

**FOTOVOLTAİK ZnO: Ge NANOKOMPOZİT İNCE  
FİMLERİN HAZIRLANMASI VE FİZİKSEL  
ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

**PREPARATION AND INVESTIGATION OF PHYSICAL  
PROPERTIES OF THE PHOTOVOLTAIC ZnO: Ge  
NANOCOMPOSITE THIN FILMS**

**JANAN M.ALI**

**DOÇ. DR. ABDULLAH CEYLAN**

**Tez Danışmanı**

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim – Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

FİZİK MÜHENDİSLİĞİ Anabilim Dalı İçin Öngördüğü

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

Olarak hazırlanmıştır.

2013

**JANAN M.ALİ'nin hazırladığı “Fotovoltaik ZnO: Ge Nanokompozit İnce Filmlerin Hazırlanması Ve Fiziksel Özelliklerinin Araştırılması” adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından FİZİK MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.**

Başkan

(Prof. Dr. Hüseyin Zafer DURUSOY)

Danışman

(Doç. Dr. Abdullah CEYLAN)

Üye

(Prof. Dr. Şadan ÖZCAN)

Üye

(Prof. Dr. Leyla YILDIRIM)

Üye

(Doç. Dr. Lokman UZUN)

Bu tez Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak onaylanmıştır.

Prof. Dr. Fatma SEVİN DÜZ  
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

## ETİK

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun atıfta bulunduğumu,
- Atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

Beyan ederim.

16/08/2013

JANAN M.ALİ

## ÖZET

# FOTOVOLTAİK ZnO: Ge NANOKOMPOZİT İNCE FİLMLEİN HAZIRLANMASI VE FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

JANAN M.ALİ

Yüksek Lisans, Fizik Mühendisliği Bölümü

Tez Danışmanı: Doç. Dr. ABDULLAH CEYLAN

Ağustos 2013, 84 sayfa

Bu tez çalışmasında, günümüzde ticari olarak üretilen güneş pillerine alternatif bir yöntem olan ara bant güneş pillerinde kullanıma potansiyeline sahip Çinko- Oksit: Germanyum (ZnO: Ge) nanokompozit ince filmler hazırlanmıştır. Bu yapıların sentezinde RF magnetron kopartma tekniği kullanılmıştır. Geniş yasak enerji aralığına sahip olan yarıiletken ZnO yapısına farklı büyüklüklerde Ge nanoparçacıklar eklenerek ZnO yapısının optik bant genişliği değiştirilerek ZnO: Ge nanokompozit yapının ışığa tepkisi irdelenmiştir. ZnO: Ge nanokompozit yapının elde edilmesi için kuartz ve silikon alttaşlar üzerine farklı kalınlıklarda ZnO ve Ge tabakaları kaplanmış, sonradan tavlama ile Ge katmanın kümelenerek nanoparçacık şeklini alması sağlanmıştır. Standart ve hızlı tavlama yöntemleri ile farklı sıcaklık ve tavlama süreleri ile oluşturulan Ge nanoparçacıkların yapısal, optik ve elektriksel özelliklere etkileri belirlenmiştir.

Örnekler X- Işınları kırınımı (XRD) ve X- Işınları fotoelektron spektroskopisi (XPS) ile yapısal analizleri yapılmış, spektrofotometre yardımı ile de optik bant genişlikleri hesaplanmıştır. Optik soğurma ölçümlerinden elde edilen Tauc eğrilerinden Ge nanoparçacıklarının kristal büyüklükleri azaldıkça hazırlanan ince filmlerin yasak enerji aralıkları 3,05 eV'tan 2,88 eV'a kadar azaldığı görülmüştür. Nanokompozit örneklerin elektriksel özellikleri, özdirençleri ve taşıyıcı yoğunluklarının belirlenmesi için Van Der Pauw tekniği kullanılarak direnç ve aynı geometride Hall ölçümleri yapılmıştır. Ayrıca karanlık ve aydınlık koşullarda gerçekleştirilen I- V ölçümlerinden, saf ZnO ile Ge katkılanmış ZnO örneklerinin fotoakım değerleri incelenmiş ve ZnO: Ge örneklerinin fotoakımlarının saf ZnO'ya göre  $10^3$  kat daha fazla olduğu görülmüştür. Bu sonuç ise gelen ışığın katkılanan Ge nanoparçacıklara bağlı olarak yarı iletken saf ZnO'ya göre daha fazla elektron boşluk çifti oluşturarak fotoakıma katkıda bulunduğunu göstermektedir.

