T.C. DİCLE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ORGANİK-İNORGANİK HİBRİT YAPILARIN ELEKTRİKSEL VE FOTOELEKTRİKSEL KARAKTERİZASYONU

Yusuf Selim OCAK

DOKTORA TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

DİYARBAKIR MAYIS 2010 T.C. DİCLE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ORGANİK-İNORGANİK HİBRİT YAPILARIN ELEKTRİKSEL VE FOTOELEKTRİKSEL KARAKTERİZASYONU

Yusuf Selim OCAK

DOKTORA TEZİ

DANIŞMAN: Prof. Dr. Tahsin KILIÇOĞLU

FİZİK ANABİLİM DALI

DİYARBAKIR MAYIS 2010

DİCLE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ DİYARBAKIR

T.C

Yusuf Selim OCAK tarafından yapılan bu çalışma, jürimiz tarafından Fizik Anabilim Dalında <u>DOKTORA</u> tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyesinin

<u>Ünvanı</u> <u>Adı Soyadı</u>

Başkan: Prof. Dr. Abdülmecit TÜRÜTÜye: Prof. Dr. Fahrettin YAKUPHANOĞLUÜye: Prof. Dr. Tahsin KILIÇOĞLUÜye: Prof. Dr. Giray TOPALÜye: Doç. Dr. Kemal AKKILIÇ

Yukarıdaki bilgilerin doğruluğunu onaylarım.

.....// 2010

Prof. Dr. Hamdi TEMEL

ENSTİTÜ MÜDÜRÜ

Bu çalışmada pi (π) bağları açısından zengin yeni sentezlenmiş bir organometal Mn kompleksinin n-Si üzerine ince filminin oluşturulması ve Ag, Al, Au, Cr, Cu, Ga, Pb ve Sn metallerinin kompleks/n-Si yapı üzerine buharlaştırılması ile metal/organometal kompleks/n-Si organik inorganik yapılar elde edildi. Elde edilen yapıların hepsinin doğrultucu kontak özelliği gösterdiği gözlemlendi. Oda sıcaklığında akım-gerilim (*I-V*) ölçümleri ile tüm diyotların elektriksel parametreleri hesaplandı. Elde edilen sonuçlar hem birbirleri ile hem de literatürde mevcut bulunan organik ara tabakalı ve aratabakasız diğer metal-yarıiletken kontaklarla karşılaştırıldı. Elde edilen sonuçlar diyotların kapasite-gerilim (*C-V*) ölçümleri ile hesaplanan sonuçlarla da karşılaştırıldı. Ayrıca diyotların *I-V* ölçümleri güneş simulatörü altında ölçülerek yapıların ışığa duyarlılıkları ve fotovoltaik özellikleri incelendi. En iyi fotovoltaik özelliğin gözlemlendiği (Au ile oluşturulan) diyotun fotovoltaik parametrelerini daha iyi inceleyebilmek için 0,33 cm² alanına sahip güneş pili üretildi ve bu yapının fotovoltaik özellikleri incelendi.

ABSTRACT

In this study, by forming a thin film of new synthesized organometal Mn complex on n-Si and by evaporating Ag, Al, Au, Cr, Cu, Ga, Pb and Sn metals on complex/n-Si structure, metal/organometal complex/n-Si diodes have been obtained. It is observed that all structures exhibit a rectifying behavior. Electrical parameters of all diodes have been determined by their current-voltage (*I-V*) measurements at room temperature. Obtained results have been compared with both each others and available results of metal-semiconductor contacts with and without organic interlayer in literature. The results have been also compared with ones determined from capacitance-voltage (*C-V*) measurements of diodes. Furthermore, light sensitivity and photovoltaic properties of diodes have been investigated by their *I-V* measurements under a solar simulator. To analyze the photovoltaic parameters of the best diode (obtained by Au), a solar cell with 0.33 cm² area have been fabricated and its photovoltaic properties have been investigated.

TEŞEKKÜR

Doktora tezi olarak sunduğum bu çalışma Batman Üniversitesi Rektör Yardımcısı değerli hocam Prof. Dr. Tahsin KILIÇOĞLU'nun rehberliğinde gerçekleştirilmiştir. Çalışmam boyunca varlığını hep yanımda hissettiğim, yardımlarını ve desteğini hiçbir şekilde esirgemeyen sayın hocam Prof. Dr. Tahsin KILIÇOĞLU'na teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmada kullanılan organometal Mn kompleksi Prof. Dr. Giray TOPAL rehberliğinde sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Yardımlarından ve önerilerinden dolayı kendisine teşekkür ederim.

Bu çalışma hem Dicle Üniversitesi Bilimsel Projeler Koordinatörlüğü tarafından "Bazı dikarboksilli asitlerin tetraamit türevleri ile metal-organik maddeyarıiletken aletlerin elde edilmesi ve bu aletlerin elektriksel ve fotoelektriksel karakterizasyonu" isimli ve 08-FF-11 nolu proje hem de TÜBİTAK tarafından "Bazı organik-inorganik hibrit güneş pillerinin elektriksel ve fotoelektriksel karakterizasyonu" isimli ve 109T050 nolu proje ile desteklenmiştir. Her iki kuruma da teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım esnasında her türlü yardımı benden esirgemeyen, fikirlerinden istifade ettiğim ve TÜBİTAK projesinin yöneticiliğini yapan sayın Doç. Dr. Kemal AKKILIÇ hocama teşekkür ederim.

Yapılan çalışmaların bir kısmı ODTÜ Fizik Bölümü Katıhal Fiziği laboratuarlarında gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarım için laboratuar kapılarını sonuna kadar açan ve her türlü desteği sunan ODTÜ Fizik öğretim üyeleri sayın Prof. Dr. Raşit TURAN ve Prof. Dr. Mehmet PARLAK hocalarıma teşekkürlerimi sunarım.

iii

ODTÜ Fizik bölümünde doktora eğitimini sürdüren ve ODTÜ'de yürütülen çalışmalar esnasında yardımlarını esirgemeyen, laboratuar deneyimlerinden bolca istifade ettiğim arkadaşım, dostum Mustafa KULAKÇI'ya teşekkürü bir borç bilirim.

Doktora eğitimim ve çalışmalarım esnasında her türlü destek ve teşviklerini gördüğüm ve çoğu zaman kendilerini ihmal ettiğim aileme bu süre zarfında hep yanımda oldukları için sonsuz teşekkür ederim.

Yusuf Selim OCAK

MAYIS 2010

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

1.	GİRİŞ	1
2.	KAYNAK ARAŞTIRMASI	5
3.	MATERYAL ve METOT	16
	3.1. Metal-Yarıiletken Kontaklar	17
	3.1.1. Doğrultucu Kontaklar	17
	3.1.2. Omik Kontaklar	21
	3.1.3. Schottky Diyotlarda Termoiyonik Emisyonla Akım İletimi	24
	3.1.4. Schottky Engel Yüksekliği Üzerine Etkiler	26
	3.1.5. Schottky Diyotlarda Seri Direnç Etkisi	27
	3.1.6 Schottky Engel Diyotların Kapasitesi	29
	3.2. Fiziksel Buhar Biriktirme yöntemleri	. 32
	3.2.1. Elektron Demeti Buharlaştırma Yöntemi	. 33
	3.2.2. Plazma Saçtırma Buharlaştırma Yöntemi	35
	3.2.3. Termal Buharlaştırma Yöntemi	. 36
	3.3. Yarıiletkenlerin Optik Özellikleri	. 38
	3.3.1. Soğurma Olayı, Doğrudan ve Dolaylı Geçişler	38
	3.3.2. Doğrudan Bant Geçişi	. 40
	3.3.3. Dolaylı Bant Geçişi	. 40
	3.4. Fotovoltaik Özelliklerin Belirlenmesi	. 41
	3.4.1 Hava Kütlesi	. 41
	3.4.2. Güneş Pillerinin Karakterizasyonu	. 43

3.5. Deneysel İşlemler	
3.5.1. Organometal Mn Kompleksinin Sentezlenmesi	47
3.5.2. MnHA Molekülünün Fiziksel ölçümleri	48
3.5.3. Yarıiletkenlerin Temizlenmesi	49
3.5.4. Diyotların Oluşturulması	50
3.5.5. Akım-Gerilim ve Kapasite-Gerilim Ölçümlerinin Alınması	
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	
4.1. Giriş	
4.2. Organometal Mn kompleksinin optik özelliklerinin belirlenmesi	56
4.3. Akım-Gerilim Ölçümleri	57
4.4. Kapasite-Gerilim Ölçümleri	
4.5. Fotoelektriksel Özelliklerin İncelenmesi	89
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	102
6. ÖZGEÇMİŞ	106

ÇİZELGELER DİZİNİ

Tablo 4.1. Oluşturulan tüm metal/MnHA/n-Si diyotlarının ln <i>I-V</i> grafiklerinden elde		
edilen elektriksel parametreleri		
Tablo 4.2. Oluşturulan tüm metal/MnHA/n-Si diyotlarının Cheung fonksiyonları		
kullanılarak hesaplanan elektriksel parametreleri		
Tablo 4.3. Metal/MnHA/n-Si diyotlarının Norde fonksiyonları ile hesaplanan		
değerleri 77		
Tablo 4.4. $\ln I - V$ ve $C^2 - V$ grafiklerinden hesaplanan engel yükseklikleri		
Tablo 4.5. AM1.5 filtre ile filtrelenmiş 1000 W/m^2 ışık altında diyotların -0,5 V için		
ışığa karşı duyarlılıkları		
Tablo 4.6. AM1.5 filtre ile filtrelenmiş 1000 W/m ² ışık altında diyotların V_{oc} ve I_{sc}		
değerleri94		
Tablo. 4.7 Au/MnHA/n-Si yapısının 33-100 mW/cm² ışık altındaki fotovoltaik		
parametreleri		

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 3.17. Güneş pillerinde denklem 3.43'e karşılık gelen ait akım-gerilim	45
Şekil 3.18. Güneş pilinde pilde maksimum gücün elde edildiği no	ktaların
gösterimi	46
Şekil 3.19 Güneş pili üzerine paralel direnç etkisi (R_s =0 durumunda)	46
Şekil 3.20 Güneş pili üzerine seri direnç etkisi ($R_p = \infty$ durumunda)	47
Şekil 3.21. Sentezlenen Kompleksin önerilen yapısı	49
Şekil 3.22. Au püskürtme işleminin gerçekleştirildiği vakum sistemi	50
Şekil 3.23. Tavlama işlemlerinin gerçekleştirildiği fırın	51
Şekil 3.24. Elektron demeti buharlaştırma sistemi	52
Şekil 3.25. Ag, Al, Au, Cr, Cu, Ga, Pb ve Sn metalleri ile oluş	turulan
Metal/MnHA/n-Si diyotların gösterimi	53
Şekil 4.1a MnHA bileşiğinin MnHA bileşiğinin absorbans spektrumu	57
Şekil 4.1b MnHA bileşiğinin $(ahv)^2 - hv$ grafiği	57
Şekil 4.2a Ag/ MnHA/n-Si diyotuna ait <i>I-V</i> grafiği	59
Şekil 4.2b. Al/ MnHA/n-Si diyotuna ait <i>I-V</i> grafiği	59
Şekil 4.2c. Au/ MnHA/n-Si diyotuna ait <i>I-V</i> grafiği	60
Şekil 4.2d. Cr/ MnHA/n-Si diyotuna ait <i>I-V</i> grafiği	60.
Şekil 4.2e. Cu/MnHA/n-Si diyotuna ait <i>I-V</i> grafiği	61
Şekil 4.2f. Ga/ MnHA/n-Si diyotuna ait <i>I-V</i> grafiği	61
Şekil 4.2g. Pb/ MnHA/n-Si diyotuna ait <i>I-V</i> grafiği	62
Şekil 4.2h. Sn/MnHA/n-Si diyotuna ait <i>I-V</i> grafiği	62
Şekil 4.3a Ag/ MnHA/ n-Si diyotuna ait $H(I)$ – I ve d V /d(ln I)– I eğrileri	67
Şekil 4.3b Al/ MnHA/ n-Si diyotuna ait $H(I)$ – I ve d $V/d(\ln I)$ – I eğrileri	67
Şekil 4.3c Au/ MnHA/ n-Si diyotuna ait $H(I)$ – I ve d V /d(ln I)– I eğrileri	68

Şekil 4.3d Cr / MnHA/ n-Si diyotuna ait $H(I)$ – I ve d $V/d(\ln I)$ – I eğrileri	. 68
Şekil 4.3e Cu/ MnHA/ n-Si diyotuna ait $H(I)$ – I ve d V /d(ln I)– I eğrileri	. 69
Şekil 4.3f Ga/ MnHA/ n-Si diyotuna ait $H(I)$ – I ve d V /d(ln I)– I eğrileri	69
Şekil 4.3g Pb / MnHA/ n-Si diyotuna ait $H(I)$ – I ve d V /d(ln I)– I eğrileri	. 70
Şekil 4.3h Sn/ MnHA/ n-Si diyotuna ait $H(I)$ – I ve d V /d(ln I)– I eğrileri	. 70
Şekil 4.4a Ag/MnHA/n-Si diyotuna ait <i>F-V</i> grafiği	. 73
Şekil 4.4b Al/MnHA/n-Si diyotuna ait F-V grafiği	73
Şekil 4.4c Au/MnHA/n-Si diyotuna ait <i>F-V</i> grafiği	. 74
Şekil 4.4d Cr/MnHA/n-Si diyotuna ait F-V grafiği	. 74
Şekil 4.4e Cu/MnHA/n-Si diyotuna ait F-V grafiği	. 75
Şekil 4.4f Ga/MnHA/n-Si diyotuna ait F-V grafiği	. 75
Şekil 4.4g Pb/MnHA/n-Si diyotuna ait <i>F-V</i> grafiği	. 76
Şekil 4.4h Sn/MnHA/n-Si diyotuna ait F-V grafiği	. 76
Şekil 4.5a Ag/MnHA/n-Si diyotunun farklı frekanslardaki C-V eğrileri	79
Şekil 4.5b Al/MnHA/n-Si diyotunun farklı frekanslardaki C-V eğrileri	79
Şekil 4.5c Au/MnHA/n-Si diyotunun farklı frekanslardaki C-V eğrileri	. 80
Şekil 4.5d Cr/MnHA/n-Si diyotunun farklı frekanslardaki C-V eğrileri	. 80
Şekil 4.5e Cu/MnHA/n-Si diyotunun farklı frekanslardaki C-V eğrileri	81
Şekil 4.5f Ga/MnHA/n-Si diyotunun farklı frekanslardaki C-V eğrileri	81
Şekil 4.5g Pb/MnHA/n-Si diyotunun farklı frekanslardaki <i>C-V</i> eğrileri	82
Şekil 4.5h Sn/MnHA/n-Si diyotunun farklı frekanslardaki C-V eğrileri	. 82
Şekil 4.6a Ag/ MnHA /n-Si diyoduna ait 500 kHz C ⁻² -V grafiği	84
Şekil 4.6b Al / MnHA /n-Si diyoduna ait 500 kHz C^2 -V grafiği	84
Şekil 4.6c Au/ MnHA/ n-Si diyoduna ait 500 kHz C^2 -V grafiği	. 85

Şekil 4.6d Cr / MnHA/ n-Si diyoduna ait 500 kHz C-2-V grafiği85
Şekil 4.6e Cu / MnHA/ n-Si diyoduna ait 500 kHz C ⁻² -V grafiği86
Şekil 4.6f Ga / MnHA/ n-Si diyoduna ait 500 kHz C^{-2} -V grafiği
Şekil 4.6g Pb / MnHA/ n-Si diyoduna ait 500 kHz C^{-2} -V grafiği87
Şekil 4.6h Sn / MnHA/ n-Si diyoduna ait 500 kHz C ⁻² -V grafiği87
Şekil 4.7 MS yapılarda <i>I-V</i> ve <i>C-V</i> ölçümleri için potansiyel dalgalanma88
Şekil 4.8a Ag/MnHA/n-Si yapının simülatör altında ve karanlıkta ln <i>I-V</i> grafikleri90
Şekil 4.8b Al/MnHA/n-Si yapının simülatör altında ve karanlıkta ln <i>I-V</i> grafikleri90
Şekil 4.8c Au/MnHA/n-Si yapının simülatör altında ve karanlıkta ln <i>I-V</i> grafikleri91
Şekil 4.8d Cr/MnHA/n-Si yapının simülatör altında ve karanlıkta ln <i>I-V</i> grafikleri91
Şekil 4.8e Cu/MnHA/n-Si yapının simülatör altında ve karanlıkta ln <i>I-V</i> grafikleri92
Şekil 4.8f. Ga/MnHA/n-Si yapının simülatör altında ve karanlıkta ln <i>I-V</i> grafikleri92
Şekil 4.8g Pb/MnHA/n-Si yapının simülatör altında ve karanlıkta ln <i>I-V</i> grafikleri93
Şekil 4.8h Sn/MnHA/n-Si yapının simülatör altında ve karanlıkta ln <i>I-V</i> grafikleri93
Şekil 4.9 Au/n-Si ile Au/MnHA/n-Si diyotlarının simulatör altındaki <i>I-V</i>
grafikleri95
Şekil 4.10a. Au/MnHA/n-Si güneş pilinin 33-100 mW/m ² ışık altındaki <i>I-V</i> grafikleri
Şekil 4.10b Au/MnHA/n-Si güneş pilinin 33-100 mW/m ² ışık altındaki
<i>P-V</i> grafikleri

SİMGELER ve KISALTMALAR

A	Diyotun etkin alanı
A*	Richardson sabiti
AC	Alternatif akım
AM1.5	Hava kütlesi 1.5
α_{s}	Soğurma katsayısı
$lpha_e$	Emisyon katsayısı
С	Kapasite
C-V	Kapasite-gerilim
DC	Doğru akım
E_c	İletkenlik bandının tabanı
E_{f}	Fermi enerji seviyesi
$E_{\mathcal{G}}$	Yarıiletkenin yasak enerji aralığı
E_{ph}	Foton enerjisi
E_{ν}	Değerlik bandının tavanı
eV	Elektron volt
\mathcal{E}_{S}	Yarıiletkenin dielektrik sabiti
ϕ_b	Schottky engel yüksekliği
$\phi_b(\text{C-V})$	Kapasite gerilim ile ölçülen Schottky engel yüksekliği
$arPsi_m$	Metalin iş fonksiyonu
${\it \Phi}_{s}$	Yarıiletkenin iş fonksiyonu
χ	Yarıiletkenin elektron ilgisi
h	Planck sabiti
I-V	Akım-gerilim

I_m	Güneş pili için maksimum akım
I_0	Ters besleme doyma akımı
Isc	Kısa devre akımı
IR	Kızıl ötesi
ITO	İndiyum kalay oksit
J	Akım yoğunluğu
k	Boltzmann sabiti
LED	Işık yayan diyot
m_h^*	Boşluğun etkin kütlesi
m_n^*	Elektronun etkin kütlesi
n	İdealite faktörü
n ⁺⁺	Aşırı katkılanmış n-tipi yarıiletken
Na	Alıcı konsantrasyonu
N_c	Yarıiletkenin iletkenlik bandındaki durum yoğunluğu
N _d	Verici konsantrasyonu
η	Güneş pilinin verimi
p^{++}	Aşırı katkılanmış p-tipi yarıiletken
q	Elektronun yükü
Pc	Fitalosiyanin
RF	Radyo Frekansı
R_p	Paralel direnç
R_s	Seri direnç
S	Güneş pilinin etkin alanı
Т	Mutlak sıcaklık

- θ Işığın geliş açısı
- TE Termoiyonik emisyon
- UV Mor ötesi
- *V*_{b0} Difüzyon potansiyeli
- *V_m* Güneş pili için maksimum gerilim
- V_n Yariiletkenin iletkenlik bandı ile Fermi seviyesi arasındaki fark
- *V_{oc}* Açık devre gerilimi
- W Uzay yükü bölgesinin genişliği

1. GİRİŞ

Metal-yarıiletken (MS) kontaklar, bütün yarıiletken tabanlı devre elemanlarının oluşumunda yer aldıkları için büyük bir öneme sahiptirler. MS kontakların elektriksel özelliklerinden yeterince faydalanmak, uygun kontaklar hazırlayarak elektronik devre elemanlarının üretiminde kullanabilmek için karakteristiklerinin iyi bilinmesi gerekir¹. Üretilen bir devre elemanının istenilen performansta calışabilmesi, devre yapısına ait bütün özelliklerinin bilinmesi ve doğabilecek olumsuzlukların giderilmesine bağlıdır. Bu nedenle yarıiletken teknolojisinde, temel elektronik yapı elemanlarının fiziksel ve elektronik özelliklerini araştırmak büyük önem taşımaktadır. Yıllardır çeşitli yarıiletken elemanlarından üretilen metalyarıiletken yapıların araştırılması devam etmektedir. Araştırmaların bir bölümü yeni yarıiletken malzemelerin hazırlanması yönünde gelişirken bir bölümü de bu varilletkenlerin elektronik özelliklerinin belirlenmesi ve bu özelliklerden faydalanılarak yeni metal-yarıiletken devre elamanları geliştirmeyi amaclar¹⁻⁹. Doğrultucu özelliklerinden dolayı Schottky engel diyotları, modern teknolojide önemli bir yere sahiptirler. Schottky diyotlar, mikrodalga diyotlar, alan etkili transistorler, güneş pilleri, sensör ve fotodedektörler gibi birçok yarıiletken elektronik aletlerin temelini teşkil etmektedir. Teknolojik önemlerinden dolayı Schottky diyotların elektriksel karakteristiklerinin doğasını anlamaya olan ilgi büyüktür.

