatility of chemical spray pyrolysis technique. *Materials Chemistry and Physics*, 59(3), 185–198. [http://doi.org/10.1016/S0254-0584\(99\)00049-8](http://doi.org/10.1016/S0254-0584(99)00049-8)
- Peng, K.-Q., Wang, X., Li, L., Hu, Y., & Lee, S.-T.** (2013). Silicon nanowires for advanced energy conversion and storage. *Nano Today*. <http://doi.org/10.1016/j.nantod.2012.12.009>

- Perednis, D., & Gauckler, L. J.** (2005). Thin Film Deposition Using Spray Pyrolysis. *Journal of Electroceramics*, 14(2), 103–111. <http://doi.org/10.1007/s10832-005-0870-x>
- 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), S117. <http://doi.org/10.1116/1.1601610>
- Pfeiffer, M., Leo, K., Zhou, X., Huang, J. ., Hofmann, M., Werner, a, & Blochwitz-Nimoth, J.** (2003). Doped organic semiconductors: Physics and application in light emitting diodes. *Organic Electronics*, 4(2–3), 89–103. <http://doi.org/10.1016/j.orgel.2003.08.004>
- Sze, S.M., NG, Kwok K.** (2007) *Physics of Semiconductor Devices*. New Jersey, John Wiley & Sons. Inc
- 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(4), 556–560. <http://doi.org/10.1016/j.jpcs.2007.01.023>
- Reddy, P. J.** (2004). *Science and Technology of Photovoltaics*. CRC Press.
- Rieger, R.** (2009). *Extended Donor and Acceptor Molecules for Organic Electronics*. Johannes Gutenberg-Universität at Mainz.
- Robbie, K.** (1995). Fabrication of thin films with highly porous microstructures. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 13(3), 1032. <http://doi.org/10.1116/1.579579>
- Robbie, K., 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. <http://doi.org/10.1063/1.1667254>
- Robbie, K., & Brett, M. J.** (1997). Sculptured thin films and glancing angle deposition: Growth mechanics and applications. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 15(3), 1460–1465.
- Robbie, K., Sit, J. C., & Brett, M. J.** (1998). Advanced techniques for glancing angle deposition, (December 1997), 1115–1122.
- Rovira, P. ., Yarussi, R. ., Collins, R. ., Venugopal, V. ., Lakhtakia, a, Messier, R., Brett, M. .** (1998). Rotating-compensator multichannel transmission ellipsometry of a thin-film helicoidal bianisotropic medium. *Thin Solid Films*, 313–314, 373–378. [http://doi.org/10.1016/S0040-6090\(97\)00849-3](http://doi.org/10.1016/S0040-6090(97)00849-3)
- Sagadevan, S.** (2014). State-of-the-Art of Nanostructures in Solar Energy Research. *Advanced Energy Materials*, 69–103. <http://doi.org/10.1002/9781118904923.ch2>

- Şener, Y. A.** (2005). *Şekilli İnce Filmlerin Üretimi ve Karakterizasyonu*. (Yüksek lisans tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Sezgin, N.** (2010). *Galyum Oksit İnce Filmlerin Elektron Demeti Buharlaştırma Yöntemi ile Üretimi ve Karakterizasyonu*. (Doktora 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 iron phthalocyanine (FePc):TiO₂ thin films. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90(1), 32–45. <http://doi.org/10.1016/j.solmat.2005.02.001>
- Sharma, K., Branca, A., Illiberi, A., Tichelaar, F. D., Creatore, M., & Van De Sanden, M. C. M.** (2011). On the effect of the amorphous silicon microstructure on the grain size of solid phase crystallized polycrystalline silicon. *Advanced Energy Materials*, 1(3), 401–406. <http://doi.org/10.1002/aenm.201000074>
- Simon M. Sze, K. K. N.** (2007). *Physics of Semiconductor Devices*. John Wiley & Sons, Inc.
- Sivamalar, S., Shanthi, J., & Kalugasalam, P. O. N.** (2012). Comparison of Optical Properties of PbPc and CuPc Thin Films, *Chalcogenide Letters*, 9(6), 287–297.
- Soga, T.** (2007). *Nanostructured Materials for Solar Energy Conversion*. Elsevier.
- Soliman, H. S., Farag, a. a. M., Khosifan, N. M., & El-Nahass, M. M.** (2008). Electrical Transport Mechanisms And Photovoltaic Characterization of Cobalt Phthalocyanine on Silicon Heterojunctions. *Thin Solid Films*, 516(23), 8678–8683. <http://doi.org/10.1016/j.tsf.2008.04.102>
- Swanepoel, R.** (1983). Determination of The Thickness and Optical Constants of Amorphous Silicon. *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, 16(27).
- Taschuk, M. T., Hawkeye, M. M., & Brett, M. J.** (2010). *Glancing Angle Deposition. Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings* (Third Edit). Elsevier Ltd. <http://doi.org/10.1016/B978-0-8155-2031-3.00013-2>
- Tatar, B.** (2007). *β-FeSi₂ İnce Filmlerin Elde Edilmesi ve Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi*, (Doktora tezi) Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Tatar, B., Bulgurcuoğlu, a. E., Gökdemir, P., Aydoğan, P., Yilmazer, D., Özdemir, O., & Kutlu, K.** (2009). Electrical and Photovoltaic Properties of Cr/Si Schottky Diodes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(12), 5208–5212. <http://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.10.040>
- Tatar, B., Demiroglu, D., Kazmanli, K., & Urgan, M.** (2015). Improvement in