**Anahtar Kelimeler:** Fotovoltaik, RF magnetron koparma tekniği, ZnO: Ge, Nanokompozit ince filmler.

## ABSTRACT

### PREPARATION AND INVESTIGATION OF PHYSICAL PROPERTIES OF THE PHOTOVOLTAIC ZnO: Ge NANOCOMPOSITE THIN FILMS

JANAN M.ALI

Master of Science, Department of Physical Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. ABDULLAH CEYLAN

August 2013, 84 pages

In this study, nowadays an alternative method for commercially produced solar cells, Zinc- Oxide: Germanium (ZnO: Ge) nanocomposite thin films which have the potential of using as the intermediate band solar cells were prepared. RF magnetron sputtering technique was used for the synthesis of these structures. By adding different sizes of Ge nanoparticles into the ZnO wide band gap semiconductor, the optical bandwidth of ZnO is changed and the response of ZnO: Ge nanocomposite structures to light are discussed. In order to obtain ZnO: Ge nanocomposite structure, different thicknesses of ZnO and Ge layers were coated on the quartz and silicon substrates and by post annealing, Ge layers were clustered to take nanoparticle forms. Ge nanoparticles were obtained by applying conventional furnace annealing (CFA) and rapid thermal annealing processes to the nanocomposite thin films, optical and electrical properties were investigated.

X- Ray diffraction (XRD) and X- Ray photoelectron spectroscopy (XPS) were used to analyze structural properties of the films and for optical characterizations Spectrophotometry was used to measure the optical band gap of ZnO: Ge films. Optically from Tauc's plot, which were obtained from the optical absorbance measurements, by decreasing the crystal size of Ge nanoparticles, the band gap of the thin films was decreased from 3.05 eV to 2.88 eV. Electrical properties of nanocomposite samples, resistivity and carrier concentrations were analyzed by using the Van Der Pauw technique for resistivity measurements and for Hall measurements the same geometry was used to analyze. Also from dark and light I- V measurement, the photocurrent of pure ZnO and Ge doped ZnO samples were investigated and the photocurrent difference of ZnO: Ge were about  $10^3$  times bigger than pure ZnO. This result, means that due to the rate of Ge nanoparticles which was doped to the semiconductor, incident light were creates more electron hole pairs than the pure ZnO.

**Keywords:** Photovoltaic, RF magnetron sputtering technique, ZnO: Ge, Nanocomposite thin films.

## TEŞEKKÜR

Tez yöneticiliğimi üstelenerek çalışmalarımda yol gösteren, gerekli olan tüm çalışma ortamını ve imkânlarını sağlayan, yardımlarını ve bilgisini hiçbir zaman esirgemeyen değerli hocam sayın Doç. Dr. Abdullah CEYLAN'a teşekkür etmekten mutluluk duyarım.

Çalışmalarım süresince bilgi ve beceri desteğini eksik etmeyen değerli hocam sayın Prof. Dr. Şadan ÖZCAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım esnasında aydınlatıcı bilgilerini ve desteklerini esirgemeyen Prof. Dr. Tezer FIRAT'a, Dr. Barış AVAR'a, Arş. Gör. Burak KAYNAR'a ayrıca manevi desteğinden dolayı Arş. Gör. Telem ŞİMŞEK'e ve diğer tüm SNTG grubu arkadaşlarıma teşekkür ederim.

SEM görüntülerini almamda yardımcı olan Delaware Üniversitesi öğretim üyesi Prof. Dr. S. Ismat SHAH'a teşekkür ederim.

XPS ölçümlerini almamda yardım eden Bilkent Üniversitesi Kimya bölümü öğretim elemanı Prof. Dr. Şefik SÜZER'e teşekkür ederim.