Schottky engel diyotlarda elektriksel iletkenlik, çoğunluk taşıyıcıları ile sağlandığından yüksek frekanslarda ve düşük düz beslemede çalışabilen diyotlardır. GHz mertebesinde anahtarlama hızına sahiptirler. Bu da Schottky engel diyotların optoelektronikte, telekomünikasyon alanında ve taşınabilir telefonlarda

1

kullanılmalarına sebep olmuştur¹⁰. Ayrıca, bu yapılar birçok tümleşik devre elemanının oluşturulmasında da kendilerine yer bulmaktadırlar.

Schottky diyotların elektriksel özellikleri çoğunlukla onların ara yüzey özellikleri ile belirlenir. Özel üretilmedikleri müddetçe metal-yarıiletken ara yüzeyinde oksit tabaka oluşur. Bu tabaka Schottky kontakları metal-yalıtkanyarıiletken (MIS) yapıya çevirir ve diyot karakteristiğine kuvvetli etkisi vardır.

2000 yılı Kimya Nobel ödüllü ünlü fizikçi Alan Hegeer ve arkadaşlarının^{11,12} polimerlerin elektriksel özellikleri üzerine yaptığı çalışma bilim camiası için bir çığır açmış ve organik malzemelerin inorganik malzemeler yerine elektriksel ve optoelektronik aygıt yapımında kullanılabileceği fikrinin gelişmesine sebep olmuştur. Düşük maliyet, kolay üretilebilirlik, farklı amaçlar için farklı özelliklere sahip bileşiklerin sentezlenebilme ihtimali ve geniş alanlara uygulanabilirliği organik tabanlı elektronik ve optoelektronik aletlerin üretiminde organik maddelere olan ilgiyi arttırmıştır. Organik molekülleri bir başka organik molekül veya inorganik madde ile birçok farklı formülasyonlar ile birleştirmek ve böylece çok farklı yapı ve özelliklere sahip elektriksel ve optik aygıtlar üretmek mümkündür.

Bu tezde, metal-organik madde-yariiletken kontakların elektriksel ve fotoelektriksel parametreleri incelenmiştir. Bu amaçla pi (π) bağları açısından zengin bir organometal Mn kompleksi sentezlenmiştir. Çalışmada önce bu bileşiğin yapısı karakterize edilmiş ve ardından optik bant aralığı hesaplanmıştır. Optik ve elektriksel aygıt üretiminde kullanılabileceğine karar verilmiştir. Daha sonra geleneksel kimyasal yöntemlerle temizlenen n-Si inorganik yarıiletkenin mat tarafına yüksek vakum altında DC magnetron saçtırma yöntemi ile 250 nm kalınlığında altın (Au) film oluşturulmuş ve bu yapı N₂ ortamında 450 °C'de 15 dakika tavlanıp omik kontaklar oluşturulmuştur. Elde edilen omik kontaklı Si yapının ön yüzeyine yeni sentezlenmiş organometal Mn kompleksinin metanoldeki 1mM çözeltisi kullanılarak, ince filmler oluşturulmuştur. Daha sonra elde edilen bu MnHA/n-Si/Au yapı üzerine Ag, Al, Cr, Cu, Ga, Pb, ve Sn metal kontakları yüksek vakum altında termal buharlaştırma ve Au kontağı ise elektron demeti buharlaştırma yöntemi ile oluşturulmuştur. Böylece Ag, Al, Au, Cr, Cu, Ga, Pb, ve Sn metalleri kullanılarak metal/MnHA/n-Si yapılar elde edilmiştir.

Elde edilen tüm yapıların elektriksel karakterizasyonu önce oda sıcaklığında akım-gerilim (*I-V*) ölçümleri alınarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar hem daha önce yayınlanmış metal/n-Si yapıların elektriksel parametreleri ile hem de birbirleri ile karşılaştırılmıştır. Daha sonra tüm yapıların kapasite-gerilim (*C-V*) ölçümleri oda sıcaklığında alınarak, elektriksel parametreler tekrar hesaplanmış ve *I-V* ölçümleri ile elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmıştır.

Fotoelektriksel özelliklerin karakterizasyonu için tüm yapıların *I-V* ölçümleri güneş simulatörü altında 1000 W/m² ışık şiddetine ve AM1.5 spektrumuna sahip ışık altında alınmıştır. Bu yapıların fotoelektriksel özellikleri simulatör altında incelenmiş ve yapıların ışığa karşı hassasiyetleri hesaplanmıştır. Işığa karşı en duyarlı, en yüksek kısa devre akımı (I_{sc}) ve en yüksek açık devre gerilimi (V_{oc}) veren yapının Au/MnHA/n-Si diyodu olduğu gözlemlenmiştir. Bu yapının fotovoltaik özellikleri aynı şekilde hazırlanan MnHA aratabakasız Au/n-Si diyotu ile karşılaştırılmıştır. Yapılan karşılaştırmada organik aratabakalı yapının aratabakasız yapıdan daha iyi fotovoltaik özellik gösterdiği gözlemlenmiştir. Bu yapının fotovoltaik özelliklerini daha sağlıklı inceleyebilmek için 0.33 cm² lik alana sahip Au/MnHA/n-Si organikinorganik güneş pili elde edilmiş ve bu pilin fotovoltaik özellikleri tayin edilmiştir.

KAYNAKLAR

1. Rhoderic, E. H.; Williams, R. H., Metal-Semiconductor Contacts, Claredon Pres, Second Edition, Oxford, **1988**

Sze, S. M., Physics of Semiconductor Devices, J. W. and Sons Inc. New York,
 1981.

3. Okumura, T.; Keneshiro, C.; Electronics and Commun. in Japan, 1999, 82, 5.

4. Kılıçoğlu, T. Anodik Oksitli Al/SiO₂/Si Yapılarını Elektronik Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, D. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır, **1988**.

5. Bozkurt, A.; Erçelebi, Ç.; Toppare, L.Synthetic Metals, 1997, 87, 219-223.

6. Kaneto, K.; Takashima, W. Current Applied Physics, 2001, 1, 355-361

7. Abrahagir, P. S.; Saraswathi, R., Journal of Applied Polymer Science, **2000**, 81, 2127-2135.

8. Tagmouti, S.; Oueruagli A.; Outzourhit A.; Khaidar, M.; Amezian, El. L.;

Yassar, A; Youssouffi, H. K.; Garnier, F. Synthetic Metals, 1977, 87, 109-113.

9. Nozu S.; Matsuda, K.; Sugino, T. Plasm. Jpn. J. Appl. Phys. 1999 38, 295-

297

10. Aydin M.E., Metal/yarıiletken ve metal/oksit/yarıiletken Pb/p-Si ve Pb/n-Si Schottky engel diyotlarının karakteristik parametreleri ve arayüzey hallerinin enerji dağılımının belirlenmesi, Doktora Tezi, D. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır, **2003**.

11. Shirakawa, H; Louis, E.J.; MacDiarmid, A.G.; Chiang, C.K.; Heeger, A.J. Chem. Commun. **1977**, 578.

Chiang, C.K.; Fincher, C.R.; Park, Y.W.; Heeger, A.J.; Shirakawa, H.; Louis,
 E.J. Phys. Rev. Lett. **1977**, 39, 1098.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Metal/yarıiletken (MS) kontakların geçmişi 1874 yılında Braun'un metal sülfat kristallerinde elektriksel iletkenliğin asimetrik olduğunu bulmasına dayanır. 1906 yılında Pickard, silisyum kullanarak geliştirdiği metal-yarıiletken dedektör patentini almıştır. Daha sonra 1907 yılında Pierce, metal teli ile yarıiletken yüzeyinde nokta kontak şeklinde oluşturduğu diyotların doğrultma karakteristiğinin olduğunu belirlemiştir¹.

MS kontaklarda doğrultma özelliğinin açıklanması ile ilgili ilk çalışma 1931 yılında Schottky, Störmer ve Waibel'in kontakta akım aktığında tüm kontak boyunca bir potansiyel düşüşü olacağını göstermeleri ile yapılmıştır². Bu çalışmalardan hemen sonra Wilson³ MS diyotlar için, kuantum mekaniksel tünelleme teorisini geliştirmiş ve doğrultma için ters polariteyi açıklamıştır.

1938 yılında Schottky⁴ ve Mott⁵ birbirinden bağımsız olarak doğrultma mekanizmasının elektronların potansiyel engeli üzerinden sürüklenme ve difüzyon şeklinde geçişi ile açıklanabileceğini ileri sürmüşlerdir. Schottky-Mott teorisine göre, oluşan potansiyel engelin nedeni metal ve yarıiletkenin iş fonksiyonları arasındaki nicelik farkıdır. Potansiyel engelin büyüklüğü ise, yine bu modele göre metalin iş fonksiyonu ile yarıiletkenin elektron ilgisinin farkı alınarak elde edilir⁶. Ancak daha sonra yapılan deneyler, Schottky engel yüksekliğinin, metalin iş fonksiyonundan ziyade metal/yarıiletken kontağın hazırlanma yöntemlerine bağlı olduğunu göstermiştir. Elde edilen deneysel sonuçlara göre, bu teorinin eksikliği MS arayüzeyde bir tabakanın varlığını dikkate almamasıydı. Oysa bu tabaka pratikte her zaman mümkündür ve ancak kontağın hazırlanma şartlarına göre kalınlığı ve kimyasal yapısı değişebilir. Başka bir deyişle, çok ince de olsa MS arayüzeydeki bir tabakanın varlığı ve bu tabaka içinde bulunabilecek iyonlar nedeniyle oluşan elektronik arayüzey hal yoğunlukları, yarıiletkene ait Fermi seviyesinin yasak enerji aralığındaki hareketini sınırlandırmaktadır. Schottky-Mott teorisinin yalnızca ideal durumlar için geçerli olacağı ancak daha sonra anlaşılabildi. Bu sonuç üzerine, Bardeen yeni bir model önererek, MS arayüzeyin yeterli sayıda yerel elektronik hallerin olması durumunda, potansiyel engel yüksekliğinin metalin iş fonksiyonundan bağımsız olacağını söyledi⁷

Card ve Rhoderick⁸ arayüzey hal yoğunluğunu belirleyip, arayüzey hal yoğunluğunun ve arayüzey tabakasının *I-V* karakteristiklerinin idealite faktörü üzerine etkilerini açıklamışlardır. Chattopadhyay ve Kumar⁹ metal/SiO₂/p-Si Schottky engel diyotlarında, arayüzey tabakasının tuzak yoğunluğu ve uzay yük yoğunluğunun değerini farklı bir metot kullanarak hesaplamışlardır.

Engel yüksekliğinin homojensizliğinden dolayı idealite faktörü ve engel yüksekliği parametrelerinin diyottan diyota farklılık gösterebileceği, Mönch¹⁰ tarafından ortaya atılmıştır. Bu durum, Tung tarafından teorik sonuçlar üzerinde kurulan homojen olmayan Schottky kontakların sayısal simülasyonları ile açıklanmıştır¹¹. MS kontakların homojen engel yükseklikleri, Schottky potansiyel engellerinin imaj-kuvvet alçalması da dahil edildiğinde idealite faktörünün karakteristik değeri olan n=1.01'e, engel yüksekliklerinin doğrusal bir extrapolarizasyonu ile ifade edilmiştir.

Daha sonra ideal ve ideal olmayan diyotlar için Cheung ve Cheung¹² tarafından, doğru beslem *I-V* karakteristikleri kullanılarak Schottky diyotlarda engel yüksekliği, idealite faktörü ve seri direnci hesaplamak için farklı bir hesaplama modeli daha ileri sürülmüştür. Bunların yanı sıra, MS yapılarda seri direnç üzerine birçok çalışma mevcuttur¹³⁻¹⁵. Seri dirence ilave olarak paralel (shunt) direnç de incelenmiştir^{16,17}.

Schottky diyotların C-V yani kapasite-gerilim ölçümleri de Crowel ve Roberts¹⁸, Tseng ve Wu¹⁹, Türüt ve Sağlam²⁰, Chattopadhyay ve Sanyal²¹ gibi bazı araştırmacılar tarafından yapılmıştır. Ayrıca C-V ölçümlerinden paralel direnç yanında artık kapasite, seri direnç, derin seviyeler ve arayüzey hallerinin hesaplamaları da yapılmıştır^{17,22}.

Türüt ve arkadaşları²³ arayüzey oksit tabakalı ve arayüzey tabakasız Al/p-Si Schottky diyotlarında arayüzey halleri ve ara yüzeydeki sabit yükleri dikkate alarak, *I-V* ve *C-V* karakteristiklerini inceleyip, engel yüksekliği, idealite faktörü ve arayüzey durum yoğunluklarını tespit etmişlerdir. Arayüzey hallerinin, metal-yarıiletken kontaklarda ters beslemee karşı ölçülen I/C^2 grafiğinde bükülmeye sebep olup, *C-V* karakteristiklerini etkileyebileceği Szatkovvski ve Sieranski²⁴, tarafından deneysel sonuçlarla gösterilmiştir. Türüt ve Sağlam²⁰, metal-yarıiletken kontaklarda arayüzey hal yoğunluğunu ve bunun sebep olduğu artık sığayı deneysel olarak incelemişler ve bu sığanın frekansın artmasıyla azaldığını, yani ara yüzey hal yoğunluğunun artan frekansla azaldığını izah etmişlerdir

Çok itinalı bir fabrikasyon yapılmadıkça, metal ve yarıiletken arasında ince arayüzey doğal oksit tabakasının oluşması kaçınılmazdır. Böyle yalıtkan bir tabaka Schottky diyotunu metal-yalıtkan-yarıiletken (MIS) diyotuna çevirir ve bu aratabakanın diyot karakteristikleri üzerinde kuvvetli bir etkisi olabilir. Schottky diyotların arayüzey durumları üzerine ilk çalışma, engel yüksekliğinin, metalin iş fonksiyonu, arayüzey durumları ve aratabaka kalınlığına bağlılığını inceleyen Cowley ve Sze²⁵ tarafından yapılmıştır. Daha Sonra Card ve Rhoderick⁸ arayüzey durumlarının doğru beslem *I-V* verilerinden elde edilen idealite faktörüne etkisini incelemişlerdir. Tseng ve Wu¹⁹ arayüzey durumlarının Schottky kontakların elektriksel davranışları üzerine etkilerini incelemişlerdir. Onlardan bağımsız olarak Horvath²⁶ Card ve Rhoderick'in çalışmalarını genişletmiş ve arayüzey durum enerji dağılımı ve arayüzey tabaka kalınlığının ters ve düz besleme *I-V* karakteristiğinden elde edilebileceğini göstermiştir.

1977 yılında aralarında Heeger, Shakirava ve MacDiarmid'ın bulunduğu bir grup bilim adamının^{27,28} yaptığı çalışmalar polimerlerin iyot ile katkılanmasının polimerlerin iletkenliğini arttırdığı göstermesi ile organik bileşiklerin iletkenlikleri üzerine olan ilan ilgi artmıştır. Daha sonra yapılan çalışmalar ile pi (π) bağları açısından zengin ve konjugasyona sahip bileşiklerin doğal yarıiletken olduğunun görülmesinin ardından bu bileşiklerle elektriksel ve optik aygıtların üretimi üzerine yapılan çalışmalar hız kazanmıştır. Organik bileşikler kullanılarak doğrultucu kontaklar, güneş pilleri, ışık yayan diyotlar (LED) ve transistorler gibi bir çok elektriksel ve optik aygıt üretilmiştir. Yapılan bu çalışmalar Heeger, Shakirava ve MacDiarmid'a 2000 yılında Nobel ödülü kazandırmıştır.

Organik tabanlı aygıt çalışmalarını genel olarak, polimerlerle yapılan çalışmalar, metal kompleksleri ile yapılan çalışmalar ve küçük moleküllerle yapılan çalışmalar diye sınıflandırmak mümkündür. Organik bileşiklerle aygıt üretimi üzerine yapılan çalışmaların bir kısmı organik-organik yapılar üzerine yoğunlaşırken bir kısmı da organik-inorganik yapılar üzerine yoğunlaşmıştır. Bu çalışmalara örnek olarak Sarıçiftçi ve arkadaşlarının^{29,30} indiyum kalay oksit (ITO) üzerine polimer ve

8

C60 ile oluşturdukları plastik güneş pilleri ve O'regan ve Gratzel'in³¹ TiO₂ ve boyar organik madde kullanarak elde ettiği organik-inorganik güneş pilleri gösterilebilir.

Vearey-Roberts ve Evans³² metal/GaAs diyotlarının arayüzey potansiyel engelini kontrol edebilmek için, sülfür (S) ile pasife edilmiş GaAs ile Ag/S:GaAs MS diyotu ve GaAs yüzeyine 1, 2 ve 4 nm kalınlıklı kalay fitalosiyanin (SnPc) ince filmleri oluşturarak Ag/SnPc/S:GaAs yapılar elde etmişlerdir. Ag/S:GaAs MS diyotların engel yüksekliğinin SnPc arayüzeyi ile 0,6 eV'den 0.34 eV'a düştüğü rapor edilmiştir. Vearey-Roberts ve Evans organik aratabaka ile MS diyotlarda gözlemlenen bu 0,26 eV'lik modifikasyonunun S ile pasife edilmiş n-GaAs yüzeyde fotoelektron spektroskopisi ile ölçülen bant bükülmesine çok yakın bir değerde (0,22 eV) olduğunu rapor etmişlerdir.

Ömer Güllü³³ *n*-InP üzerine oluşturduğu 35, 65 ve 100 nm kalınlığındaki biyopolimer DNA filmler üzerine Al buharlaştırarak, DNA ara tabakalı ve ara tabakasız Al/n-InP kontaklar oluşturmuştur. Yapıların akım gerilim ölçümlerinden DNA ara tabakasız Al/n-InP metal-yarıiletken kontağın engel yüksekliğinin 0,43 eV olduğunu ve DNA ara tabakası ile bu engelin artmaya başladığını ve 100 nm ara tabakalı diyotun engel yüksekliğinin 0,87 eV olduğunu ölçmüştür. Böylece DNA ara Al/n-InP MS kontağın engel yüksekliğinin %100 tabaka ile oranında arttırılabileceğini göstermiştir. Bu çalışmaya paralel bir kısım çalışmalar Yakuphanoğlu ve ark^{34,35}, Türüt ve ark^{36,37} tarafından yapılmıştır ve benzer sonuçlar bulunmuştur. Daha önce yaptığımız bazı çalışmalarda benzer sonuçlar tarafımızdan da rapor edilmistir^{38,39}.

Bu çalışmalar organik-inorganik ara yüzeylerin keskin ve tepkisiz gibi görünse de gerçekte organik ara tabakaların MS yapılarda çok önemli modifikasyonlara sebep olduğunu göstermiştir.