electrical and photovoltaic properties of a-Si/c-Si heterojunction with slanted nano-columnar amorphous silicon thin films for photovoltaic applications. *Current Applied Physics*, 15(4), 511–519. <http://doi.org/10.1016/j.cap.2015.02.007>

Tatar, B., Demiroglu, D., & Urgan, M. (2013). Structure and photovoltaic properties of Ag/p-CuPc/a-Si/c-Si/Ag organic-inorganic hybrid heterojunction fabricated by chemical spray pyrolysis technique. *Microelectronic Engineering*, 108, 150–157. <http://doi.org/10.1016/j.mee.2013.01.062>

Tatar, B., Demiroglu, D., & Ürgan, M. (2014). Investigation of structural and electrical properties of p-CuPc/c-Si and p-CuPc/a-Si/c-Si hybrid photodiodes prepared by CSP technique. *Microelectronic Engineering*, (August), 1–7. <http://doi.org/10.1016/j.mee.2014.07.017>

Thomas, A. L. (1990). *Phthalocyanine Research and Applications*. Florida: CRC Press.

Tyagi, M. S. (1991). *Introduction to Semiconductor Materials and Devices*. Wiley India Pvt. Limited.

Viera, G., Huet, S., & Boufendi, L. (2001). Crystal size and temperature measurements in nanostructured silicon using Raman spectroscopy. *Journal of Applied Physics*, 90(8), 4175–4183. <http://doi.org/10.1063/1.1398601>

Vigui, J. C., & Spitz, J. (1971). Chemical Vapor Deposition at Low Temperatures *J. Electrochem. Soc.*, 268(4), 53–56.

Von Behren, J., Van Buuren, T., Zacharias, M., Chimowitz, E. H., & Fauchet, P. M. (1998). Quantum confinement in nanoscale silicon: The correlation of size with bandgap and luminescence. *Solid State Communications*, 105(5), 317–322. [http://doi.org/10.1016/S0038-1098\(97\)10099-0](http://doi.org/10.1016/S0038-1098(97)10099-0)

Wahab, F., Sayyad, M. H., Nawaz Khan, D., Tahir, M., Aziz, F., Shahid, M., ... Anwar Chaudry, J. (2014). Electrical characterization of cobalt phthalocyanine/p-silicon heterojunction. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 26(1), 101–106. <http://doi.org/10.1016/j.mssp.2014.04.014>

Wahab, F., Sayyad, M. H., Tahir, M., Khan, D. N., Aziz, F., Shahid, M., ... Khan, G. (2014). Electrical characterization of cobalt phthalocyanine/n-Si heterojunction. *Synthetic Metals*, 198, 175–180. <http://doi.org/10.1016/j.synthmet.2014.10.007>

Wasa, K., Kitabatake, M., & Adachi, H. (1999). *Thin Film Materials Technology: Sputtering of Compound Materials*. *Metal Finishing* (Vol. 97). [http://doi.org/10.1016/S0026-0576\(01\)80473-6](http://doi.org/10.1016/S0026-0576(01)80473-6)

Wright, M., & Uddin, A. (2012). Organic—inorganic hybrid solar cells: A comparative review. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 107, 87–111. <http://doi.org/10.1016/j.solmat.2012.07.006>