Optik analizlerimi Hacettepe Üniversitesi'nin İnce Film Laboratuvarında almamı sağlayan değerli hocam Yrd. Doç. Özlem DUYAR COŞKUN'a, Selen DEMİREL'e ve Gülsüm GÜNDOĞDU'ya teşekkür ederim.

I- V ölçümlerime imkân sağlayan Bilkent Üniversitesi NANOTAM laboratuvarlarında Deniz ÇALIŞKAN'a teşekkür ederdim.

Bu çalışma boyunca bana büyük motivasyon kaynağı olan değerli hocam Uzm. Oya ERGENECİ'ye, Gizem DURAK'a ve beni yalnız bırakmayan diğer tüm dostlarıma en derin duygularıyla teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamı finansal olarak destekleyen TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca bana göstermiş oldukları maddi manevi destek ve teşviklerinden dolayı aileme teşekkür etmeyi bir borç bilirim.

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Elektromanyetik spektrum. ....	3
Şekil 2.2. Gelen güneş ışığının atmosferden saçılması ve soğurulması. ....	4
Şekil 2.3. Güneşin yeryüzü ile normalini arasındaki açı. ....	5
Şekil 2.4. Malzemelerin soğurma katsayısına bağlı dalga boyu grafiği. ....	7
Şekil 2.5. Güneş pilinin yapısı. ....	10
Şekil 2.6. Tandem hücrelerin yapısı. ....	12
Şekil 2.7. Seri ve seri şekilde bağlı olmayan Tandem hücrelerinin yasak enerji sayısına bağlı olarak verim yüzdesinin değişimi.....	13
Şekil 2.8. Graetzel hücresinin şematik gösterimi. ....	14
Şekil 2.9. Parçacık büyüklüğüne bağlı durum yoğunluğu grafiği. ....	19
Şekil 3.1. RF magnetron kopartma yönteminin şematik gösterimi.....	21
Şekil 3.2. X- Işını kırınım sisteminin fotoğrafı. ....	24
Şekil 3.3. Işık, diyotun I- V karakteristiği üzerine etkisi.....	28
Şekil 3.4. Güneş pilinin kısa devre akımı.....	29
Şekil 3.5. Güneş pilinin I- V eğrisindeki açık devre gerilimi. ....	30
Şekil 3.6. Kırmızı çizgi çıkış akımını, mavi çizgi gücü temsil etmektedir. $V_{mp}$ ve $I_{mp}$ değerleri gerilimin ve akımın maksimum olduğu değerleri göstermektedir. ....	31
Şekil 3.7. Doğrusal ölçekte karanlık koşuldaki I- V eğrisi. ....	32
Şekil 3.8. Aydınlık- Karanlık I- V ölçümleri için örneklerin hazırlanmasında kullanılan fotomaske.....	33
Şekil 3.9. Hall etkisinin şematik gösterimi.....	34