Organometal kompleksler üzerine yapılan çalışmaların bir çoğu metal fitalosiyaninlerle (Pc) yapılmıştır. Fitalosiyanin renkli ve boyar madde amaçlı kullanılan bir bileşiktir ve periyodik tablodaki bir çok element ile koordinasyon kompleksleri oluşturmaktadır. Kwong ve ark.⁴⁰ dört faklı fitalosiyanin türevlerini (NiPc, CuPc, CoPc ve FePc) kullanarak ITO/fitalosiyanin/Al güneş pilleri ede etmiş ve bu yapıların fotovoltaik özelliklerini karşılaştırmıştır. Yapılan karşılaştırmalar sonunda 0,0052% lik verim ile CuPc ile elde edilen yapının en yüksek verime sahip olduğu görülmüştür. Fakat elde edilen değerler günlük kullanım açısından çok düşüktür.

Singh ve ark.⁴¹ CuPc ve PTCBI organik madde ve Al katot olarak kullanılarak organik tabanlı güneş pilleri elde etmişlerdir. Yapılan çalışmada pilin açık devre gerilimi (V_{oc}) 1150 mV ve kısa devre akımı (I_{sc}) 0,125 mA/cm² olarak gözlemlenmiştir.

El-Nahass ve ark⁴² NiPc/p-Si organik-inorganik heteroeklem elde etmiş ve bu yapının elektriksel ve fotoelektriksel özelliklerini incelemişlerdir. Elde edilen NiPc/p-Si yapının doğrultucu özelliğe sahip olduğunu ve bu yapının doğrultma oranının 1750, seri direncinin 750 Ω ve paralel direncinin 1,7 M Ω olduğunu rapor etmişlerdir. Bu yapıya ait fotoelektriksel özellikler 6 mWcm⁻² gücünde beyaz bir ışık altında ve oda sıcaklığında incelenmiş ve bu yapının açık devre gerilimi 0,32 V, kısa devre akımının 186 µA ve veriminin % 1,11 olduğu görülmüştür. Yakuphanoğlu⁴³ p-Si üzerine CuPc ince filmi oluşturmuş ve vakum ortamında p-Si/CuPc yapı üzerine Au buharlaştırarak p-Si/CuPc yapının elektriksel ve fotoelektriksel karakterizasyonunu yapmıştır. Aldığı ölçümler sonunda p-Si/CuPc yapının 2,38 idealite faktörü ve 0,71 eV engel yüksekliğine sahip olduğunu görmüştür. 3500 lüks ışık altında aldığı *I-V* ölçümleri sonucunda yapının 0,16 V açık devre potansiyeline ve 0,45 μ A kısa devre akımına sahip olduğunu hesaplamış ve böylece yapının bir fotodiyot karakterizasyonuna sahip olduğunu göstermiştir.

Yakuphanoğlu ve ark.⁴⁴ p-Si/CoPc/Al yapılar elde etmiş ve bu yapıların elektriksel özellikleri ile p-Si/Al MS diyotunun elektriksel özelliklerini karşılaştırmışlardır. Yapılan çalışmada CoPc organik ara yüzeyin Al/p-Si kontağın elektriksel özelliklerini önemli oranda modifiye ettiği ve bu yapının idealite faktörünün 1,33 engel yüksekliğinin 0,90 eV ve seri direncinin 314,5 kΩ olduğunu hesaplamışlardır.

Organik bileşiklerin aygıt üretiminde kullanılması üzerine yapılan çalışmaların bir kısmı bu aygıtların üretiminde kullanılacak bileşiklerin sentezi üzerine yoğunlaşırken bir kısmı da bu bileşiklerle üretilen aygıtların karakterizasyonu üzerine yoğunlaşmıştır. Bu çalışmanın temel amacı elektriksel ve fotoelektriksel aygıt üretiminde kullanılması düşünülen, pi bağları açısından zengin ve konjugasyona sahip, makrosiklik Mn kompleksi elde etmek ve bu bileşiği MS kontaklarda ara tabaka olarak kullanarak MS kontakların elektriksel özelliklerinin modifikasyonuna sebep olmak ve bu bileşik yardımı ile elde edilen organikinorganik yapıların fotoelektriksel karakterizasyonlarını belirlemektir. Bu amaçla önce pi bağları açısından zengin ve konjugasyona sahip makrosiklik Mn kompleksi sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşik Ag, Al, Au, Cr, Cu, Ga, Pb, ve Sn ile elde edilen

11

metal/n-Si yapılarda ara tabaka olarak kullanılmıştır. Bu yapıların önce oda sıcaklığında akım-gerilim ve kapasite-gerilim ölçümleri kullanılarak yapıların elektriksel özellikleri belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar literatürde mevcut olan organik ara tabakasız yapılarla karşılaştırılmıştır. Daha sonra bu yapıların akım-gerilim ölçümleri AM1.5 global filtre ve 1000 W/m² aydınlatma gücüne sahip güneş simulatörü altında alınarak yapıların fotoelektriksel özellikleri tayin edilmiştir. Işığa karşı duyarlılığı en fazla, kısa devre akımı (I_{sc}) ve açık devre gerilimi (V_{oc}) en yüksek olan yapının Au/MnHA/n-Si diyodu olduğu gözlemlenmiştir. Bu yapının özellikleri klasik Au/n-Si diyotu ile karşılaştırılmıştır. Son olarak 0,33 cm² alana sahip güneş pili üretilerek bu pilin fotovoltaik özellikleri belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

- 1. Neamen, D. A. Semiconductor Physics And Devices, Basic Principles, McGraw Hill, N.Y., **2003**.
- Schottky, W.; Störmer, R.; Waibel, F.; Zeits. f. Hochfrequenztechnik, 1931, 37, 162.
- 3. Wilson, A.H, Proc.Roy.Soc.London, SeriesA, 1932, 136, 48
- 4. Schottky, W., Naturwissenschaften 1938, 26, 843
- 5. Mott, N.F. Proc. Cambridge Philos. Soc. 1938, 34, 568
- Rhoderick E.H.; Williams R.H. Metal-Semiconductor Contacts, Claredon Pres, Second Edition, Oxford, 1988
- 7. Wilmsen, C. W. Physics and Chemistry of III-V Compound Semiconductor Interfaces, Plenum Press, New York, **1985**.
- 8. Card, H.C.; Rhoderick, E.H., J. Phys. D: Appl. Phys. 1971, 4,1589.
- 9. Chattopadhyay, P.; Kumar, V., Solid-State_Electronics. 1988, 3,143
- 10. Mönch, W. The American Physical Society, 1987, 58 (12) 1260.
- 11. Tung, T. R., Materials Science and Engineering, 2001, 35, 1-138
- 12. Cheung, S.K.; Cheung, N.W.; J.Appl.Phys., Let., 1986, 49, 85-87.
- 13. Sato, K.; Yasumura, Y., J. Appl. Phys., 1985, 58,3655-3657
- 14. Lee, T.C.; Fung, S.; Beling, C.D.; Au, M.L., J.Appl.Phys., **1992**, 72, 4739-4742.
- Aydın, M.E.; Akkılıç, K.; Kılıçoğlu, T., Applied Surface Science, 2006, 352,
 312
- Kaminski, A.; Marchand, J.J.; Laugier, A.,. Solid State Electron., 1999, 43, 741-745.

- 17. El-Adawi, M.K.; Al-Nuaim, I.A., Vacuum, 2002, 64, 33-36.
- 18. Crowel, C.R.; Roberts, G.I., J. Appl. Phys., 1969, 40, 3726-3730
- 19. Tseng. H.H.; Wu, C.Y., Solid State. Electron., 1987, 30,383-390.
- 20. Türüt, A.; Sağlam, M.,. Physica B, 1992, 179, 285-2.
- 21. Chattopadhyay, P.; Sanyal, S., Applied Surface Science, 1995, 89, 205
- Kaminski, A.; Marchand, J.J.; Laugier, A., Solid State Electron., 1999, 43,741 745.
- 24. Türüt, A.; Yalçin, N.; Sağlam, M.; Solid-State Electronics, 1992, 35 (6) 835-841
- 25. Szatkowski, J.; Sieranski, K., Solid-State Electronics, ,1992,35,1013
- 26. Crowell, C.R.; Sze, S.M.; Solid-State Electronics, 1966, 9,1035
- 27. Horvart, Z.S, J. Appl. Phys. 1998, 63, 976
- 28. Shirakawa, H.; Louis, E.J.; MacDiarmid, A.G.; Chiang, C.K. Heeger, A.J. Chem. Comun. **1977**, 578
- 29. Chiang, C.K.; Fincher, C.R.; Park, Y.W.; Heeger, A.J.; Shirakawa, H.; Louis, E.J., Phys. Rev. Lett. **1977**, 39, 1098.
- Sariciftci, N.S.; Smilowitz L.; Heeger A.J.; Wudl, F.; Science, 1992,
 258, 1474 1476
- 31. Shaheen, S.E.; Brabec, C.H.; Sariciftci, N.S.; Padinger, F.; Fromherz, T.;
- Hummelen, J.C., Appl. Phys. Lett. 2001, 78, 841
- 32. O'Regan, B.; Grätzel, M., Nature 1991, 353, 737 740
- 33. Vearey-Roberts, A. R.; Evans, D. A.; Appl. Phys. Lett., 2005, 86, 072105
- 34. Güllü, Ö., Microelectronic Engineering, 2010, 87, 648-651
- 35. Yakuphanoğlu, F.; Şenkal, B.F.; J. Phys. Chem. C, 2007, 111, 1840-1846

36. Okur, S.; Yakuphanoğlu, F.; Ozsoz, M.; Kadayıfçılar, P.K, Microelectronic Engineering, **2009**, 86,2305-2311

37. Türüt, A; Köleli, F.; Physica B: Condensed Matter, 1993, 192, 279-283

38. Çakar, M.; Temirci, C.; Türüt, A.; Synthetic Metals, 2004, 142, 177-180

39. Kılıçoğlu, T.; Aydin, M.E.; Ocak, Y.S., Physica B, 2007, 388, 244-248

40. Ocak, Y.S.; Kulakci, M.; Kılıçoğlu, T.; Turan, R.; Akkılıç, K., Synthetic Metals,2009, 159, 1603-1607

41. Kwong, C. Y.; Djuriié, A. B.; Lam, L. S. M;. Chan, W. K.; Organic

Photovoltaics III, Zakya H. Kafafi, Editor, Proceedings of SPIE, Vol. 4801,2003

42. Singh, V.P.; Singh, R.S.; Parthasarathy, B.; Aguilera, A.; Anthony J.; Payne, M.; Appl. Phys. Lett., **2005**, 86, 082106

43. El-Nahass, M.M.; Abd-El-Rahman, K.F.; Farag, A.A.M.; Darwish, A.A.A., Organic Electronics, **2005**, 6, 129-136

44. Yakuphanoğlu, F. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2007, 91, 1182–1186

45. Yakuphanoğlu, F.; Kandaz, M.; Şenkal, B.F., Thin Solid Films, **2008**, 516, 8793– 8796

3. MATERYAL VE METOT

Bu çalışmada organik-inorganik hibrit yapılar elde edilip, bu yapıların elektriksel ve fotoelektriksel karakterizasyonunun gerçekleştirilebilmesi için önce π bağları açısından zengin, organometal Mn kompleksi sentezlenmiş ve bu sentezlenen kompleksin karakterizasyonu yapılmıştır. Daha sonra bu bileşiğin ince filmleri n-Si yarıiletken üzerine oluşturulmuş ve bu organometal Mn kompleks/n-Si üzerine farklı metaller buharlaştırılarak metal/organometal kompleks/n-Si yapılar oluşturulmuştur. Elde edilen yapıların elektriksel ve fotoelektriksel karakterizasyonu bu yapılara ait akım-gerilim, kapasite-gerilim ölçümleri ile gerçekleştirilmiştir.

Bu bölümde, önce metal yarıiletken kontakların fiziğinden, metal-yarıiletken kontaklardaki termoiyonik iletim mekanizmasından, ayrıca bu kontakların fiziksel parametrelerini etkileyen faktörlerden ve bu yapıların kapasite özelliklerinden bahsedilmiştir.

Daha sonra, yapıların elde edilmesinde kullanılan fiziksel buharlaştırma yöntemleri, organometal kompleksinin optik özelliklerinin tayin edilmesinde kullanılan optik soğurma olayı, fotovoltaik özelliklerin tayininde kullanılan hava kütlesi ve güneş pillerinin temel özellikleri ele alınmıştır.

Bölüm sonunda ise gerçekleştirilen tüm deney basamakları sırasıyla anlatılmıştır.

16

3.1. Metal-Yarıiletken Kontaklar

Metal-yarıiletken kontaklar, metalin ve yarıiletkenin iş fonksiyonlarına (ϕ_m, ϕ_s) bağlı olarak omik kontak ve Schottky (doğrultucu) kontak olarak iki kısımda incelenir ve bütün yarıiletken tabanlı devre elemanlarının oluşumunda yer aldıkları için büyük bir öneme sahiptirler. Bu bölümde metal/yarıiletken yapıların oluşumu, bu yapılarda gerçekleşebilecek yük taşınım mekanizmaları ve bunlara bağlı olarak bu yapıların elektriksel karakterizasyonlarının nasıl yapılacağı incelenecektir.

Bir metal ile bir yarıiletken, aralarında başka bir madde olmaksızın kontak durumuna getirildiklerinde meydana gelen yeni sistem, metal-yarıiletken kontak diye adlandırılır. Teorik olarak p-tipi yarıiletken kontaklarda $\phi_m < \phi_s$ ise, doğrultucu kontak, eğer $\phi_m > \phi_s$ ise, omik kontak oluşur. n-tipi yarıiletken kontaklarda ise $\phi_m > \phi_s$ durumunda doğrultucu kontak ve eğer $\phi_m < \phi_s$ durumunda ise omik kontak oluşur. Şekil 1.1'de bir metal ve n tipi yarıiletken ile oluşturulan doğrultucu kontağın enerji bant diyagramı gösterilmektedir.

3.1.1. Doğrultucu Kontaklar

İş fonksiyonu metal için $q\phi_m$ ile ifade edilmiştir ve $q(\chi + \phi_n)$ ifadesine eşittir. Burada $q\chi$ iletim bandının tabanı ile vakum seviyesi arasındaki seviye olan elektron ilgisidir ve $q\phi_n$ Fermi seviyesi ile iletim bandı arasındaki enerjidir. İki iş fonksiyonu arasındaki potansiyel fark $\phi_m - (\chi + \phi_n)$ olup, kontak potansiyeli olarak adlandırılır. Metal ile yarıiletken arasındaki aralık azaldığında, bu aralıktaki elektrik alan artar ve metal yüzeyde azalan negatif yük oluşur. Yarıiletkenin tükenim bölgesinde ters (pozitif) ve eşit sayıda yük oluşmak zorundadır. Tükenim bölgesindeki potansiyel değişimi p-n eklemlerin tek tarafındaki ile benzerdir. Metal ile yarıiletken arasındaki mesafe, atomlar arası mesafe ile karşılaştırılabilecek kadar küçük olur ise, aralık elektron için geçirgen olur ve Şekil 3.1' de gösterilen limit durumu elde ederiz. $q\phi_{Bn}$ Engel yüksekliğinin limit değeri olarak verilir. Engel yüksekliği, kısaca, metalin iş fonksiyonu ile yarıiletkenin elektron ilgisi arasındaki farktır. Bu durumun tersine, ideal kontak için p-tipi yarıiletken ile metal arasındaki engel yüksekliği



Şekil 3.1. a) Kontaktan önceki metal-yarıiletken (n-tipi) kontağın enerji-bant şeması ve b) Kontaktan sonraki metal-yarıiletken (n-tipi) kontağın enerji-bant diyagramı¹

$$q\phi_{Bp} = E_g - q(\phi_m - \chi) \tag{3.2}$$

olarak yazılabilir. Bunun sonucunda her hangi bir yarıiletken ve metal kombinasyonu için, n-tipi ve p-tipi yarıiletkenlerle elde edilen kontakların engel yükseklikleri toplamı bant aralığına eşittir.

$$q(\phi_{Bp} + \phi_{Bn}) = E_g \tag{3.3}$$

n tipi bir yarıiletken ile oluşturulan bir metal-yarıiletken kontakta, kontağın yarıiletken tarafındaki iyonize olmuş donorlar (pozitif yükler), yarıiletken içinde hareketsiz oldukları için birer uzay yüküdürler. Termal denge durumunda metal ve yarıiletken içindeki bazı elektronların termal yolla kazandıkları enerji, potansiyel engelini aşmaya yetebilecek büyüklükte olduğu zaman kontaktan eşit ve zıt yönde bir I_0 sızıntı akımı geçer. Şayet yarıiletkene bir -V gerilimi uygulanırsa metalden yarıiletkene geçecek elektronlar için engel yüksekliği değişmez. Bu nedenle yarıiletkenen metale doğru olan akımın değeri sabit kalır. Fakat yarıiletken tarafında, iletkenlik bandı eV kadar yükseleceği için yarıiletkenden metale geçecek elektronlar için azalacaktır. Dolayısıyla metalden yarıiletkene doğru akan akım $\exp(eV/kT)$ faktörü kadar artacaktır. Bu durumda oluşan net akım,

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{eV}{kT}\right) - 1 \right]$$
(3.4)

ile verilir^{2,3}. Bu ifadede *I* net akımı pozitiftir. Bu duruma, düz besleme durumu denir. Yarıiletken tarafına +*V* gerilimi uygulandığında


Şekil 3.2. a) Düz besleme durumu için enerji-bant diyagramı b) Ters besleme durumu için enerji-bant diyagramı¹

iletkenlik bandı eV kadar alçalır ve yarıiletken tarafındaki engel yüksekliği eV kadar artar. Oluşan net akım $-I_0$ değerine yaklaşır. Bu beslem durumuna, ters besleme durumu denir^{2,3}.

3.1.2. Omik Kontaklar

Omik kontakların yarıiletkenlerde en yaygın kullanım amacı, minimum dirençle yarıiletkene akım vermek veya yarıiletkenden akım almaktır. Omik kontakların sahip olması gereken en önemli karakteristiği, devre elemanının aktif bölgesinde düşen potansiyelle kıyaslandığında kontak üzerindeki potansiyel düşmenin ihmal edilebilir mertebede olmasıdır. Ayrıca omik kontak, devre elemanının uzun zamanlı çalışma şartları altında verimini/niteliğini bozmamalı ve hiçbir azınlık taşıyıcısını enjekte etmemelidir⁴. Omik kontağın kalitesini belirleyen temel parametre kontak direncidir. Bu direncin büyüklüğü,

$$R_{c} = \left(\frac{\partial I}{\partial V}\right)_{V=0}^{-1}$$
(3.5)

olarak verilir. Bu elektriksel dirence fiziksel olarak "potansiyel engeli" gözüyle de bakılabilir. Orta derecede katkılanmış bir yarıiletken için termoiyonik emisyon mekanizması baskın olup omik kontak direnci,

$$R_{c} = \frac{V_{t} \exp\left(\frac{\phi}{V_{t}}\right)}{A^{*}T^{2}}$$
(3.6)

ile verilir. $V_t = kT/q$ olup termal voltajdır. Yüksek oranda katkılamalar için tünelleme mekanizması baskın olup kontak direnci

$$R_c \propto \exp\left(\frac{2\sqrt{\varepsilon_s m^*}}{\hbar} \frac{\phi_b}{\sqrt{N_d}}\right)$$
(3.7)

ifadesi ile verilir. Dolayısıyla kontak direnci ve potansiyel engeli nicelikleri birlikte incelenebilir. Potansiyel engelin yüksekliği bir kontağın elektriksel olarak omik ya da doğrultucu karakterde olduğu ile ilgili önemli bilgiler verir. Genel olarak



Şekil 3.3. Omik kontakların ve Schottky kontakların akım-gerilim karakteristikleri

literatürde, bir kontak için engel yüksekliği değeri oda sıcaklığında yaklaşık 0,3 eV tan daha düşükse omik karaktere, bu değerden daha büyükse doğrultucu karaktere sahiptir denilmektedir⁵. Şekil 3.3 bir doğrultucu ve omik kontağın akım-gerilim ilişkisini vermektedir.