- Xiao, X., Dong, G., Xu, C., He, H., Qi, H., Fan, Z., & Shao, J.** (2008). Structure and optical properties of Nb₂O₅ sculptured thin films by glancing angle deposition. *Applied Surface Science*, 255(5), 2192–2195.
- Yalcinkaya, H.** (2015). *Tiyofen Grupları İçeren Ftalosiyanın Sentezi*. (Yüksek lisans Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- Yan, B., Yue, G., Yang, J., & Guha, S.** (2013). On the bandgap of hydrogenated nanocrystalline silicon intrinsic materials used in thin film silicon solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 111, 90–96. <http://doi.org/10.1016/j.solmat.2012.12.038>
- Yoshioka, Y., Matsuyama, Y., & Kamisako, K.** (2002). Influence Of Film Thickness On Structural Properties Of Microcrystalline Silicon Films (p. 14). <http://doi.org/10.1109/pvsc.2002.1190839>
- Yu, D. P., Bai, Z. G., Ding, Y., Hang, Q. L., Zhang, H. Z., Wang, J. J., ... Feng, S. Q.** (1998). Nanoscale silicon wires synthesized using simple physical evaporation. *Applied Physics Letters*, 72(26), 3458–3460. <http://doi.org/10.1063/1.121665>
- Zafer, C.** (2006). *Organik boya esaslı nanokristal yapılı ince film güneş pili üretimi*. (Doktora Tezi). Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Zhang, H., Hao, Y., Zhang, F., Sun, Q., Li, Z., Cui, Y., ... Shi, F.** (2015). Improved performances of CuPc/C60-based solar cell by using randomly and irregularly embossed PEDOT:PSS as anode buffer layer. *Optics Communications*, 346, 188–193. <http://doi.org/10.1016/j.optcom.2015.02.033>
- Zhang, Z. Y., Wu, X. L., Yang, L. W., Huang, G. S., Siu, G. G., & Chu, P. K.** (2005). Catalytic growth of α -FeSi₂ and silicon nanowires. *Journal of Crystal Growth*, 280(1–2), 286–291. <http://doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2005.02.061>



ÖZGEÇMİŞ



Ad-Soyad : Dilek DEMİROĞLU
Doğum Tarihi ve Yeri : 26.10.1984 Bulgaristan
E-posta : ddemiroglu@itu.edu.tr

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2007, Balıkesir Üniversitesi, Necatibey eğitim Fakültesi, Fen ve Matematik Alanlar Eğitimi, Fizik Öğretmenliği
- **Yükseklisans** : 2012, Namık Kemal Üniversitesi, Fizik Bölümü, Katıhal Fiziği Anabilim Dalı

DOKTORA TEZİNDEN TÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR:

- B.Tatar, **D.Demiroğlu**, K. Kazmanli, M.Urgen, “Improvement in electrical and photovoltaic properties of a-Si/c-Si heterojunction with slanted nano-columnar amorphous silicon thin films for photovoltaic applications”, *Current Applied Physics*, 15, 511-519 (2015).
- B.Tatar, **D.Demiroğlu**, M.Urgen, “Investigation of structural and electrical properties of p-CuPc/c-Si and p-CuPc/a-Si/c-Si hybrid photodiodes prepared by CSP technique”, *Microelectronic Engineering*, 126, 184-190 (2014).
- B.Tatar, **D.Demiroğlu**, M.Urgen, “Structure and photovoltaic properties of Ag/p-CuPc/a-Si/c-Si/Ag organic–inorganic hybrid heterojunction fabricated by chemical spray pyrolysis technique”, *Microelectronic Engineering*, 108, 150-157 (2013).

DİĞER YAYINLAR VE SUNUMLAR:

- B.Tatar, **D.Demiroğlu**, “Electrical properties of FePc organic semiconductor thin films obtained by CSP technique for photovoltaic applications”, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 31, 644-650 (2015).
- **D.Demiroğlu**, B.Tatar, K. Kazmanli, M.Urgen, “Structural and Photovoltaic Properties of a-Si (Snc)/c-Si Heterojunction Fabricated by EBPVD Technique” 3rd International Advances In Applied Physics and Materials Science Congress, *AIP Conference Proceedings*, 1569, 154-157 (2013).
- **D.Demiroğlu**, B.Tatar, K. Kazmanli, M.Urgen, “Investigation of Structural and Electrical Properties of Flat a-Si/c-Si Heterostructure Fabricated by EBPVD Technique” 3rd International Advances In Applied Physics and Materials Science Congress, *AIP Conference Proceedings*, 1569, 158-161 (2013).
- **D. Demiroğlu**, B. Tatar, M. Urgen, “Growth of Copper Phthalocyanine Nanostructures via Chemical Spray Pyrolysis”, ISTS2014, 2nd International Surface Treatment Symposium, İstanbul, Turkey, *Oral Presentation*, (2014).
- **D. Demiroğlu**, B. Tatar, M. Urgen, “The Influence of Deposition Parameters on Surface and Structural Properties of Organic Semiconductor CuPc Thin Films Prepared by CSP Technique”, ECOS30, *European Conference on surface Science*, Antalya, Turkey, *Poster Presentation*, (2014).
- **D. Demiroğlu**, B. Tatar, M. Urgen, “Structural Properties of Mix M-Pc Thin Films Deposited on a- Si and c- Si Substrates With CSP Technique”, TFD2013, *Turkish Pyhsical Society 30th International Physics Congress*, İstanbul, Turkey, **Oral Presentation**, (2013).
- B. Tatar, **D. Demiroğlu**, M. Urgen, “Investigation of The Effects of Using Different Substrates for Growing Organic Semiconductor Thin Films with CSP Deposition Technique”, TFD2013, *Turkish Pyhsical Society 30th International Physics Congress*, İstanbul, Turkey, *Oral Presentation*, (2013).
- C. Eker, **D. Demiroğlu**, B. Tatar “The Electrical And Photovoltaic Properties Of Mix M-Pc/C-Si Hybrid Heterojunctions Prepared By CSP Technique”, ISCBPU10, *International Physics Conference of the Balkan Physical Union*, İstanbul, Turkey, *Poster Presentation*, (2013).

- T. Mutlu, **D. Demiroğlu**, B. Tatar “The Electrical Properties Of Mix FePc And CuPc Organic Semiconductor Thin Films Growth By CSP Technique”, ISCBPU10, International Physics Conference of the Balkan Physical Union, İstanbul, Turkey, *Poster Presentation*, (2013).
- C. Yıldırım, **D. Demiroğlu**, B. Tatar “Structural And Surface Characterization Of The Mix M-Pc Organic Semiconductor Thin Films Growth Via Csp Technique”, ISCBPU10, International Physics Conference of the Balkan Physical Union, İstanbul, Turkey, *Poster Presentation*, (2013).
- **D. Demiroğlu**, B. Tatar, M. Urgen, “Investigation of Structural and Electrical Properties of p-CuPc/a-Si/c-Si and p-CuPc/c-Si Heterojunctions Prepared by CSP Technique”, NanoSmat2014, 7th International Conference on Surfaces, Coatings and Nanostructured Materials, Granada, Spain, *Oral Presentation*, (2013).
- B. Tatar, **D. Demiroğlu**, M. Urgen, “Fabrication and characterization of organic–inorganic hybrid heterojunction based on FePc and c-Si”, ISMANAM2013, 20th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials, Torino, Italy, *Poster Presentation*, (2013).
- **D. Demiroğlu**, B. Tatar, K.Kazmanli, M. Urgen, “A comparative study to improve electrical and photovoltaic properties of a-Si/c-Si and SnC a-Si/c-Si heterojunctions for photovoltaic applications”, NanoTR9 Nanoscience and Nanotechnology Conference, Erzurum, Turkey, *Oral Presentation*, (2013).
- **D. Demiroğlu**, B. Tatar, K.Kazmanli, M. Urgen, “Structural and Photovoltaic Properties of (Slanted Nano-Columnar) a-Si/c-Si Homojunction Fabricated by E-beam Evaporation Technique”, APMAS2013, 3rd International Advances in Applied Physics and Material Science Congress, Kemer, Antalya, Turkey, ***Poster Presentation***, (2013).
- **D. Demiroğlu**, B. Tatar, K.Kazmanli, M. Urgen, “Investigation of Electrical Conduction Mechanisms and Photovoltaic Properties of flat a-Si/c-Si Inorganic Homojunction Fabricated by E-beam Evaporation Technique”, APMAS2013, 3rd International Advances in Applied Physics and Material Science Congress, Kemer, Antalya, Turkey, *Poster Presentation*, (2013).
- **D. Demiroğlu**, B. Tatar, M. Urgen, “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”, IMMC2012, 16th International Metalurgy & Materials Congress, İstanbul, Turkey, *Oral Presentation*, (2012).

- **D. Demiroğlu**, B. Tatar, M. Urgan, “Structure and Photovoltaic Properties of Ag/p-CuPc/ c-Si and a-Si/ Ag Organic-Inorganic Hybrid Heterojunction Fabricated by Chemical Spray Pyrolysis Technique”, MPA Meeting, 6th Nanomaterials, Process and Applications of Emerging Technologies, Alvor, Portugal, *Oral Presentation*, (2012).