Şekil 3.10. Van Der Pauw tekniğinde ohmik kontakların konfigürasyonu. ....	35
Şekil 3.11. Hall ölçümünde kullanılan yöntem. ....	36
Şekil 3.12. Kullanılan PPMS sisteminin fotoğrafı. ....	37
Şekil 3.13. PPMS ölçümlerinde kullanılan örnek tutucu ve bağlantısı. ....	38
Şekil 3.14. ZnO: Ge hazırlanmasında izlenecek yöntemin şematik gösterimi. ....	39
Şekil 3.15. ZnO: Ge örneklerinin hazırlanmasında kullanılan sistemin fotoğrafı...	39
Şekil 3.16. Silikon ve kuartz alttaş üzerine hazırlanan örneklerin görüntüsü. ....	41
Şekil 4.1. Tavlanmamış ve farklı sıcaklıklarda 15 dk süre ile tavlanmış olan ZnO: Ge nanokompozit ince filmlerin XRD deseni. ....	45
Şekil 4.2. (a) Tavlanmamış ZnO örneği; (b) Tavlanmamış olan ZnO: Ge örneği; (c), (d) ve (e) Tavlama sıcaklığı $T = 600^{\circ}\text{C}$ 'de iken ZnO: Ge örneklerinin farklı tavlama süresindeki XRD desenleri. ....	46
Şekil 4.3. Tavlama sıcaklığı $T = 600^{\circ}\text{C}$ 'de iken ZnO: Ge nanokompozit ince film örneklerinin farklı tavlama sürelerindeki XRD desenleri. ....	47
Şekil 4.4. (a) ve (b) Kuartz alttaş üzerine hazırlanmış, tavlama sıcaklığı $T = 600^{\circ}\text{C}$ ve tavlama süresi $t = 15$ dk'daki ZnO: Ge nanokompozit ince filminin SEM görüntüleri. ....	49
Şekil 4.5. Kuartz alttaş üzerine ve $T = 600^{\circ}\text{C}$ 'de farklı sürelerde tavlansarak hazırlanmış ZnO: Ge nanokompozit ince film örneklerinin Zn $2\text{P}_{1/2}$ ve Zn $2\text{P}_{3/2}$ XPS ölçümleri.....	50
Şekil 4.6. Kuartz alttaş üzerine ve $T = 600^{\circ}\text{C}$ 'de farklı sürelerde tavlansarak hazırlanmış ZnO: Ge nanokompozit ince film örneklerinin Ge $2\text{P}_{3/2}$ ve Ge $2\text{P}_{1/2}$ XPS ölçümleri.....	51
Şekil 4.7. Kuartz alttaş üzerine hazırlanmış, tavlama sıcaklığı $T = 600^{\circ}\text{C}$ ve tavlama süresi $t = 15$ dk olan ZnO: Ge nanokompozit ince film örneğinin Ge $2\text{P}_{3/2}$ ve Ge $2\text{P}_{1/2}$ XPS ölçümleri.....	52



Şekil 4.8. Isıl işlem uygulanmadan kuartz alttaş üzerine hazırlanmış olan ZnO: Ge nanokompozit ince film örneğinin (Tauc eğrisi) $(\alpha h\nu)^{1/2} - h\nu$ grafiği.....	53
Şekil 4.9. T = 600°C'de ve t = 15 dk süre ile tavllanmış ve kuartz alttaş üzerine hazırlanmış olan ZnO: Ge nanokompozit ince film örneğinin (Tauc eğrisi) $(\alpha h\nu)^{1/2} - h\nu$ grafiği.....	54
Şekil 4.10. T = 600°C'de ve t = 25 dk süre ile tavllanmış ve kuartz alttaş üzerine hazırlanmış olan ZnO: Ge nanokompozit ince film örneğinin (Tauc eğrisi) $(\alpha h\nu)^{1/2} - h\nu$ grafiği.....	55
Şekil 4.11. T = 600°C'de ve t = 35 dk süre ile tavllanmış ve kuartz alttaş üzerine hazırlanmış olan ZnO: Ge nanokompozit ince film örneğinin (Tauc eğrisi) $(\alpha h\nu)^{1/2} - h\nu$ grafiği.....	55
Şekil 4.12. Kuartz alttaş üzerine hazırlanmış ve tavlama yapılmamış olan ZnO ince film örneğinin (Tauc eğrisi) $(\alpha h\nu)^{1/2} - h\nu$ grafiği. ....	57
Şekil 4.13. T = 600°C'de ve t = 15 dk tavllanmış olan ZnO: Ge nanokompozit ince film örneği ile tavlama yapılmamış ZnO örneğinin optik soğurma spektrumu.....	58
Şekil 4.14. Silikon alttaş üzerine hazırlanmış olan ZnO: Ge nanokompozit ince film örneklerinin aydınlık ve karanlık koşullarda I- V eğrileri.....	59
Şekil 4.15. T = 600°C'de tavllanmış olan ZnO: Ge nanokompozit ince film örneklerinin mobilite ile yığın taşıyıcı yoğunluklarının tavlama süresine bağlı değişimi.....	61
Şekil 4.16. T = 600°C'de tavllanmış olan ZnO: Ge nanokompozit ince film örneklerinin Özdirenç ile yığın taşıyıcı yoğunluklarının tavlama süresine bağlı değişimi.....	61
Şekil 5.1. Tavlama yapılmamış ZnO (002) piki ile kuartz alttaş üzerine tavlama süresi t = 15 dk ve farklı tavlama sıcaklığı için hazırlanmış ZnO: Ge nanokompozit ince filmlerin ZnO (002) piklerinin FWHM değerinin tavlama sıcaklığına bağlı grafiği.....	64
Şekil 5.2. ZnO: Ge nanokompozit ince film örneklerindeki ZnO (002) piklerinin tavlama sıcaklığı değişimine karşı (c/a) oranları.....	65
Şekil 5.3. kuartz alttaş üzerine hazırlanmış ZnO: Ge nanokompozit ince film örneklerinin, tavlama sıcaklığı T = 600°C iken Ge (111) pikinin kristal büyüklüklerinin tavlama süresine karşı grafiği. ....	67