Omik kontaklar üç farklı yöntem ile elde edilir

 Engel yüksekliği düşük olan bir metal-yarıiletken eklem oluşturmak suretiyle elektronların her iki yönde de geçiş yapabileceği doğrultucu olmayan bir kontak oluşturulabilir.

2. Engel yüksekliği büyük metal-yarıiletken eklem ise arasındaki elektronların tünelleme yapabileceği dar bir potansiyel engeli oluşturmak suretiyle doğrultucu olmayan kontak elde edilebilir. Bu tünelleme engeli, yarıiletken yüzeyini aşırı tiplilik (n^{++} veya p^{++}) gösterecek şekilde katkılamak suretiyle elde edilir.

3. Termal difüzyonla dar bant aralıklı ve taban malzeme ile benzer özellikte bir alaşım tabakası oluşturmak suretiyle omik kontak yapmaktadır.



Şekil 3.4. Omik kontakların a) düşük metal yarıiletken engeli b) tünelleme ve c) alaşım tabakası ile oluşturulması

3.1.3. Schottky Diyotlarda Termoiyonik Emisyonla Akım İletimi

Schottky kontaklarda bir potansiyel engeli üzerinden elektron taşınması işlemi termoiyonik alan emisyon teorisi ile açıklanmaktadır. Sıcak bir yüzeyden termal enerjileri nedeniyle taşıyıcıların salınması olayı termoiyonik emisyon olarak bilinir. Metal-yarıiletken Schottky diyotlarda termoiyonik emisyon teorisi; taşıyıcıların termal enerjileri nedeniyle potansiyel engelini aşarak yarıiletkenden metale veya metalden yarıiletkene geçmesidir.



Şekil 3.5. Düz besleme altındaki metal-yarıiletken Schottky kontakta görüntü azalma etkisine ait enerji-bant diyagramı

Schottky diyotlarda akım çoğunluk taşıyıcıları tarafından sağlanır. Metal/ntipi yarıiletken Schottky diyotlarda elektronlar, metal/p-tipi yarıiletken Schottky diyotlarda ise holler akımı sağlar. Termoiyonik emisyon teorisi oluşturulurken, Maxwell-Boltzman yaklaşımının uygulanabilmesi ve termal denge durumunun olaydan etkilenmemesi için, doğrultucu kontağa ait potansiyel engelinin, kT enerjisinden daha büyük olduğu ve tükenim bölgesindeki taşıyıcı çarpışmaların çok küçük olduğu kabul edilmektedir. Şekil 3.5'de V_a büyüklüğünde düz besleme gerilimi uygulanmış bir Schottky kontak görülmektedir.

Metal-yarıiletken kontaklardaki akım mekanizmaları ilk olarak Bethe tarafından ve daha ayrıntılı olarak da Cowley ve Sze⁶ tarafından ortaya atılmıştır. Bu akım aşağıdaki gibi yazılabilir;

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right]$$
(3.8)

Bu ifadedeki, q elektron yükü, k Boltzmann sabiti, T mutlak sıcaklık, V uygulanan gerilim ve n idealite faktörüdür. Yukarıdaki denklemde yer alan I_0 ters besleme doyma akımı olup

$$I_0 = AA * T^2 \exp\left(-\frac{q\phi_b}{kT}\right)$$
(3.9)

ile verilir³. Bu ifadede bulunan A diyotun alanı, ϕ_b Schottky engel yüksekliği ve A^* Richardson sabitidir. Bu sabit,

$$A^* = \frac{4\pi e m_n^* k^2}{h^3}$$
(3.10)

ile verilir³. Burada q elektron yükü, h Planck sabiti ve m_n^* elektronun iletkenlik bandı içindeki etkin kütlesidir.

3.1.4. Schottky Engel Yüksekliği Üzerine Etkiler

İdeal bir metal-yarıiletken kontakta engel yüksekliği,

$$\phi_b = \Phi_m - \chi_s \tag{3.11}$$

ile verilir. Bu ifadede Φ_m , kontak metalin iş fonksiyonu, χ_s , yarıiletkenin elektron ilgisidir (iletkenlik bandının tabanı ile vakum seviyesi arasındaki enerji farkı). Bazı etkiler 3.11 eşitliği ile verilen Schottky engel yüksekliğinde sapma meydana getirebilir. Bunlardan birisi katotta emisyon akımının, artan alan kuvvetiyle artmasıdır. Bu etki, Schottky etkisi olarak bilinir ve katodun iş fonksiyonunun, yüzey alan kuvvetine bağlı olduğunu ifade eder. Metalden x uzaklığında, dielektrikteki bir elektron, elektrik alanı oluşturacaktır. Alan çizgileri, metal yüzeyine dik ve metal yüzeyinden içeriye doğru x mesafede lokalize olan +e imaj yükü ile aynı olacaktır. İmaj yükü ile Coulomb etkileşmesinden dolayı elektron üzerine etkiyen kuvvete de imaj kuvveti denir ve

$$F = \frac{-e^2}{4\pi\varepsilon_s (2x)^2} = -eE \tag{3.12}$$

olarak ifade edilir. Potansiyel ise,

$$-\Phi(x) = + \int_{x}^{\infty} E dx = \int_{x}^{\infty} \frac{e}{4\pi\varepsilon_s 4(x)^2} dx = \frac{-e}{16\pi\varepsilon_s x}$$
(3.13)

olarak bulunabilir. Burada x, integral değişkeni ve $x = \infty$ için potansiyeli sıfır kabul ettik. Dış elektrik alan sıfır iken potansiyel, 3.13 ifadesiyle verilmiştir. Eğer dış alan sıfırdan farklı ise, o zaman ilave bir terim gelir ve 3.13 ifadesi şöyle olur.

$$-\Phi(x) = \frac{-e}{16\pi\varepsilon_s x} - Ex$$
(3.14)

olur. 3.13 eşitliği x' in küçük değerleri için geçerliliğini kaybeder ve x sıfıra giderken $-\Phi(x) \rightarrow \infty$ 'a yaklaşır. Eşitlikteki ikinci terim dış alandan dolayı potansiyel



Şekil 3.6. Görüntü kuvvetinden dolayı potansiyel engelindeki bükülme⁵

engelindeki düşme miktarını ifade eder. Potansiyel engelindeki bu düşme, Schottky etkisi ya da imaj kuvvet etkisiyle düşmesidir. Schottky engel düşmesini $\Delta \Phi$,

$$\frac{d[e\Phi(x)]}{dx} = 0 \tag{3.15}$$

şartından maksimum engelin konumu, X_m ' i şu şekilde elde ederiz.

$$X_m = \sqrt{\frac{e}{16\pi\varepsilon_s E}} \tag{3.16}$$

3.1.5. Schottky Diyotlarda Seri Direnç Etkisi

Metal-yarıiletken doğrultucu kontaklarda, yarıiletken tarafında oluşan tükenim bölgesi dışında kalan nötral bölgenin diyot akımına karşı gösterdiği dirence seri direnç denir ve R_s ile gösterilir. Bu etki, büyük gerilim değerlerinde baskın olmaya başlar ve diyot akımının düşmesine neden olur. Şekil 3.7, bir Schottky diyotta büyük gerilim değerlerinde seri direncin etkisi ile meydana gelen diyot akımındaki azalmayı göstermektedir³.



Şekil 3.7 Seri direncin *I-V* karakteristiğine etkisi

Metal-yarıiletken yapıların düz besleme *I-V* karakteristiklerinin yardımı ile Schottky diyotların elektriksel parametrelerinin hesaplanmasında Cheung⁶ tarafından bir metot sunulmuştur. Termiyonik emisyon teorisi dikkate alındığında bir diyottan geçen akımın denklemi

$$I = AA^*T^2 \exp\left(-\frac{q\phi_b}{kT}\right) \left[\exp\left(\frac{qV}{nkT}\right)\right]$$
(3.17)

olarak yazılır. Seri direnç etkisi dikkate alındığında uygulanan potansiyelin IR_s kadarlık gerilimi nötral bölge üzerine düşüreceği göz önüne alınırsa (*V-IR_s*) olarak yazılır ve denklem

$$I = AA^*T^2 \exp\left(-\frac{q\phi_b}{kT}\right) \left[\exp\left(\frac{q(V - IR_s)}{nkT}\right)\right]$$
(3.18)

halini alır. Son eşitlik kullanılarak potansiyel fark

$$V = \left(\frac{nkT}{q}\right) \ln\left(\frac{I}{AA^*T^2}\right) + n\phi_b + IR_s$$
(3.19)

olarak elde edilir. Denklem 3.19'un ln*l*'ya göre türevi alındığında

$$\frac{dV}{d(\ln I)} = \frac{nkT}{q} + IR_s \tag{3.20}$$

elde edilir. Bu eşitliğe göre $dV/d(\ln I)$ 'in I göre grafiği bir doğru verecektir ve bu doğrunun eğimi seri direnç değerini verecektir. Bu doğrunun $dV/d(\ln I)$ eksenini kesiştiği noktadan idealite faktörü değeri hesaplanabilir. Engel yüksekliğini bulmak için

$$H(I) = V - \left(\frac{nkT}{q}\right) \ln\left(\frac{I}{AA^*T^2}\right)$$
(3.21)

şeklinde bir H(I) fonksiyonu tanımlanmıştır. 3.19 ve 3.21 eşitlikleri kullanılarak

$$H(I) = n\phi_n + IR_s \tag{3.22}$$

yazılabilir. Bu eşitlik kullanılarak H(I)-I grafiği çizildiğinde yine bir doğru elde edilecektir. Bu doğrunun eğimi, seri direnci verecektir. Bu doğrunun H(I) eksenini kestiği noktadan da engel yüksekliği hesaplanabilir.

3.1.6 Schottky Engel Diyotların Kapasitesi

Kapasite-gerilim (*C*-*V*) karakteristiği Schottky diyotların en önemli özelliklerinden biridir. Schottky diyotların *C*-*V* karakteristiği ara yüzey durumlarına karşı çok hassastır ve aygıtların elektriksel özellikleri üzerine kuvvetli etkisi söz konusudur. Düşük frekanslarda kapasitenin artması, uygulanan AC sinyalinin yük taşıyıcıları tarafından takip edilebilme yeteneğine bağlıdır. Yeterince yüksek frekansta kapasite-gerilim ölçümleri alınabilirse ara yüzeydeki yükler AC sinyallerini takip edemez.

n-tipi bir yarıiletken ile oluşturulan MS kontağın kapasitesi denklem 3.23 ile verilir⁵.

$$C = A \left(\frac{\varepsilon_s \varepsilon_0 q N_d}{2}\right)^{\frac{1}{2}} \left(V_d - \frac{kT}{q}\right)^{\frac{1}{2}}$$
(3.23)

Bu denklemde ε_s , yarıiletkenin dielektrik sabiti (Silisyum için ε_s =11.9), ε_0 boşluğun dielektrik sabiti (ε_0 = 8,85x10⁻¹⁴ F/cm), q elektronun yükü, V_d difüzyon potansiyeli, k Boltzmann sabiti, N_d iyonize olmuş donor konsantrasyonu ve T Kelvin cinsinden sıcaklıktır. 3.23 ifadesi yeniden düzenlenirse³,

$$C^{-2} = \frac{2(V_d + V)}{\varepsilon_s \varepsilon_0 q A^2 N_d}$$
(3.24)

yazılır. Burada V uygulama gerilimidir. C^2 -V grafiği çizildiğinde yapılacak lineer fit ile $C^2 = 0$ için $V_d = V$ olarak difüzyon potansiyeli elde edilir. 3.24 ifadesinin V'ye göre türevi alınırsa,

$$\frac{d(C^{-2})}{dV} = \frac{2}{\varepsilon_s \varepsilon_0 q A^2 N_d}$$
(3.25)

elde edilir. Bu ifade N_d için yeniden düzenlenerek,

$$N_{d} = \frac{2}{\varepsilon_{s}\varepsilon_{0}qA^{2}\frac{d(C^{-2})}{dV}}$$
(3.26)

bağıntısı elde edilir. Termal dengede n-tipi bir yarıiletkendeki elektron konsantrasyonu,

$$n_0 = N_c \exp\left(\frac{E_f - E_c}{kT}\right)$$
(3.27)

ile verilmektedir. Burada N_c , termal dengede iletkenlik bandındaki hal yoğunluğudur. n-tipi bir yarıiletken için $N_d >> n_i$ olacağı için $n_0 \cong N_d$ olur⁹. Burada n_i , katkısız (intrinsic) elektron konsantrasyonudur. Bu durum dikkate alındığında, 3.27 ifadesi,

$$N_d = N_c \exp\left(\frac{E_f - E_c}{kT}\right)$$
(3.28)

olarak elde edilir. Son ifadenin tabii logaritması alınacak olursa ve iletkenlik bandı referans seviye olarak ($E_c=0$) kabul edilirse,

$$E_f = kT \ln\left(\frac{N_d}{N_c}\right) \tag{3.29}$$

Fermi enerji seviyesi elde edilmiş olur. C-V verilerinden engel yükseklikleri,

$$\phi_b(C-V) = E_f + V_d \tag{3.30}$$

ifadesi ile elde edilebilir^{3,5}.

3.2. Fiziksel Buhar Biriktirme Yöntemleri

Depolanacak ince filmlerin özellikleri, filmlerin kullanım alanları, kaynak ve alttaş malzemelerin sıcaklık optimizasyonu, düzensellik ve kalınlığın homojenliği, biriktirme hızı ve ticari maliyetler, ince film oluşturmada uygun kaplama tekniğinin belirlenmesini doğrudan etkileyen faktörlerdir. Bundan dolayı, ince filmlerin arzulanan bileşimi ve mikro yapısı, kaynak ve alttaş malzemelerden kaynaklanan sınırlamalar dikkate alınarak uygun biriktirme tekniğinin seçilmesi ile elde edilebilir.

İnce filmin kaliteli oluşturulabilmesi için, vakum ortamında gerçekleştirilmesi gereklidir. Vakum ortamında gerçekleştirilen en eski ve en çok kullanılan yöntem, fiziksel buhar biriktirme tekniğidir. Fiziksel buhar biriktirme (PVD) metodu malzemelerin buharlaştırılarak çeşitli yüzeyler üzerine biriktirilmesinde kullanılan bir çok vakum biriktirme yöntemini kapsayan genel bir tekniktir.

Bu kaplama yöntemi yüksek sıcaklık vakum biriktirme veya plazma püskürtme bombardımanı gibi yüzeyde kimyasal reaksiyon içermeyen bir kaplama yöntemidir. Bu yöntemin kullanımı 1838 yılında Michael Faraday'ın çalışmalarına kadar uzanmasına rağmen fiziksel buhar biriktirme terimi ilk defa 1966 yılında CF Powell'ın yazdığı "Buhar Biriktirme" kitabında kullanılmıştır⁸.

PVD yöntemleri sıralayacak olursak

- Buharlaştırarak biriktirme:
- Elektron ışın fiziksel buhar biriktirme:
- Püskürterek biriktirme
- Katodik ark biriktirme:
- Atmalı lazer biriktirme:

Bu çalışmada yukarıda sıralanan yöntemlerden elektron demeti ile fiziksel buhar biriktirme ve püskürterek biriktirme yöntemleri kullanılmıştır. Bu yöntemler aşağıda sırasıyla açıklanmıştır.

3.2.1. Elektron Demeti Buharlaştırma Yöntemi

Bu yöntemle erime noktaları yüksek metaller, düşük buhar basıncına sahip metaller ve alaşımlar gibi çok farklı malzemelerin rahatlıkla buharlaştırılabileceği bir metottur. Elektron demeti (E-beam) ile buharlaştırma metodunda büyük bir miktarda ısının küçük bir alanda yoğunlaşmasından dolayı yüksek hızlı biriktirme yapmak mümkün olduğu gibi biriktirme hızı rahatça ayarlanabilmektedir.

İşlem 10⁻⁵ Torr basınç altında gerçekleştirilir. Elektron tabancası içerisindeki tungsten filaman ısıtılır. Elektron tabancası, baharlaştırılan maddeden kaynaklanacak kirlilikten dolayı buharlaştırma bölgesinin dışındadır. Tungsten filaman yeteri kadar ısındığında elektron yaymaya başlar. Bu elektronlar manyetik ve elektrik alanlar vasıtasıyla saptırılır, hızlandırılır ve buharlaştırılacak malzeme üzerine demet halinde odaklanır. Elektron demeti hedef yüzeye çarptırıldığında, elektronların kinetik enerjisi termal enerjiye dönüşür. Unutulmamalıdır ki sadece bir elektron tarafından verilen enerji oldukça düşüktür ve ısıtma işlemi çok sayıda elektronun yüzeye çarpması ile gerçekleşir. Bu hedefi buharlaştıran enerjidir. Bu şekilde elde edilen enerji seviyesi birkaç milyon watt/cm² den daha fazladır. Elektron demeti tarafından oluşturulan ısı yoğunluğu nedeniyle, hedef buharlaşır. Bu esnada oluşan oluşturulan ısı yoğunluğu dolayı, buharlaştırılacak malzemeyi tutan krozenin erimemesi için soğutulur.



Şekil 3.8. Au buharlaştırmada kullanılan elektron demeti buharlaştırma sistemi 1. Çelik dış kap 2. Örnek tutucu 3. kalınlık ölçüm kristali 4. Pencere 5. besleme oluğu 6. Hava vanası 7. Pirani ve penning ölçer 8. Rötari pompası
9. Elektron demeti saptırma kontrol ünitesi 10. Yuva 11. Su ile soğutma sistemi 12. Turbo moleküler pompa 13. Besleme oluğu 14. Elektron tabancası 15. Kapayıcı 16. Alttaş ısıtıcı ve 17. Termoçift⁹



Şekil 3.9. Elektron demeti kaynağının gösterimi 1. Yuva 2. Su ile soğutma sistemi 3. Manyetik alan 4. Hızlandırılmış ve odaklanmış demet 5. Buharlaşma katı kaynağı ve 6. Buharlaşma kaynağı⁹

3.2.2. Plazma Saçtırma Buharlaştırma Yöntemi

PVD teknolojisinde en önemli dallardan biride plazma saçtırma yöntemidir. 1852 yılında Grove tarafından geliştirilen bir yöntemdir¹⁰. Bu güne kadar bu yöntem büyük ölçüde geliştirildi ve 160 yıl boyunca endüstride kullanıldı.

Bu yöntemin çalışma prensibi şöyledir. Vakum odasında vakum oluşturulur ve ardından oda Argon gazı ile doldurulur. Yüksek gerilim uygulanması ile Argon gazı plazma durumuna geçer. Argon iyonları (Ar^+) katoda yüksek bir hızla çarpar ve hedef malzemeyi saçtırır. Burada hedef katot olarak kullanılmalıdır. Hedef atom ve molekül alttaş (numune) yüzeyine çarpar ve yoğun bir film tabakası oluşturur. Buharlaştırma yöntemindeki ısısal eritme yerine, Ar^+ plazma iyonları hedefe çarpar ve hedefî saçtırır. Bu olay saçtırma yönteminin temel mekanizmasıdır. Hedef atom Ar^+ iyonu ile hedeften sökülür. Burada iyonların çarpma hızı çok yüksektir ve hedef atomu yüksek hızlara ivmelendirebilir. Bu hızla, hedef atom alttaş yüzeye yoğun bir şekilde çarpar ve bağlanır. Film yoğunluğu buharlaştırmadan daha yoğundur.

En çok kullanılan iki çeşit saçtırma yöntemi vardır. Bunlar doğru akım (DC) ve radyo frekans (RF) saçtırma yöntemleridir. DC saçtırma yönteminde hedef katot ve kaplanacak malzeme anot olarak kullanılır. Vakum odası 10⁻³ Torr basınca düşürülür, Argon gazı ile doldurulur ve 1000 V civarında bir potansiyel fark uygulanır. Plazma içindeki iyonlar katoda ivmelendirilir, hedefe çarptırılır ve böylece enerji transferi ile hedef atomları istenilen yüzeye saçtırılır. Bu yöntemde hedef katot olarak kullanılır. Burada hedef iletken malzeme olmalıdır. İkinci önemli saçtırma yöntemi RF saçtırma yöntemidir. DC sistemlerde pozitif yük katot üzerinde birikir ve yalıtkan hedeflerin saçtırılması için çok yüksek gerilime ihtiyaç vardır. Yüksek gerilimlerde kolayca atlama olur ve hedef kaynağa ve üretilen malzemeye



Şekil 3.10. DC saçtırma sisteminin şematize edilmiş hali 1. Anot 2. Vakum odası 3. Katot koruması 4. Hedef 5. Argon girişi 6. İnce filmlerin büyütüleceği yüzeyler 7. Argon gazı çıkışı 8. Yüksek potansiyel fark

zarar verir. 1955 yılında G. K. Wehner¹¹ tarafından geliştirilen yöntemde, 13.5 MHz radyo frekansına sahip alternatif bir akım DC sisteme uygulandı. Alternatif karakteristik ile, pozitif yük plazma bölgesinde kalır ve katotta birikmez. Böylece, katot yüksek gerilime maruz kalabilir ve saçtırma işlemi devam edebilir.

3.2.3. Termal Buharlaştırma Yöntemi

Vakum ortamında rezistif ısıtıcı ile yapılan termal buharlaştırma tekniği, yarıiletken yüzeylerine ince metal filmleri kaplamak için en yaygın şekilde kullanılan tekniklerden biridir. Kaplanacak olan malzemeler, W, Mo ve Ta gibi ısıya dayanıklı, ergime noktası çok yüksek olan metallerden imal edilmiş potaların içinde veya direkt olarak ısıtılmış rezistans üzerinden buharlaştırılır. Kuartz, grafit, alüminyum, berilyum, boron-nitrit ve zirkonyumdan imal edilmiş potalar direkt ısıtımada kullanılmaktadır.



Şekil 3.11. Termal buharlaştırma sisteminin şematize edilmiş hali 1.Vakum odası 2. Altlık tablası 3. Numune tutucu 4. Metal buharı 5. Isıtıcı filaman 6. Buharlaştırılacak metal

Bu yöntem diğer tekniklere göre daha ucuzdur ancak bazı dezavantajları vardır. Geometrik faktörler sebebiyle büyük çaplı üretimler çok zordur veya mümkün değildir. Düşük ergime sıcaklığına sahip malzemeler (<1500 °C) için kullanılabilir. Bazı durumlarda, pota da sıcaklıktan etkilenerek buharlaşır ve kaplama bozulabilir.

Archibald ve Parent¹², termal buharlaştırma için mevcut olan çeşitli kaynakbuharlaştırıcıların kaplama karakteristiklerini, avantajlarını ve sınırlamalarını tartışmışlardır. Bu teknik için buharlaşma oranları, belli bir sıcaklık ve vakum altında tutulan buharlaşıcının buhar basıncı ile kontrol edildiği için başlangıç materyalinin içeriğinin aynısına sahip alaşım ve karışımları kaplamak zordur. Bununla beraber flaş buharlaştırma tekniği kullanılarak bu problemin üstesinden gelinebilir. Bu teknikte alaşımın veya metalin oldukça küçük boyutlu tozları kontrollü bir oranda sıcak olan buharlaştırma potasına konularak buharlaştırma yapılır böylece alaşımdaki oranın benzeri depozit edilmiş olur.

3.3.Yarıiletkenlerin Optik Özellikleri

3.3.1. Soğurma Olayı, Doğrudan ve Dolaylı Geçişler

Bir kristal düzlemine gelen elektromanyetik dalganın kristalde bulunan elektriksel yüklerle etkileşmesi sonucu enerji kaybına uğraması soğurma olarak adlandırılır¹³. Yarıiletkenlerin yasak enerji bant aralıklarını belirlemede en çok kullanılan yöntem optik soğurma metodudur. Soğurma işleminde yarıiletken malzeme üzerine düşürülen bir foton, yarıiletkendeki bir elektronu düşük bir enerji seviyesinden daha yüksek bir enerji seviyesine uyarır. x kalınlığına sahip bir ince film üzerine düşürülen ve malzemeyi geçen ışın şiddeti arasındaki bağıntı

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \tag{3.31}$$

olarak yazılabilir. Burada I_0 ince film üzerine düşürülen ışığın yoğunluğu, I ince filmi geçen ışığın yoğunluğu, x ışığın ince film içerisinde aldığı yolu (ince film kalınlığını) ve α ise kullanılan malzemenin (yarıiletkenin) soğurma katsayısıdır¹⁴.



Şekil 3.12. İnce bir filmdeki soğurma¹⁵

Kristal ve amorf yarıiletkenlerde iki çeşit bant geçişi söz konusudur. Bunlar Şekilde gösterilen doğrudan ve dolaylı bant geçişlerdir. Doğrudan geçiş durumu, malzemenin değerlik bandının maksimumu ile iletim bandının minimumunun aynı momentuma sahip olması durumunda görülür. Şekil 3.13'de, değerlik bandındaki bir elektron momentum değerinde değişme olmadan bir foton soğurur ve fotondan aldığı enerji ile iletim bandına geçer.

Dolaylı bant aralığına sahip malzemelerin iletim bandının momentumu değerlik bandının maksimumundakinden farklıdır. İletim bandındaki elektronlar hızlı bir şekilde minimum bant enerjisine inerler. Aynı ölçüde hollerde değerlik bandının maksimumuna ulaşırlar. Bundan dolayı, doğrudan geçişli bir yarıiletkenin elektron ve deşiklerin momentumları eşit iken, dolaylı geçişli yarıiletkenlerin bu momentumları eşit değildir. Bu sonuç azınlık taşıyıcıların ömürleri ve yarıiletkenlerin optik özelliklerinin sonucudur.



Şekil 3.13. Doğrudan geçişli ve dolaylı geçişli bant aralıklarının gösterimi

3.3.2. Doğrudan Bant Geçişi

hv enerjiye sahip bir foton doğrudan bant geçişli bir yarıiletkene geldiğinde, bir elektronu değerlik bandından iletim bandına geçirir. E_i yarıiletkende ilk durum, E_s son durum enerjisi olmak üzere enerji farkı¹³

$$hv = E_s - E_i \tag{3.32}$$

denklemi ile verilmektedir. Parabolik bandlarda ise,

$$E_{s} - E_{g} = \frac{p^{2}}{2m_{e}^{*}}$$
(3.33)

ve

$$E_{i} = \frac{p^{2}}{2m_{h}^{*}}$$
(3.34)

ifadeleri ile belirlenir.Burada m_e^* , elektronun etkin kütlesi, m_h^* holün etkin kütlesini göstermektedir. Denklem 3.32, 3.33 ve 3.34 düzenlendiğinde

$$hv - Eg = \frac{p^2}{2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right)$$
(3.35)

bağıntısı ile elde edilir. Doğrudan bant geçişinde α ile hv arasındaki bağıntı,

$$\alpha h v \approx B(h v - Eg)^m \tag{3.36}$$

denklemi ile verilir.Burada B sabit sayı, *m* 1/2 izinli geçiş veya 3/2 yasaklı geçiş değerlerini alabilen bir sabittir. Ayrıca denklem 3.36'da αhv değerini sıfır yapan değer yarıiletkenin yasak enerji aralığı değerini vermektedir^{15,16}

3.3.3.Dolaylı Bant Geçişi

Değerlik bandının maksimumu ile iletkenlik bandının minimumunun momentumlarının farklı olduğundan elektron momentumunun korunması için, foton soğurma olayı ilave bir parçacık içermelidir. Bu durumda momentum korunumu için bir fononun emisyonu veya soğurulması gereklidir. Fonon soğurulmasında, soğurulma katsayısı

$$\alpha_{s}(h\nu) = \frac{B(h\nu - E_{g} + E_{ph})^{m}}{\exp(E_{ph}/kT) - 1}$$
(3.37)

ve

$$\alpha_{e}(h\nu) = \frac{B(h\nu - E_{g} + E_{ph})^{m}}{1 - \exp(-E_{ph}/kT)}$$
(3.38)

olarak yazılabilir. Burada α_s soğurma katsayısı ve α_e emisyon katsayısı, E_{ph} fonon enerjisidir. Her iki olasılıkta imkan dahilinde olduğu için

$$\alpha(h\nu) = \alpha_s(h\nu) + \alpha_e(h\nu) \tag{3.39}$$

olarak yazılabilir. Açık bir şekilde yazıldığında

$$\alpha(h\nu) = \frac{B(h\nu - E_g + E_{ph})^m}{\exp(E_{ph}/kT) - 1} + \frac{B(h\nu - E_g + E_{ph})^m}{1 - \exp(-E_{ph}/kT)}$$
(3.40)

halinde yazılır. Burada m, dolaylı bant geçişli bir yarıiletken için 2 izinli geçiş veya 3 yasaklı geçiş değerlerini alabilen bir sabiti göstermektedir¹⁷.

3.4. Fotovoltaik Özelliklerin Belirlenmesi

3.4.1 Hava Kitlesi

Güneş yüzeyi 5762 K sıcaklığa sahiptir ve ışınım spektrumu bu sıcaklıktaki bir siyah cisim radyatörünün spektrumuna benzer. Güneş dünyadan oldukça uzaktadır ve bundan dolayı dünya tarafından emilime uğrayan ışınların paralel geldiği kabul edilebilir. Atmosfer üzerinde ışınım yoğunluğu yaklaşık 1353 W/m² dir ve bu ışınımın spektral dağılımı sıfır hava kitlesi (AM0) olarak nitelendirilir. Hava kitlesi dünya yüzeyine ulaşan ışınların spektrumunun ve yoğunluğunun atmosfer tarafından ne kadar etkilendiğini gösteren bir ölçüdür. Hava kitlesi (Air Mass)

Air Mass =
$$\frac{1}{\cos\theta}$$
 (3.41)

ile ifade edilir. Burada θ ışığın geliş açısıdır. Green¹⁸ hava kütlesi kolay yoldan bulunması için aşağıdaki formülü geliştirmiştir.

Air Mass =
$$\sqrt{1 + (S/H)^2}$$
 (3.42)

Burada H cismin boyu ve S gölge boyudur. Güneş pillerinin performanslarının karşılaştırılmasında standart olarak AM1.5 spektrumu ve toplam 1000 W/m² güce sahip ışık kullanılmaktadır. Şekil 3.14 hava kitlesi numaralarına göre güneş ışınlarının dünyaya gelişini ve Şekil 3.15 kara cisim ışımasını, AM0 ve AM1.5 spektrumlarını göstermektedir.



Şekil 3.14. Hava kitle numarasına göre ışınların dünyaya geliş açılarının gösterimi



Şekil 3.15. Siyah cisim ışıması, AM0 ve AM1.5 spektrumları

3.4.2. Güneş Pillerinin Karakterizasyonu

Güneş pillerinde fotovoltaik enerji dönüşümünde iki basamak mevcuttur. Bunlar sırasıyla, soğurulan ışık tarafından elektron-boşluk çiftlerinin oluşması ve elektronların güneş pilinin negatif terminaline ve boşlukların pozitif terminale gitmeleridir. Böylece elektriksel güç elde edilir. Bir güneş pili Şekil 3.16'da gösterildiği gibi doğrultucu bir diyota bağlanmış bir akım kaynağı ile tasvir edilebilir. Şekil 3.16b'de ayrıca diyot ve güneş piline ait akım gerilim grafiklerinin üst üste binmesi şematize edilmiştir. Bir pilin akım gerilim karakteristiği Shockley tarafından¹⁹

$$I = I_{ph} - I_0 [\exp(qV/kT) - 1]$$
 3.43



Şekil 3.16. a) Bir güneş piline ait eşdeğer devrenin gösterimi b) bir güneş piline ait (güneş pili+diyot) akım gerilim grafiği

olarak ifade edilmiştir. Burada k Boltzmann sabiti, T mutlak sıcaklık, q elektron yükü ve V pilin iki terminali arasına uygulanan gerilimidir. I_0 doyma akımıdır ve karanlık altında güneş pilinin klasik doğrultucu kontak gibi davrandığını ifade eder. I_{ph} ışık tarafından oluşturulan akımdır ve pil üzerine düşürülen foton akışı ile ilişkilidir. Şekil 3.17 denklem 3.43'e karşılık gelen akım-gerilim ifadesini temsil etmektedir. Burada, I_{sc} kısa devre akımıdır ve ışık tarafından oluşturulan I_{ph} değerine eşittir. V_{oc} ise açık devre gerilimidir ve

$$V_{OC} = \frac{kT}{q} \ln \left(1 + \frac{I_{ph}}{I_O} \right)$$
(3.44)



Şekil 3.17. Güneş pillerinde denklem 3.43'e karşılık gelen akım-gerilim grafiği

ile ifade edilir. Grafikte ifade edilen I_m ve V_m ifadeleri sırasıyla maksimum gücün elde edildiği akım ve gerilim değerleridir. Pil tarafından üretilen güç şekil 3.18'de gösterilmektedir. Pilden elde edilen maksimum güç

$$P_{\max} = I_m x V_m \tag{3.45}$$

olarak yazılır. Güneş pilinin enerji dönüşüm verimi (η), pil devreye bağlandığında soğurulan ışık enerjisinin elektrik enerjisine çevrilme yüzdesidir. Bu ifade pilden elde edilen maksimum gücün pil üzerine düşürülen ışığın gücüne oranıdır. Güneş pilinin verimi

$$\eta = \frac{P_{\text{max}}}{P_{in}xS} \tag{3.46}$$

şeklinde yazılır. Burada P_{in} pil yüzeyine düşürülen ışığın güç ve S pilin etkin alanıdır. Bundan dolayı ölçümlerde kullanılan simülatörün ışık gücü ile pilin etkin alanının çarpılması ile net güç bulunur.

Güneş pillerinin karakterizasyonunda kullanılan diğer bir parametre doluluk oranıdır. Bu terim elde edilen maksimum gücün açık devre gerilimi ile kısa devre akımlarının çarpımına oranıdır ve 3.42 formülü ifade edilir²⁰.



Şekil 3.18. Güneş pilinde pilde maksimum gücün elde edildiği noktaların gösterimi

$$FF = \frac{P_{\max}}{V_{OC} x I_{SC}} = \frac{\eta x P_{in}}{V_{OC} x I_{SC}}$$
(3.47)

Güneş pillerinde maksimum gücün elde edildiği V_m ve I_m noktalarının gösterimi ile ifade edilir. Bir güneş pilin doluluk oranı bu pilin seri ve paralel direncinden doğrudan etkilenir. Paralel direncin arttırılması ve seri direncin düşürülmesi doluluk oranını arttırır ve dolayısıyla pilin verimini arttırır. Şekil.3.19 ve 3.20 güneş pillerinde doluluk faktörüne ve dolayısıyla pil verimine seri direnç ve paralel direnç etkilerini göstermektedir.



Şekil 3.19 Güneş pili üzerine paralel direnç etkisi ($R_s=0$ durumunda)²⁰



Şekil 3.20 Güneş pili üzerine seri direnç etkisi $(R_p = \infty \text{ durumunda})^{20}$

3.5. DENEYSEL İŞLEMLER

3.5.1. Organometal Mn Kompleksinin Sentezlenmesi



Bu sentezde sadece analitik tip çözücü ve kimyasallar kullanılmıştır. Analitik kimyasal olarak MnCl₂.4H₂O kullanılmıştır. Reaksiyondan önce Maleik asit ve 2,6– diaminopiridin saflaştırılmıştır. Reaksiyonlar çift boyunlu yuvarlak altlı, soğutuculu ve damlatma hunisi olan, buz banyosundaki balonda (100 ml) gerçekleştirilmiştir. Tartılan MnCl₂.4H₂O (1,91 g, 9,7 mmol) 0°C metanolde (25 ml) manyetik karıştırıcı yardımı ile çözülmüştür. Metanolde (25 ml) çözülen 2,6–diaminopiridin karıştırılan MnCl₂.4H₂O çözeltisine damla damla eklendi. Ardından metanolde (25 ml) çözülen maleik asit çözeltisi eklendi. Reaksiyon karışımın 16-20 saat arasında sürekli karıştırılması ile elde edildi. Elde edilen ceviz yeşili renginde katı ürün filtrelendi, metanolde birkaç defa yıkandı ve kurutuldu. Bileşik benzen-metanol karışımında (1:1) tekrar kristallendirildi ve vakumda kurutuldu. Elde edilen bileşiğin erime noktası 176–177°C olarak ölçüldü.

3.5.2. MnHA Molekülünün Fiziksel ölçümleri

Moleküle ait UV-görünür bölge spektrumunu cam üzerinde, ince film oluşturularak Perkin Elmer λ -35 UV–Spektrofotometre ile kaydedildi. Bu ölçüm yardımı ile moleküle ait optik bant aralığı hesaplandı. Bu ölçümler ve sonuçları sonuç ve tartışma bölümünde ele alınacaktır. Molekülün kızıl ötesi (IR) spektrumu 4000-400 cm⁻¹ aralığında KBr pellet tekniği ile Mattson 1000 spektrometre kullanılarak belirlendi. ¹H NMR ölçümleri CDCl₃ içinde Bruker AC 400MHz Spektrometre kullanılarak ölçüldü. ¹³C NMR ölçümleri 200 MHz'de gerçekleştirildi. Ayrıca bileşiğin molekül ağırlığı, Agilent 1100 MSD spektrometre ile belirlendi.

Spektrum analizleri aşağıda belirtildiği gibidir.

Karakteristik IR bağları (cm⁻¹): 3443, 3404, 3330, 3208, 3096, 3050, 2858, 1683, 1661, 1579, 1498, 1456, 1359, 1319, 1186, 1073, 1022, 975, 867, 746 ve 560.

Elde edilen IR spektrumunda piridin halkasında herhangi bir değişim gözlemlenmemiştir.

¹H NMR spektrumu (DMSO'da) δ(ppm): 5.88 (d,6H,J=8 Hz), 6.09 (s,6H), 7.08 (bs,6H), 7.47 (t,3H,J=8 Hz)

¹³C NMR spektrumu (DMSO'da) δ(ppm): 95.49, 136.23, 145.13, 152.86,
168.10

Kütle spektrumu: Kompleksin kütle spektrumu m/z 701'de moleküler iyon piki göstermektedir $[C_{27}H_{21}N_9O_6MnCl_2.1/2H_2O]^+$.



Şekil 3.21. Sentezlenen Kompleksin önerilen yapısı

Molekülün IUPAC ismi 1,3,5,10,12,14,19,21,23–nona–aza–2,4:11,13:20,22tribenzo–sikloheptaeikosan–6,9,15,18,24,27,–hegzaon-cis–7,16,25–trien, molekül formülü ($C_{27}H_{21}N_9O_6MnCl_2$).(1/2H₂O) ve kısa adı Mn kompleksi veya Mn hegzaamit (MnHA) olarak belirlenmiştir. Molekülün önerilen yapısı Şekil 3.21'de gösterilmektedir.

3.5.3. Yarıiletkenlerin Temizlenmesi

Bu çalışmada University Wafers firmasından alınan, 1-10 Ω cm özdirence ve (100) yönelimine sahip 3 inçlik bir n-Si yarıiletken kullanmıştır. Yarıiletkeni yağlarından arındırmak için önce 3-kloroetilen'de 10 dakika kaynatılmış, ardından sırasıyla aseton ve metanolde ultrasonik olarak yıkanmıştır. Ardından 30 saniye seyreltik HF:H₂O (1:10) çözeltisine daldırılmıştır. Her basamak sonunda yarıiletken 18 MΩ dirençli deionize suda yıkanmıştır. Deionize sudan geçirilen yarıiletken azot (N₂) ortamında kurutulmuş ve vakum odasına yerleştirilmiştir.

3.5.4. Diyotların Oluşturulması

Önce diyotların oluşturulması için gerekli olan omik kontak işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu işlem için Vaksis firmasının ürettiği PVD-handy tek magnetronlu saçtırma sistemi kullanılmıştır. Kullanılan vakum sistemi Şekil 3.22'de gösterilmiştir. Vakum odasına yarıiletken konulduktan sonra önce vakum sistemi 10⁻⁶ Torr mertebesine düşürülmüştür. Daha sonra vakum sisteminden Argon gazı geçirilerek vakum seviyesi 5x10⁻³ Torr mertebesine getirilmiş ve DC güç uygulanarak 250 nm kalınlığında Au ince filmi oluşturulmuştur. Saçtırma işleminden sonra yarıiletken iki parçaya kesilmiş ve 450 °C'ye ayarlanmış fırın içerisine konulmuş ve azot ortamında 15 dakika tavlanmıştır. Tavlama işleminde kullanılan fırın sistemi Şekil 3.23'te gösterilmektedir. Böylece omik kontaklı n-Si'ler elde edilmiş oldu.

Omik kontakların oluşturulmasından sonra yarıiletken yaklaşık 1cmx1cm ebatlarında parçalara ayrıldı. Bu parçaların hepsi önce 30 saniye seyreltik HF:H₂O



Şekil 3.22. Au püskürtme işleminin gerçekleştirildiği vakum sistemi



Şekil 3.23. Tavlama işlemlerinin gerçekleştirildiği fırın

(1:10) çözeltisine daldırılmış, 18 M Ω dirençli deionize suda yıkanmış ve azot (N₂) ortamında kurutulmuştur. Daha önce hazırlanan 10⁻³ M MnHA çözeltisi kullanılarak yarıiletkenler üzerinde ince MnHA kompleks tabakası oluşturulmuştur. Çözücünün tamamen uçtuğundan emin olmak için, MnHA/n-Si/Au yapılar 70-80 °C civarındaki ısıtıcı üzerinde birkaç dakika bekletilmiştir.

Organik filmlerin oluşturulmasından sonra, yapılar üzerine doğrultucu kontaklar elde etmek için Ag, Al, Au, Cr, Cu, Ga, Pb ve Sn metallerinin ince filmleri oluşturulmuştur. Vakum odasına konulan MnHA/n-Si/Au yapı üzerine 10⁻⁶ Torr mertebesine düşüldükten sonra gölge maske yardımı ile elektron demeti buharlaştırma tekniği kullanılarak 250 nm kalınlığında Au kontaklar oluşturulmuştur. Bu işlemde kullanılan elektron demeti (e-beam) buharlaştırma sistemi Şekil 3.24'de



Şekil 3.24. Elektron demeti buharlaştırma sistemi

gösterilmektedir. Daha sonra Ag, Al, Cr, Cu, Ga, Pb ve Sn metalleri ile elde edilen kontaklar iki farklı termal buharlaştırma sisteminde 10⁻⁶ Torr mertebesine düşüldükten sonra gölge maske yardımı ile oluşturulmuştur. Elde edilen yapıların çizimi şekil 3.25'te gösterilmiştir.

3.5.5. Akım-Gerilim ve Kapasite-Gerilim Ölçümlerinin Alınması

Elde edilen metal/MnHA/n-Si yapıların elektriksel karakterizasyonunun gerçekleştirilmesi için önce bu yapılara ait akım-gerilim ölçümleri alınmıştır. Bu ölçümler Keithley 2400 sourcemetre kullanılarak, bilgisayar kontrollü olarak gerçekleştirilmiştir. Tüm yapılarda doğrultma özelliği görülmüştür ve elektriksel



Şekil 3.25. Ag, Al, Au, Cr, Cu, Ga, Pb ve Sn metalleri ile oluşturulan Metal/MnHA/n-Si diyotların gösterimi

parametreleri belirlenmiştir. Daha sonra diyotların kapasite-gerilim (C-V) ölçümleri HP 4294A (40 Hz-110 MHz) Impedans Analizör kullanılarak alınmış ve böylece hem diyotların 100 kHz ile 5 MHz frekans aralığında sinyalleri takip edip edemedikleri gözlemlenmiş, hem de 500 kHz C^{-2} -V grafikleri kullanılarak elde edilen özelliklerin elektriksel parametreleri karşılaştırılmıştır. Fotovoltaik karakterizasyonunda TÜBİTAK desteği ile satın alınan Oriel 9600 güneş simulatörü kullanılmıştır. Tüm yapıların 1000 W/m² ışık yoğunluklu ışık altında, AM1.5 global filtre kullanılarak I-V ölçümleri alınmıştır. Bu yapılar arasında en yüksek kısa devre akımı ve açık devre gerilimi değerlerine sahip Au/MnHA/n-Si yapısı önce aynı şekilde hazırlanan Au/n-Si MS diyotu ile karşılaştırılmış ve daha sonra fotoelektriksel karakterizasyonun tam anlamıyla yapılabilmesi için 0,33 cm² alanına sahip Au/MnHA/n-Si yapısı oluşturulmuştur ve fotovoltaik özellikleri incelenmiştir.

Kaynaklar

1. http://www.eecs.umich.edu/~singh/

 Ziel, A. V. Solid State Physical Electronics, 2nd Edn., Prentice Hall, New Jersey, 1968.

3. Rhoderick, E. H.; Williams, R. H., Metal-semiconductor contacts, Clarendon Press (Oxford), Oxford, **1988**.

4. Eun, J.; Cooper, J. A., High Temperature Ohmic Contact Technology to n-Type GaAs, Doktora Tezi, School of Electrical Eng. Purdue University, India, **1993**.

5.Güllü, Ö., H₂ Öntavlamalı Au/n-GaAs Diyotlarda Elektriksel Karakteristiklerin Schottky Metal Kalınlığı Ve Sıcaklığa Bağlı Değişiminin İncelenmesi, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, **2008**.

6. Cowley, A. M., and Sze, S. M., J. Appl. Phys., 1965, 96, 3212.

7. Cheung, K.; Cheung, N.W., Appl. Phys. Lett., 1986, 49, 85.

8. Powell, C.F.; Oxley, J.H.; Blocher Jun, J.M., Vapour Deposition Wiley, New York, **1966**.

 Çolakoğlu, T, The Effects of Post-Annealing Process on the Physical Properties of Silver- Indium-Selenium Ternary Semiconductor Thin Films Deposited By Electron Beam Technique, Doktora Tezi, ODTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2009
 Mattox, D.M., The Foundations of vacuum coating technology, William Andrew Publishing, 2003.

11. Wehner, G.K., Advances in Electronics and Electron Phys., 1955, 7, 239

12. Archibald, P.; Parent, E., Solid State Technology, 1976, 19, 32-40

13 Pankove, J., **1975**. Optical Process in Semiconductors. Dover Publications, Inc. New York.

14. Meyer, R. J. Introduction to Classical and Modern Optics. Prentice-Hall, 1972.

Eren, O. Alüminyum Katkılı ZnO İnce Filmlerinin Bazı Fiziksel Özellikleri,
 Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2006
 Mott, N.F.; Davıs E.A. Electonic Processes in Non Crystalline Materials,
 Clarendon Pres, London, 1971.

17. Gaffar, M.A.; El-Fadl, A.A.; Anooz, S.B.; **2003**, Electron irradiation-induced effects on optical spectra of (NH₄)₂ZnCl₄:x Sr⁺² single crystals, Crystal Resorce Technology.

Green, Daniel W. E. Magnitude Corrections for Atmospheric Extinction.
 International Comet Quarterly, 1992.

19. W. Shockley, Electrons and Holes in Semiconductors, D. Van Nostrand, Princeton, New Jersey, **1950**.

20. Gray J.L. Handbook of Photovoltaic Science and Engineering, Luque A.; Hegedus, S. John Wiley & Sons, Ltd, **2003**.
4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1.Giriş

Bu bölümde yeni sentezlenmiş organometal Mn kompleksinin bant aralığının absorbans spektrumu yardımı ile hesaplanması, Ag, Al, Au, Cr, Cu, Ga, Pb ve Sn metalleri ile oluşturulan metal/Mn kompleksi/n-Si diyotların elektriksel ve fotoelektriksel karakterizasyonu incelenecektir.

4.2. Organometal Mn kompleksinin optik özelliklerinin belirlenmesi

MnHA bileşiğinin optik özelliklerinin tayin edilebilmesi için önce etanol ile yıkanıp, kurutulmuş cam üzerine, metanolde çözülmüş MnHA bileşiğinin ince filmi oluşturulmuştur. Daha sonra bu ince filmin görünür bölge absorbansı Perkin Elmer Lambda 25 UV/VIS fotospektrometresi kullanılarak incelenmiştir. Şekil 4.1a'da Mn kompleksinin absorbans spektrumu görülmektedir. MnHA bileşiğinin optik bant aralığı¹ (E_g)

$$\alpha h v = B(h v - E_g)^m \tag{4.1}$$

denklemi ile çözülebilir. Burada α soğurma katsayısı, *B* sabit sayı, *h* Plank sabiti ve m doğrudan bant aralığı için ½ 'dir. Şekil 4.1a verileri ve denklem 4.1 kullanılarak yapılan hesaplamalar sonunda elde edilen $(\alpha hv)^2 - hv$ grafiği Şekil 4.1b'de görülmektedir. MnHA molekülünün doğrudan E_g bant aralığı $(\alpha hv)^2 - hv$ grafiğinin lineer kısmının foton enerjisi eksenini kestiği noktadan 2,68 eV olarak hesaplanmıştır. 2,68 eV bant aralığı ile MnHA molekülünün bir yarıiletken olduğu ve elektriksel ve optik devre elemanı üretiminde kullanılabileceğine karar verilmiştir.





Şekil 4.1b MnHA bileşiğinin $(ahv)^2$ -hv grafiği

4.3. Akım-Gerilim Ölçümleri

Yapılan akım-gerilim (I-V) ölçümleri hazırlanan yapıların doğrultucu özelliğe sahip olduklarını göstermektedir. Belirli bir V potansiyel altında tutulan bir diyottan geçen akım²,

$$I = I_0 \exp\left(\frac{q(V - IR_s)}{nkT}\right)$$

$$4.2$$

denklemi ile ifade edilmektedir. Burada q elektronik yük, V uygulanan gerilim, R_s seri direnç, n boyutsuz idealite faktörü, k Boltzmann sabiti, T mutlak sıcaklık ve I_0 doyma akım değeridir ve

$$I_0 = AA^*T^2 \exp\left(-\frac{q\phi_b}{kT}\right)$$

$$4.3$$

ile ifade edilir. Burada *A* diyot alanı, A^* n-Si için değeri 110 Acm⁻²K⁻² olan Richardson sabitidir³ ve ϕ_b ise engel yüksekliğidir.

Bir diyotun idealite faktörü değeri In*I-V* grafiğinin lineer bölgesinin eğiminden

$$n = \frac{q}{kT} \frac{dV}{d\ln(I)}$$
 4.4

yardımı ile hesaplanır. Ölçümler sonucunda oda sıcaklığında elde edilen ln*I-V* grafikleri Şekil 4.2'de gösterilmiş ve denklem 4.4 kullanılarak diyotların hesaplanan idealite faktörleri Tablo 4.1'de verilmiştir. Tablodan da görüldüğü gibi tüm diyotların idealite faktörleri 1'den büyüktür. İdeal bir diyotun idealite faktörü 1'dir ve idealite faktörünün 1'den büyük olması, diyotların idealikten saptığını gösterir⁴. Daha önce yapılan çalışmalarda bu sonuçlara benzer sonuçlar elde edilmiştir. Çakar ve ark.⁵ pironin B bileşiğine kontak olarak Au, Cu, Al ve Sn metallerini kullanarak metal/pironin B/p-Si diyotları elde etmişlerdir. *I-V* ölçümleri sonucunda



Şekil 4.2a Ag/ MnHA/n-Si diyotuna ait I-V grafiği



Şekil 4.2b. Al/ MnHA/n-Si diyotuna ait I-V grafiği



Şekil 4.2c. Au/ MnHA/n-Si diyotuna ait I-V grafiği



Şekil 4.2d. Cr/ MnHA/n-Si diyotuna aitI-Vgrafiği



Şekil 4.2e. Cu/MnHA/n-Si diyotuna ait I-V grafiği



Şekil 4.2f. Ga/MnHA/n-Si diyotuna ait I-V grafiği



Şekil 4.2g. Pb/MnHA/n-Si diyotuna ait I-V grafiği



Şekil 4.2h. Sn/MnHA/n-Si diyotuna ait I-V grafiği

Cu/pironin-B/p-Si, Au/pironin-B/p-Si, Al/pironin-B/p-Si ve Sn/pironin-B/p-Si diyotlarının idealite faktörleri sırasıyla 1,37, 2,01, 2,10 ve 1,13 olarak hesaplanmıştır. Üretilen diyotlardaki bu ideallikten sapmalar genelde kullanılan aratabakanın varlığına, arayüzey durumlarına ve seri direncin etkisine bağlanır⁶. Bazı araştırmacılar⁷ ideallikten sapmaya neden olarak organik aratabaka ile ikinci bir mekanizmanın arayüzeyde oluşmasını gösterirken, bazı yazarlar⁸ tükenim bölgesinde elektron ve deşiklerin tekrar birleşmesi veya uygulanan gerilim ile difüzyon akımının artmasına bağlamışlardır.

Diyotlara ait engel yükseklikleri $\ln I - V$ grafiklerinin I eksenin kestiği noktadaki doyma akı değeri olan I_0 değeri kullanılarak

$$\phi_b = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{AA^*T^2}{I_0} \right)$$

$$4.5$$

formülü ile hesaplanabilir. Yapılan hesaplamalar sonucunda elde edilen diyotların engel yükseklikleri Tablo 1'de verilmiştir. Au/n-Si diyotuna ait engel yüksekliği Sağlam ve ark.⁹ tarafından 0,83 eV olarak hesaplanmıştır. Al/n-Si diyotunun engel yüksekliği 0,50 eV olarak verilmiştir². Sn/n-Si diyotunun engel yüksekliği Akkılıç ve ark.¹⁰ tarafından 20 farklı diyot üzerinde yapılan çalışmadan sonra 0,64 eV olarak hesaplanmıştır. Pb/n-Si diyotunun en yüksek engel yüksekliği 0,79 eV olarak verilmiştir³. Acar ve ark.¹¹ Ag/p-Si diyotunun engel yüksekliğini 0,62 eV olarak hesaplamışlardır. Bilindiği gibi n ve p tipi yarıiletkenler üzerine aynı metalle oluşturulan diyotların engel yükseklikleri toplamı yarıiletkenin bant aralığını vermektedir. Bu durumda Ag/n-Si MS diyotunun engel yüksekliği n0,50 eV olarak hesaplamışlardır. Ohmi ve Koji¹³ Cu/n-Si diyotunun engel yüksekliği değerini 0,85 eV olarak

olarak belirlemişlerdir. Bu sonuçlar dikkate alındığında aratabakasız metal/n-Si MS kontakları ile karşılaştırıldığında MnHA kompleksi ile elde edilen aratabakalı yapıların engel yüksekliklerinin Au, Pb ve Cr için azalırken, Al, Sn, Ag ve Cu için arttığı gözlemlenmiştir.

Çakar ve ark.⁵ Cu/pironin-B/p-Si, Au/pironin-B/p-Si, Al/pironin-B/p-Si ve Sn/pironin-B/p-Si diyotlarının engel yüksekliklerini sırasıyla 0,51, 0,674, 0,75 ve 0,9 eV olarak hesaplamışlardır.

Vearey-Roberts ve Evans¹⁴ yaptıkları bir çalışmada Ag/S:GaAs MS diyotların engel yüksekliğinin SnPc arayüzeyi ile 0,6 eV'den 0,34 eV'a düştüğü rapor etmişlerdir. Vearey-Roberts ve Evans organik aratabaka ile MS diyotlarda gözlemlenen bu 0,26 eV'lik modifikasyonunun S ile pasife edilmiş n-GaAs yüzeyde fotoelektron spektroskopisi ile ölçülen bant bükülmesine çok yakın bir değerde (0,22 eV) olduğunu rapor etmişlerdir..

Kampen ve ark¹⁵ Ag/n-GaAs yapılarda H ile pasife edilmiş n-GaAs yüzeylerde organik madde kalınlığının bir fonksiyonu olarak engel yüksekliğinin azaldığı ve sülfür ile pasife edilmiş yüzeylerde engel yüksekliğinin önce attığı ve daha sonra azaldığı rapor edilmiştir.

Güllü¹⁶ DNA ara tabakalı ve aratabakasız Al/*n*-InP kontaklar oluşturmuş, DNA aratabakasının kalınlığına bağlı olarak engel yüksekliğinin arttığını ve 100 nm kalınlığındaki DNA aratabakasının engel yüksekliğini aratabakasız yapıya göre yaklaşık iki katına çıkardığını göstermiştir. Bir çok araştırmacı tarafından farklı metal ve organik maddelerle yapılan çalışmalarda benzer sonuçlar bulunmuştur. Tüm bu çalışmalar ve ara yüzeylerin sarp ve tepkisiz gibi görünse de gerçekte organik ara tabakaların MS yapılarda çok önemli modifikasyonlara sebep olduğunu

Divot	ท	L	φ _u (eV)
Diyot	п	10	$\varphi_{\mathcal{D}}(\mathbf{c},\mathbf{r})$
Ag/MnHA/n-Si	1,24	8,68 x10 ⁻⁸	0,73
Al/MnHA/n-Si	1,95	1,04 x10 ⁻⁸	0,78
Au/MnHA/n-Si	1,43	3,32 x10 ⁻⁸	0,76
Cr/MnHA/n-Si	1,15	1,83 x10 ⁻⁸	0,77
Cu/MnHA/n-Si	1,09	4,57 x10 ⁻⁶	0,63
Ga/MnHA/n-Si	1.38	6,78 x10 ⁻⁹	0.85
Pb/MnHA/n-Si	1,34	$4,42 \times 10^{-6}$	0,64
Sn/MnHA/n-Si	1,99	9,18 x10 ⁻⁹	0,79

Tablo 4.1. Oluşturulan tüm metal/MnHA/n-Si diyotlarının $\ln I - V$ grafiklerinden elde edilen elektriksel parametreleri

göstermiştir¹⁷. Engel yükseklikleri arasındaki farklılıklar üretim koşullarının farklı olmasına, oluşturulan ara yüzeylerin kalınlıklarının farklı olmasına ve ara yüzeyin homojen olmamasına atfedilebilir¹⁷⁻¹⁹.

Şekil 4.2'de görüldüğü gibi, $\ln I - V$ eğrileri yüksek gerilimlerde lineerlikten sapmaktadır. Bu sapmalar diyotlardaki mevcut seri direnç etkisini göstermektedir. Diyotlara ait seri direnç değerleri Cheung²⁰ tarafından geliştirilen metot ile hesaplanabilir. Cheung bağıntıları

$$\frac{\mathrm{dV}}{\mathrm{d}(\mathrm{ln}I)} = IR_s + n\left(\frac{kT}{q}\right) \tag{4.6}$$

$$H(I) = V - \left(\frac{nkT}{q}\right) \ln\left(\frac{I}{AA^*T^2}\right)$$

$$4.7$$

$$H(I) = IR_s + n\phi_b \tag{4.8}$$

şeklinde verilir. d*V*/d*ln1–1* ve *H*(*I*)–*I* eğrileri seri direnç bölgelerinde lineer doğrular vermelidir. Tüm diyotlara ait d*V*/d*ln1–1* ve *H*(*I*)–*I* eğrileri Şekil 4.3'de gösterilmiştir. Grafiklerde görüldüğü gibi tüm diyotlar seri direnç bölgelerinde lineer bölgeye sahipler. d*V*/d(ln*I*)–*I* grafiklerinin eğimlerinden R_s ve y eksenini kestiği yerden n(kT/q) değerleri hesaplanır. Benzer şekilde H(I)–*I* eğrilerinin eğimlerinden R_s ve y eksenini kestiği yerden ϕ_b değerleri bulunur. Her iki grafikten elde edilen R_s değerleri yöntemin doğruluğunu kontrol amaçlı kullanılır. Bu yöntemlerle elde edilen tüm sonuçlar Tablo 4.2'de gösterilmiştir. Tablodan da görüleceği gibi Au, Pb ve Cu ile elde edilen diyotların seri dirençleri diğer diyotlara göre daha küçüktür.

Okur ve ark.¹⁹ n-Si yüzeyine oluşturdukları 50 ve 200 nm kalınlıklarındaki DNA tabakaları ile Au/DNA/n-Si yapıları oluşturmuşlar ve bu yapıların seri dirençlerini dV/dlnI-I grafiklerinden sırasıyla 13,23 ve 41,84 Ω ve H(I)-Igrafiklerinden sırasıyla 11,19 ve 42,51 Ω olarak hesaplamışlardır. Bu çalışma organik aratabaka kalınlığının diyotların seri dirençleri üzerine etkisinin olduğunu göstermektedir. Ayrıca, Farag ve ark.²¹ okzanin (OXZ) bileşiği ile oluşturdukları Au/OXS/n-Si heteroekleminin 300 C'deki seri direnç değerini 27,7 Ω olarak belirlemişlerdir. Ocak ve ark⁴ metilen mavisi (MB) ile oluşturdukları Sn/MB/n-Si diyotunun seri direnç değerlerini dV/dlnI-I ve H(I)-I grafiklerinden sırasıyla 990 ve 732 Ω olarak hesaplamışlardır. Kılıçoğlu ve ark²² ise yeni sentezlenmiş bir tetraamid bileşiği ile oluşturdukları Al/tetraamid-I/p-Si diyotunun seri direnç değerlerini yine Cheung fonksiyonları ile 59,5 ve 58,8 Ω olarak belirlemişlerdir.



Şekil 4.3a Ag/ MnHA/ n-Si diyotuna ait H(I)–I ve dV/d(lnI)–I eğrileri



Şekil 4.3b Al/ MnHA/ n-Si diyotuna ait H(I)–I ve d $V/d(\ln I)$ –I eğrileri



Şekil 4.3c Au/ MnHA/ n-Si diyotuna ait H(I)–I ve d $V/d(\ln I)$ –I eğrileri



Şekil 4.3d Cr/ MnHA/ n-Si diyotuna ait H(I)–I ve d $V/d(\ln I)$ –I eğrileri



Şekil 4.3e Cu/ MnHA/ n-Si diyotuna ait H(I)–I ve d $V/d(\ln I)$ –I eğrileri



Şekil 4.3f Ga/ MnHA/ n-Si diyotuna ait H(I)–I ve d $V/d(\ln I)$ –I eğrileri



Şekil 4.3g Pb/ MnHA/ n-Si diyotuna ait H(I)–I ve d $V/d(\ln I)$ –I eğrileri



Şekil 4.3h Sn/ MnHA/ n-Si diyotuna ait H(I)–I ve d $V/d(\ln I)$ –I eğrileri

	d <i>V/</i> d(ln <i>I</i>)- <i>I</i>		H(I)-I	
Diyot	п	$R_{S}(\Omega)$	$\phi_b (\mathrm{eV})$	$R_{S}\left(\Omega ight)$
Ag/MnHA/n-Si	1,55	109	0,69	107
Al/MnHA/n-Si	2,36	281	0,80	390
Au/MnHA/n-Si	1,73	43	0,81	46
Cr/MnHA/n-Si	1,22	92	0,79	94
Cu/MnHA/n-Si	1,12	53	0,78	48
Ga/MnHA/n-Si	1,96	369	0,92	364
Pb/MnHA/n-Si	1,55	56	0,78	53
Sn/MnHA/n-Si	2,11	385	0,75	544

 Tablo 4.2 Oluşturulan tüm metal/MnHA/n-Si diyotlarının Cheung fonksiyonları kullanılarak hesaplanan elektriksel parametreleri

Seri dirençler arasındaki farklılıklar, organik ara tabakanın kalınlığı, diyotlar oluşturulurken ara yüzeyde istenmediği halde oluşmuş olduğu düşünülen oksit tabakaların etkisi, ara yüzey durumlarının etkisine ve yüzeylerin homojen olmamasına atfedilebilir. Her bir diyot için dV/dlnI-I ve H(I)-I eğrilerinden elde edilen seri direnç değerlerinin uyumlu olması ise yöntemlerden elde edilen sonuçların tutarlılığını göstermektedir. Ayrıca Cheung fonksiyonları ile elde edilen tüm idealite faktörleri, lnI-V grafiklerinin eğimlerinden elde edilen idealite faktörlerinden daha büyüktür. Bu durum seri direncin varlığına, arayüzey durumlarının etkisine ve arayüzey tabaka boyunca gerilim düşmesine atfedilebilir²³.

Norde²⁴ engel yüksekliği ve seri direncin hesaplanmasında yeni bir metot önermiştir. Modifiye edilmiş Norde fonksiyonu

$$F(V) = \frac{V}{\gamma} - \frac{kT}{q} \left(\frac{I(V)}{AA^*T^2} \right)$$

$$4.9$$

şeklinde yazılmaktadır²⁵. Burada γ ifadesi *n* değerinden büyük olan ilk tam sayıdır ve *I(V)* ifadesi *I-V* eğiminden elde edilen akım değeridir. Bu çalışmada elde edilen tüm diyotların idealite faktörleri 1-2 aralığında olduğundan dolayı γ değeri 2 olarak alındı. Bu metotta engel yüksekliği

$$\phi_b = F(V_0) + \frac{V_0}{\gamma} - \frac{kT}{q}$$

$$4.10$$

olarak verilir. Burada $F(V_0)$ ifadesi F-V grafiğinin minimum F(V) değeridir V_0 ise bu değere karşılık gelen gerilim değeridir. Şekil 4.4 tüm yapılara F(V)-V grafiklerini vermektedir. Norde metodunda seri direnç değerleri

$$R_s = \frac{kT(\gamma - n)}{qI} \tag{4.11}$$

formulü ile bulunur. Burada *I* değeri V_0 değerine karşılık gelen akım değeridir. Tablo 4.3'de tüm diyotların Norde fonksiyonları tarafından elde edilen engel yüksekliği ve seri direnç sonuçlarını da göstermektedir. Tablodan da görüldüğü gibi engel yüksekliği değerleri hem ln*I-V* grafiklerinden hem de Cheung fonksiyonları ile elde edilen sonuçlarla uyum arz etmektedir. Fakat Norde fonksiyonları ile elde edilen seri direnç değerleri Cheung fonksiyonları ile elde edilen seri direnç değerlerinden oldukça fazladır. Bu durum Norde fonksiyonlarının tüm doğru beslem değerleri üzerinde hesaplanırken, Cheung fonksiyonlarında sadece seri direnç bölgesinin hesaba katılmasına atfedilebilir²⁶.



Şekil 4.4a Ag/MnHA/n-Si diyotuna ait F-V grafiği



Şekil 4.4b Al/MnHA/n-Si diyotuna ait F-V grafiği



Şekil 4.4c Au/MnHA/n-Si diyotuna ait F-V grafiği



Şekil 4.4
d Cr/MnHA/n-Si diyotuna aitF-Vgrafiği



Şekil 4.4e Cu/MnHA/n-Si diyotuna ait F-V grafiği



Şekil 4.4
f Ga/MnHA/n-Si diyotuna aitF-Vgrafiği



Şekil 4.4g Pb/MnHA/n-Si diyotuna ait F-V grafiği



Şekil 4.4
h Sn/MnHA/n-Si diyotuna aitF-Vgrafiği

Diyot	F _{min}	V_0	R_s	ϕ_b
Ag/MnHA/n-Si	0,674	0,247	201	0,77
Al/MnHA/n-Si	0,786	0,106	1500	0,81
Au/MnHA/n-Si	0,701	0,371	56	0,87
Cr/MnHA/n-Si	0,700	0,387	111	0,81
Cu/MnHA/n-Si	0,588	0,146	60	0,64
Ga/MnHA/n-Si	0,760	0,226	6630	0,95
Pb/MnHA/n-Si	0,607	0,166	74	0,66
Sn/MnHA/n-Si	0,772	0,294	1160	0,89

 Tablo 4.3 Metal/MnHA/n-Si diyotlarının Norde fonksiyonları ile hesaplanan değerleri

4.4. Kapasite-Gerilim Ölçümleri

Kapasite-gerilim (*C-V*) karakteristiği Schottky diyotların en önemli özelliklerinden biridir. Schottky diyotların *C-V* karakteristiği ara yüzey durumlarına karşı çok hassastır ve arayüzey durumlarının devre elamanlarının elektriksel özellikleri üzerine etkisi söz konusudur. Şekil 4.5 tüm diyotlara ait 100, 200, 500 kHz, 1, 2 ve 5 MHz frekanslarda -2 ile 2 volt arasında *C-V* grafiklerini göstermektedir. Grafiklerden de çok net bir şekilde anlaşılacağı gibi tüm diyotlarda düşük frekanslarda kapasite değerleri frekans artarken artmaktadır. Bu durum düşük frekanslarda AC sinyalinin elektronlar tarafından takip edilebildiğini göstermektedir. Yeterince yüksek frekansta alınan kapasite-gerilim ölçümleri ara yüzeydeki yüklerin AC sinyallerini takip edemediğini göstermektedir.

Diyotların karakteristik parametreleri ayrıca ters besleme $C^{-2}-V$ eğrilerinden de hesaplanabilir. Artan ters besleme gerilimi ile yarıiletkenin iletkenlik bandındaki elektronlar geriye doğru çekilir ve tükenim bölgesinin genişliği w+ Δ w kadar artar. Tükenim bölgesindeki yükte meydana gelen değişim, kapasitede bir değişime neden olur.

Ara yüzey bölge kapasitesi metal/n–Si diyotlar için²

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2(V_d + V)}{q\varepsilon_s A^2 N_d} \tag{4.12}$$

olarak verilir. Burada *A* diyotun etkin alanı, ε_s yarıiletkenin dielektrik sabiti, V_d ise $C^{-2}-V$ eğrisinin *V* eksenin kestiği yerden hesaplanan sıfır beslem difüzyon potansiyelidir. Tüm yapılara ait C^2-V eğrileri Şekil 4.6'da gösterilmektedir. Diyota ait engel yüksekliği denklem 4.13 ile hesaplanabilir².



Şekil 4.5.a Ag/MnHA/n-Si diyotunun farklı frekanslardaki C-V eğrileri



Şekil 4.5.b Al /MnHA/n-Si diyotunun farklı frekanslardaki C-V eğrileri



Şekil 4.5.c Au/MnHA/n-Si diyotunun farklı frekanslardaki C-V eğrileri



Şekil 4.5.d Cr/MnHA/n-Si diyotunun farklı frekanslardaki C-V eğrileri



Şekil 4.5.e Cu/MnHA/n-Si diyotunun farklı frekanslardaki C-V eğrileri



Şekil 4.5.f Ga/MnHA/n-Si diyotunun farklı frekanslardaki C-V eğrileri



Şekil 4.5.g Pb/MnHA/n-Si diyotunun farklı frekanslardaki C-V eğrileri



Şekil 4.5.h Sn/MnHA/n-Si diyotunun farklı frekanslardaki C-V eğrileri

$$\phi_b(C-V) = V_d + E_f \tag{4.13}$$

Burada E_f değeri n tipi yarıiletkenin nötral bölgesindeki iletim bandının en düşük değeri ile Fermi seviyesi arasındaki potansiyel farktır. Tablo 4.4'de hem *I-V* hem de C-V ölçümlerinden hesaplanan engel yüksekliklerini göstermektedir. Tablodan da görüldüğü gibi her 8 diyot için de C^2-V eğrisinden hesaplanan engel yüksekliği değeri, *I-V* eğrilerinden elde edilen değerlerden daha büyüktür. MS veya metalyalıtkan-yarıiletken (MIS) için homojen olmayan engel yüksekliği modeline göre *I-V* ölçümlerinden elde edilen engel yüksekliği genellikle *C-V* ölçümlerinden elde edilen değerden daha küçüktür. *I-V* ve *C-V* ölçümlerinde kullanılan yöntemlerin farklılığından dolayı aynı sonuçlar elde edilemez. Kapasite *C* tükenim bölgesindeki potansiyel dalgalanmaya karşı hassas değildir ve ölçülen engel yüksekliği engel yüksekliği dağılımının ortalama değeridir. Fakat ara yüzeyden geçen akım engel yüksekliğine üstel olarak bağlıdır ve ara yüzey dağılımına karşı hassastır²⁷. Şekil 4.7 MS yapılarda *I-V* ve *C-V* ölçümleri için potansiyel dalgalanmayı göstermektedir.



Şekil 4.6a Ag/ MnHA /n-Si diyoduna ait 500 kHz $C^{\text{-2}}\text{-}V$ grafiği



Şekil 4.6
b Al / MnHA /n-Si diyoduna ait 500 kHz $C^2\text{-}V$ grafiği



Şekil 4.6
c Au /MnHA/ n-Si diyoduna ait 500 kHz $C^{-2}\text{-}V$ grafiği



Şekil 4.6
d Cr / MnHA/ n-Si diyoduna ait 500 kHz $C^2\text{-}V$ grafiği



Şekil 4.6
e ${\rm Cu}$ / MnHA/ n-Si diyoduna ait 500 kHz
 C^2 -V grafiği



Şekil 4.6
f Ga / MnHA/ n-Si diyoduna ait 500 kHz $C^2\text{-}V$ grafiği



Şekil 4.6
g Pb / MnHA/ n-Si diyoduna ait 500 kHz $C^{\text{-2}}\text{-}V$ grafiği



Şekil 4.6.
h $\mathrm{Sn}\,/\,\mathrm{MnHA}/\,\mathrm{n}\text{-Si}$ diyoduna ait 500 kHz
 $C^2\text{-}V$ grafiği

Diyot	$\phi_b (I-V)$ (eV)	$\phi_b (C-V)$ (eV)
Ag/MnHA/n-Si	0,73	0,97
Al/MnHA/n-Si	0,78	0,81
Au/MnHA/n-Si	0,76	0,91
Cr/MnHA/n-Si	0,77	0,79
Cu/MnHA/n-Si	0,63	0,72
Ga/MnHA/n-Si	0.85	0,92
Pb/MnHA/n-Si	0,64	0,69
Sn/MnHA/n-Si	0,79	0,86

Tablo 4.4. $\ln I - V$ ve $C^2 - V$ grafiklerinden hesaplanan engel yükseklikleri



Şekil 4.7 MS yapılarda I-V ve C-V ölçümleri için potansiyel dalgalanma¹⁸

4.5. Fotoelektriksel Özelliklerin İncelenmesi

Ag, Al, Au, Cr, Cu, Ga, Pb ve Sn ile olusturulan metal/MnHA/n-Si diyotlarının fotoelektriksel karakterizasyonunun gerçekleştirilebilmesi için yapıların tamamının *I-V* ölçümleri AM1.5 global filtreye sahip güneş simulatörü altında 1000 W/m² siddetindeki ışık kullanılarak gerçekleştirildi. Şekil 4.8 bu ölçümlere ait grafikleri göstermektedir. Şekillerden de çok net bir şekilde görüleceği gibi tüm yapılar ışığa karşı tepki vermektedir. Fakat diyotların ışığa olan hassasiyetleri diyottan diyota farklılık göstermektedir. Tüm diyotların ışığa karşı duyarlılıklarının gözlemlenebilmesi için -0,5 V'da 1000 W/m² ışık altındaki ve karanlıktaki akım değerleri oranı hesaplanmış ve Tablo 4.5'de verilmiştir. Tabloda da görüldüğü gibi Ga, Pb ve Cu ile oluşturulan diyotların ışığa karşı duyarlılıkları çok az iken. Ag ile oluşturulan diyotu 170 kat duyarlılık göstermekte, Al ve Sn diyotları yaklaşık 10³ kat duyarlılık göstermekte ve bu oran Cr ve Au için sırasıyla yaklaşık $4x10^3$ ve $7x10^3$ civarında olmaktadır. Bu sonuç bize özellikle Au, Cr, Ag, Al ve Sn ile elde edilen diyotlar olmak üzere tüm diyotların ışık sensörü uygulamalarında rahatlıkla kullanılabileceğini göstermektedir. Ayrıca Ga ve Sn ile oluşturulan diyotlar ışık altında herhangi bir açık devre potansiyeli oluşturmadığı için güneş pili özelliği göstermemektedir. 1000 W/m² ışık altında Ag, Al, Au, Cr, Cu ve Pb ile oluşturulan diyotları sırasıyla 119, 180, 290, 266, 25 ve 55 mV açık devre potansiyeli oluşturmaktadırlar. AM1.5 filtre ile filtrelenmiş 1000 W/m² ışık altında tüm diyotların Voc ve Isc değerleri Tablo 4.6'da verilmiştir. Yapılan ölçümler sonunda tablodan da görülebileceği gibi en iyi fotovoltaik özelliklere sahip olan diyotun Au/MnHA/n-Si diyotu olduğu belirlendi. Au/n-Si metal/yarıiletken kontağın fotovoltaik özelliklerinin organometal Mn kompleksi ile nasıl değiştiğini görebilmek



Şekil 4.8a Ag / MnHA /n-Si yapının simülatör altında ve karanlıkta ln*I-V* grafikleri



Şekil 4.8b Al/MnHA/n-Si yapının simülatör altında ve karanlıkta ln*I-V* grafikleri



Şekil 4.8c. Au/ MnHA/n-Si yapının simülatör altında ve karanlıkta ln*I-V* grafikleri



Şekil 4.8d Cr/MnHA/n-Si yapının simülatör altında ve karanlıkta ln*I-V* grafikleri


Şekil 4.8e Cu /MnHA/n-Si yapının simülatör altında ve karanlıkta ln*I-V* grafikleri



Şekil 4.8f Ga/MnHA/n-Si yapının simülatör altında ve karanlıkta ln*I-V* grafikleri



Şekil 4.8g Pb/MnHA/n-Si yapının simülatör altında ve karanlıkta ln*I-V* grafikleri



Şekil 4.8h Sn /MnHA/n-Si yapının simülatör altında ve karanlıkta ln*I-V* grafikleri

Diyot	Duyarlılık
Ag/MnHA/n-Si	170
Al/MnHA/n-Si	947
Au/MnHA/n-Si	6908
Cr/MnHA/n-Si	3731
Cu/MnHA/n-Si	8,90
Ga/MnHA/n-Si	7,67
Pb/MnHA/n-Si	23,20
Sn/MnHA/n-Si	957

 Tablo 4.5. Simulatör altında diyotların -0,5 V için ışığa karşı duyarlılıkları

Diyot	$V_{oc} (\mathrm{mV})$	$I_{sc}\left(\mathbf{A}\right)$
Ag/MnHA/n-Si	119	1,79 x10 ⁻⁵
Al/MnHA/n-Si	180	9,54 x10 ⁻⁵
Au/MnHA/n-Si	290	4,00x10 ⁻⁴
Cr/MnHA/n-Si	266	1,39 x10 ⁻⁴
Cu/MnHA/n-Si	25	2,73 x10 ⁻⁵
Ga/MnHA/n-Si	-	-
Pb/MnHA/n-Si	55	3,89 x10 ⁻⁶
Sn/MnHA/n-Si	-	-

Tablo 4.6. Simulatör altında diyotların V_{oc} ve I_{sc} değerleri



Şekil 4.9 Au/n-Si ile Au/MnHA/n-Si diyotlarının simulatör altındaki I-V grafikleri

için aynı boyutlarda (1,5 mm çapında) Au/n-Si diyotları yine elektron demeti buharlaştırma yöntemi ile oluşturuldu. Şekil 4.9 organometal Mn kompleksi aratabakalı ve aratabakasız Au/n-Si diyotların 1000 W/m² ışık altındaki akım-gerilim grafiklerini göstermektedir. Şekilde de görüldüğü gibi Mn kompleks aratabakalı Au/n-Si diyotunun fotovoltaik özellikleri, aratabakasız olana göre çok daha iyidir. Hem Au/MnHA/n-Si diyotunun hem açık devre potansiyeli hem de kısa devre akımı klasik Au/n-Si diyotundan daha yüksektir. Bu durum MS yapıda oluşturulan organik tabaka ile ara yüzeyde taşıyıcı oluşturma (generation) oranının arttığına ve/veya taşıyıcı oluşturma hızının tekrar birleşme (recombination) hızından daha büyük hale geldiğine atfedilebilir.

Oluşturulan diyotun alanı (0,0176 cm²) çok küçük olduğundan gerçek sonuçları görebilmek için 0,33 cm² boyutlarında yeni bir diyot yapılarak incelenmiştir. Bu yeni diyotun AM1.5 global filtreye sahip güneş simulatörü altında 33, 50, 67, 83 ve 100 mW/cm² ışıklar kullanılarak gerçekleştirildi. Bu yapının *I-V* ölçümleri Şekil 4.10a'da gösterilmektedir. Şekil 4.10b'de ise bu veriler kullanılarak 33, 50, 67, 83 ve 100 mW/cm² ışıklar altında diyotun verdiği güçün gerilime olan bağlılığını gösterilmiştir. Güneş pilinin fotovoltaik özelliklerinin belirlenmesi için güneş pilinin verimi

$$\eta = \frac{P_{\text{max}}}{SxP_{in}} \tag{4.14}$$

formülü ile hesaplanmıştır. Bu formülde P_{max} değeri olarak diyottan alınan maksimum güç, *S* pilin etkin alanı ve P_{in} ise yüze düşürülen ışığın (simulatörün) gücü olarak alınmıştır. Ayrıca güneş pillerinin karakterizasyonunda kullanılan diğer bir parametre doluluk oranı

$$FF = \frac{P_{\text{max}}}{V_{OC} x I_{SC}} = \frac{\eta x P_{in}}{V_{OC} x I_{SC}}$$
(4.15)

formülü ile hesaplanmıştır. Tablo 4.7 bu diyotun 33, 50, 67, 83 ve 100 mW/cm² ışıklar altındaki P_{max} , V_{oc} , J_{sc} , verim ve doluluk oranı değerlerinin göstermektedir. Tabloda görüldüğü gibi güneş Au/MnHA/n-Si güneş pilinin verimi ışık yoğunluğuna bağlı olarak % 0,525 ile 0,872 oranında değişmektedir.

Zhao ve ark.²⁸ 0,1 μ m kalınlığındaki p-PMeT tabakasının n-Si üzerine oluşturulması ile elde ettikleri p-PMeT/n-Si diyotundan 30 mW/cm² ışık altında 2.0 mA/cm² kısa devre akım yoğunluğu, 260 mV açık devre potansiyeli, 0,24 doluluk oranı ve %0,42 verim elde etmişlerdir. Chen ve ark.²⁹ ZnPc bleşiğini I₂ ile katkılayarak, ITO/p-ZnPc/n-Si güneş pili oluşturmuşlar ve bu pilden 100 mW/cm²



Şekil 4.10a Au/MnHA/n-Si güneş pilinin 33-100 mW/m² ışık altındaki *I-V* grafikleri



Şekil 4.10b Au/MnHA/n-Si güneş pilinin 33-100 mW/m² ışık altındaki *P-V* grafikleri

P _{in}	P _{max}	V_{oc}	J_{sc}	EE	η
(mW/cm ²)	(mW/cm^2)	(mV)	(mA/cm^2)	ΓΓ	(%)
33	0,175	226	1,02	0,49	0,525
50	0,37	256	3,7	0,39	0,740
67	0,481	256	4,75	0,4	0,722
83	0,551	256	5,85	0,37	0,660
100	0,872	266	9,11	0,44	0,872

Tablo. 4.7 Au/MnHA/n-Si yapısının 33-100 mW/cm² ışık altındaki fotovoltaik
parametreleri

ışık altında sırasıyla 28,8 mA/cm² kısa devre akım yoğunluğu, 0.46 V açık devre potansiyeli, 5,55 mW/cm² maksimum güç, 0,42 doluluk oranı ve % 5,55 verim elde etmişlerdir. Güllü ve Türüt³⁰, Al üst kontak ile oluşturdukları querchetin/p-InP yapısının engel yükseliği ve idealite faktörünü sırasıyla 0,86 eV ve 3,2 olarak hesaplamışlar ve aynı yapı 120 lux ışık altına tutulduğunda V_{oc} =0,36 V ve I_{sc} =35,3 nA elde etmişlerdir. Akkılıç ve Yakuphanoğlu³¹ Ag/Chitosan/n-Si diyotunun idealite faktörü ve engel yüksekliğini sırasıyla 1,91 ve 0,88 eV olarak hesapladıktan sonra bu diyotun fotoelektriksel özelliklerini 3500 lux ışık altında incelemişler ve bu diyotun açık devre potansiyelini 0,23 V ve açık devre akımın yoğunluğunu 0,1 μA/cm² olarak bulmuşlardır. Yakuphanoğlu³² başka bir çalışmasında p-Si/CoPc organikinorganik yapısını oluşturmuş ve bu yapının 3500 lux ışık altında *V*_{oc}=0,16 V ve I_{sc} =0,45 μA fotovoltaik özelliklere sahip olduğunu göstermiştir. El-Nahass ve ark.³³ 0,25 cm² NiPc/p-Si güneş pili için 6 mW/cm² ışık altında aldıkları ölçümlerle sırasıyla *V*_{oc}, *I*_{sc} ve verim değerlerini 0,32 V, 186 μA ve %1,11 olarak rapor etmişlerdir

Kaynaklar

- Pankove, J., Optical Process in Semiconductors, Dover Publications, Inc. New York, 1975.
- Rhoderick, E. H., Williams, R. H. Metal-semiconductor contacts, Clarendon Press (Oxford), Oxford, 1988.
- Sze, S.M.; Kwok, K. Ng, 2007, Physics of Semiconductor Devices, third ed., Wiley.
- Ocak, Y.S.; Kulakci, M.; Kılıçoğlu, T.; Turan, R.; Akkılıç, K., Synthetic Metals, 2009, 159, 1603-1607
- 5. Çakar M.; Temirci, C.; Türüt, A. Synthetic Metals, 2004, 142, 177-180
- Ocak, Y.S.; Ebeoğlu, M.A.; Topal, G.; Kilicoğlu, T. Physica B, 2010, 405, 2329–2333
- 7. Asubay, S.; Güllü, Ö.; Türüt, A.; Applied Surface Science, 2008, 254, 3558.
- 8. Yakuphanoğlu, F. Synthetic Metals, 2007, 157, 859-862
- 9. Sağlam, M.; Cimilli, F.E.; Türüt, A. Physica B, 2004, 348, 97-403
- 10. Akkılıç, K.; Kılıçoğlu T.; Türüt, A. Physica B, 2003, 337, 388.
- Acar, S.; Karadeniz, S.; Tuğluoğlu, N.; Selçuk, A.B.; Kasap, M, Applied Surface Science, 2004, 233, 373-
- Tatar, B.; Bulgurcuoğlu, A. E.; Gökdemir, P.; Aydoğan, P.; Yılmazer, D.;
 Özdemir, O.; Kutlu, K., International Journal of Hydrojen Energy, 2009, 34, 5208-5212
- 13. Ohmi, T.; Koji, M.; European Patent Office, WO 93/11560 (10.06.93 93/14)
- 14. Vearey-Roberts, A. R.; Evans, D. A.; Appl. Phys. Lett., 2005, 86, 072105

- Kampen, T.U.; Park, S.; Zahn, D.R.T, Applied Surface Science, 2002, 190, 461 466
- 16. Güllü, Ö., Microelectronic Engineering, 2010, 87, 648-651
- 17. Aydın, M.E.; Türüt, A., Microelectronic Engineering, 2007, 84, 2875–2882
- 18. Güllü Ö.; Barış, Ö.; Biber, M.; Türüt A., Applied Surface Science, 2008, 254, 3039–3044
- Okur, S.; Yakuphanoğlu, F.; Özsöz, M.; Kadayıfçılar, P.K., Microelectronic Engineering, 2009, 86, 2305–2311
- 20. Cheung, S.K.; Cheung, N.W. J.Appl.Phys., Let., 1986, 49, 85-87.
- Farag, A.A.M.; El-Shazly, E.A.A.; AbdelRafea, M.; Ibrahim, A., Solar Energy Materials & Solar Cells, 2009, 93, 1853–1859
- 22. Kılıçoğlu, T.; Aydın, M.E.; Topal G.; Ebeoğlu, M.A.; Sayğılı H., Synthetic Metals, **2007**, 157, 540–545
- 23. Kılıçoğlu, T. Thin Solid Films, 2008, 516, 967-970
- 24. Norde, H. Journal of Applied Physics, 1979, 50, 5052.
- 25. Karataş Ş.; Altındal, Ş.; Türüt, A.; Çakar, M. Physica B 2007, 392 (1-2) 43.
- 26. Güllü, Ö.; Aydoğan, S.; Türüt, A., Microelectron. Eng. 2008, 85, 1647.
- 27. Güllü, Ö.; Asubay, S.; Biber, M.; Kılıçoğlu, T.; Türüt A. Eur. Phys. J. Appl.
 Phys., **2010**, 50, 10401
- Zhao, L.; Chen, Q.; Li, C.; Shi, G. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2007, 91, 1811–1815
- 29. Chen, L.C.; Wang, C.C.; Cheng, C.B. Thin Solid Films, 2009, 517, 1790–1793
- 30. Güllü, Ö.; Türüt, A. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2008, 92, 1205-1210

- Akkılıç K.; Yakuphanoğlu, F.; Microelectronic Engineering, 2008, 85, 1826– 1830
- 32. Yakuphanoğlu, F. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2007, 91, 1182–1186
- El-Nahass, M.M.; Abd-El-Rahman, K.F.; Farag, A.A.M.; Darwish, A.A.A.,
 Organic Electronics, 2005, 6 (3) 129-136

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

MS ve MIS yapılar üzerine yapılan araştırmalar artarak devam etmektedir. Araştırmaların bir bölümü yeni yarıiletken malzemelerin hazırlanması yönünde gelişirken bir bölümü de bu yarıiletkenlerin elektronik özelliklerinin belirlenmesi ve bu özelliklerden faydalanılarak yeni metal-yarıiletken devre elamanları geliştirmeyi amaçlar.

Bu tezde önce elektriksel ve optik devre elemanlarının üretiminde kullanılmak amacıyla, organometal Mn kompleksi sentezlenmiştir. Sentezlenen spektroskopik analizler sonunda molekülün IUPAC ismi bilesiğin 1,3,5,10,12,14,19,21,23-nona-aza-2,4:11,13:20,22-tribenzo-sikloheptaeikosan-6,9,15,18,24,27,-hegzaon-cis-7,16,25-trien, molekül formülü (C₂₇H₂₁N₉O₆MnCl₂).(1/2H₂O) ve kısa adı Mn kompleksi veya Mn hegzaamit (MnHA) olarak belirlenmiştir. Molekülün önerilen yapısı Sekil 3.21 de gösterilmiştir. Sentezlenen bileşiğin konjugasyona sahip olduğu ve π bağları açısından oldukça zengin olduğu görülmektedir. Yapılan çalışmalar π bapları açısından zengin olan moleküllerin genelde katkısız yarıiletken olduğunu göstermektedir. Daha sonra molekülün görünür bölge absorbansı alınmış ve moleküle ait $(Bhv)^2$ -hv grafiği yardımı ile optik bant aralığı 2,68 eV olarak belirlenmiştir. Bu çalışmalardan sonra molekülün optik ve elektriksel devre elemanlarının üretiminde kullanılabileceği düşünülmüştür.

MnHA bileşiğinin metanoldeki çözeltisi kullanılarak önce MnHA/n-Si yapılar oluşturulmuş ve daha sonra Ag, Al, Au, Cr, Cu, Ga, Pb ve Sn metallerinin ince filmleri yapı üzerine elektron demeti veya termal buharlaştırma yöntemleri ile oluşturulmuştur. Böylece metal/MnHA/n-Si yapılar elde edilmiştir.

102

Yapıların önce karanlıkta I-V ölçümleri alınmıştır. Yapılan ölçümler sonunda tüm yapıların doğrultma özelliğine sahip oldukları görülmüştür. Daha sonra metal/MnHA/n-Si diyotlarının idealite faktörleri Tablo 4.1'de görülebileceği gibi ln*I*-V grafiklerinden 1,09 ile 1,99 arasında hesaplanmıştır. İdeal bir diyotun idealite faktörü 1'dir ve idealite faktörünün 1'den büyük olması, diyotlarda ideallikten sapmayı gösterir. Daha önce yapılan çalışmalarda bu sonuçlara benzer sonuçlar elde edilmiştir. Üretilen diyotlardaki bu ideallikten sapmalar genelde kullanılan aratabakanın varlığına, arayüzey durumlarına ve seri direncin etkisine bağlanır. Bu sonuçlar organik aratabaka ile ikinci bir mekanizmanın arayüzeyde oluşmasına, tükenim bölgesinde elektron ve deşiklerin tekrar birleşmesi veya uygulanan gerilim ile difüzyon akımının artmasına bağlanmıştır. Diyotların ln*I-V* grafiklerinden engel yükseklikleri yukarda belirtilen sıraya uygun olarak 730, 780, 760, 770, 630, 850, 640 ve 790 meV olarak hesaplanmıştır. Literatürde organik aratabakasız elde edilen metal/n-Si diyotlarla karşılaştırıldığında metal/MnHA/n-Si diyotlarının engel yüksekliğinin Au, Pb ve Cr metalleri için azalırken, Al, Sn, Ag ve Cu metalleri için arttığı gözlemlenmiştir. Engel yükseklikleri arasındaki farklılıklar üretim koşullarının farklı olmasına, oluşturulan arayüzeylerin kalınlıklarının farklı olmasına ve arayüzeyin homojen olmamasına atfedilmiştir.

Şekil 4.2'de görüldüğü gibi, tüm yapıların $\ln I - V$ eğrileri yüksek gerilimlerde lineerlikten sapmaktadır. Bu sapmalar arayüzey diyotlardaki mevcut seri direnç etkisini göstermektedir. Diyotlara ait seri direnç değerleri Cheung tarafından geliştirilen metot ile hesaplanmıştır. Bu yöntemle önce dV/d(lnI)-I ve H(I)-I grafikleri çizilmiş ve bu grafikler yardımı diyotların idealite faktörleri, engel yükseklikleri ve seri dirençleri hesaplanmıştır. Yapılan hesaplar sonunda dV/d(lnI)-I ve H(I)-I

103

grafiklerinden elde edilen seri direnç değerlerinin birbirleri ile uyumlu olduğu gözlemlenmiştir. Hesaplanan tüm değerler Tablo 4.2'te verilmiştir. Tablodan da görülebileceği gibi bu yöntemle hesaplanan idealite faktörlerinin ln*I-V* grafiklerinden elde edilen değerlerden daha büyük olduğu görülmüştür. Bu sonuç seri direncin varlığına, arayüzey durumlarının etkisine ve arayüzey tabaka boyunca gerilim düşmesine atfedilebilmiştir. Ayrıca tüm yapıların seri direnç değerleri ve engel yükseklikleri Norde tarafından ortaya konan model ile tekrar hesaplamıştır. Bu yöntemle hesaplanan değerler Tablo 4.3'de verilmiştir. Yapılan hesaplar sonunda Norde yöntemi ile elde edilen seri direnç değerlerinin Cheung fonksiyonları ile hesaplanan değerlerden daha büyük olduğu görüldü ve bu durum Norde fonksiyonlarının tüm doğru beslem değerleri üzerinde hesaplanırken, Cheung fonksiyonlarınına sadece seri direnç bölgesinin hesaba katılmasına atfedilmiştir.

Daha sonra oluşturulan yapıların *C-V* ölçümleri alınmış ve tüm diyotlarda düşük frekanslarda kapasite değerlerinin frekans artarken arttığı görülmüştür. Bu durum düşük frekanslarda AC sinyalinin elektronlar tarafından takip edilebildiğini göstermektedir. Ayrıca yeterince yüksek frekansta alınan *C-V* ölçümleri ara yüzeydeki yüklerin AC sinyallerini takip edemediğini göstermektedir. Diyotların engel yükseklikleri ayrıca ters besleme $C^{-2}-V$ eğrilerinden de hesaplanmıştır. Yapılan hesaplamalar sonunda ters besleme $C^{-2}-V$ eğrilerinden hesaplanan değerlerin ln*I-V* eğrilerinden hesaplanan değerlerden daha büyük olduğu görülmüştür. Bu durum kapasitenin tükenim bölgesindeki potansiyel dalgalanmaya karşı hassas olmamasına ve ölçülen engel yüksekliği değerinin engel yüksekliği dağılımının ortalama değeri olmasına, buna karşın ara yüzeyden geçen akımın engel yüksekliğine üstel olarak bağlı olmasına ve ara yüzey dağılımına karşı hassas

104

olmasına atfedilmiştir. Şekil 4.6'da MS yapılarda *I-V* ve *C-V* ölçümleri için potansiyel dalgalanma gösterilmiştir.

Son olarak tüm yapıların I-V ölçümleri AM1.5 filtreye sahip güneş simulatörü kullanılarak 1000 W/m² arasındaki ışık şiddetine sahip ışıklar altında ölçülmüş ve tüm yapıların akım gerilim ölçümlerinin ışığa karşı hassas olduğu ve bu hassasiyetin 1000 W/m² 1s1k kullanıldığında -0,5 V'da Ag/MnHA/n-Si, Al/MnHA/n-Si, Au/MnHA/n-Si, Cr/MnHA/n-Si, Cu/MnHA/n-Si, Ga/MnHA/n-Si, Pb/MnHA/n-Si, ve Sn/MnHA/n-Si diyotlarınından geçen akımların sırasıyla 170, 947, 6908, 3731, 9, 8, 23 ve 957 kat arttığı gözlemlenmiştir. Ayrıca tüm yapıların 1000 W/m² ışık altında I_{sc} ve V_{oc} değerleri belirlenmiş ve Tablo 4.6'da verilmiştir. Yapılan ölçümler ısığa karşı en duyarlı yapının Au/MnHA/n-Si diyotu olduğunu göstermektedir. Bu diyotun fotoelektriksel özelliklerine MnHA aratabakanın etkisini görmek için aynı sartlarda Au/n-Si diyotu üretilmiş ve Au/MnHA/n-Si diyotunun bu diyota göre daha iyi fotovoltaik özelliklere sahip olduğu görülmüştür. Au/MnHA/n-Si yapısının fotovoltaik özelliklerinin gerçek değerinin hesaplanabilmesi amacıyla 0,33 cm² alana sahip Au/MnHA/n-Si güneş pili üretilmiştir. Yapılan hesaplamalar sonunda 33, 50, 67, 83 ve 100 mW/m² ısıklar altında pilin fotovoltaik özellikleri karakterize edilmiştir. Pilin veriminin % 0,525 ile 0,872 aralığında değiştiği gözlemlenmiştir. Yapılan hesaplamalar sonunda 100 mW/m² ışık altında tutulduğunda pilin P_{max} , V_{oc} , J_{sc} , FF ve η değerleri sırasıyla 0,872 mW/cm², 266 mV, 9,11 mA/cm², 0,44 ve 0,872 olarak belirlenmiştir.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı :	Yusuf Selim OCAK
Doğum Yeri:	İstanbul
Doğum Tarihi:	18.03.1977
Medeni Hali:	Evli
Yabancı Dili:	İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise	:Mersin Dumlupınar Lisesi	1996
Lisans	:ODTU Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü	2002
Yüksek Lisans	:Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü	2006

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl:

Öğretmen	Milli Eğitim Bakanlığı	2002-2009
Öğretim Görevlisi	Dicle Üniversitesi Eğitim Fakültesi	2009-

Yayınları (SCI ve diğer):

T. Kılıçoğlu, M.E. Aydın, Y.S.Ocak, Physica B 388 (2007) 244-248

K. Akkılıç, Y.S. Ocak, S. İlhan, T. Kılıçoğlu, Synthetic Metals 158 (2008) 969–972

Y.S. Ocak, M. Kulakçı, T. Kılıçoğlu, R. Turan, K. Akkılıç, 159 (2009) 1603 - 1607

K. Akkılıç, Y.S. Ocak, T. Kılıçoğlu , S. İlhan, H. Temel, Current Applied Physics 10 (2010) 337–341

Y.S. Ocak, T. Kılıçoğlu, G. Topal, M.H. Başkan, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A; Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 612 (2010) 360-366

Y.S. Ocak, M.A. Ebeoğlu, G. Topal, T. Kılıçoğlu, Physica B: Condensed Matter, Physica B 405 (2010) 2329–2333

T. Kılıçoğlu, Y.S.Ocak, AIP Conference Proceedings, 899 (2007) 261-262 (6th International Conference of the Balkan-Physical-Union, Aug 22-26, 2006 Istanbul, TURKEY)