Şekil 5.4. Kuartz alttaş üzerine ve $T = 600^{\circ}\text{C}$ 'de 15 dk tavlansarak hazırlanmış ZnO: Ge nanokompozit ince film örneklerinin Zn $2P_{1/2}$ ve Zn $2P_{3/2}$ XPS ölçümleri.....	69
Şekil 5.5. Kuartz alttaş üzerine ve $T = 600^{\circ}\text{C}$ 'de 15 dk tavlansarak hazırlanmış ZnO: Ge nanokompozit ince film örneklerinin Ge $2P_{3/2}$ ve Ge $2P_{1/2}$ XPS ölçümleri. ....	69
Şekil 5.6. $T = 600^{\circ}\text{C}$ 'de tavlansmış olan ZnO: Ge nanokompozit ince film örneklerinin $E_g$ 'ye bağı tavlama süresi değışim grafiğı.....	71
Şekil 5.7. $T = 600^{\circ}\text{C}$ 'de ve $t = 25$ dk süre ile tavlansmış ve kuartz alttaş üzerine hazırlansmış olan ZnO: Ge nanokompozit ince film örneğinin (Tauc eğrisi).....	72
Şekil 5.8. $T = 600^{\circ}\text{C}$ 'de ve $t = 35$ dk süre ile tavlansmış ve kuartz alttaş üzerine hazırlansmış olan ZnO: Ge nanokompozit ince film örneğinin (Tauc eğrisi).....	73

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Tablo 2.1. Malzeme boyutunun kuantum hapsi ve serbest boyutunun sınırına etkisi.....	18
Tablo 3.1. ZnO: Ge ince filmlerin hazırlanmasında kullanılan deney şartları.....	41
Tablo 3.2. Birinci gruptaki kuartz alttaş üzerine büyütülmüş ZnO: Ge örneklerinin hazırlanma koşulları.....	43
Tablo 3.3. İkinci gruptaki kuartz alttaş üzerine büyütülmüş ZnO: Ge örneklerinin hazırlanma koşulları.....	43
Tablo 3.4. Üçüncü gruptaki silikon alttaş üzerine büyütülmüş ZnO: Ge örneklerinin hazırlanma koşulları.....	44
Tablo 3.5. Kuartz alttaş üzerine büyütülmüş ZnO örneğinin hazırlanma koşulu.....	44
Tablo 3.6. Dördüncü gruptaki kuartz alttaş üzerine büyütülmüş ZnO: Ge örneklerinin hazırlanma koşulları.....	44
Tablo 4.1. Standart tavlama işlemi uygulanmış örneklerin Ge (111) için XRD analiz sonuçları.....	49
Tablo 4.2. Hızlı tavlama işlemi uygulanmış örneklerin Ge (111) için XRD analiz sonuçları.....	49
Tablo 4.3. Farklı sürelerde tavllanmış ZnO: Ge örneğinin Zn 2P <sub>1/2</sub> ve Zn 2P <sub>3/2</sub> piklerinin bağlanma enerjileri.....	51
Tablo 4.4. T = 600°C'de t = 15 dk tavllanmış olan ZnO: Ge örneğinin yüzey aşındırılması yapılmadan ve yapılarak ölçülen bağlanma enerjileri.....	52
Tablo 4.5. kuartz alttaş üzerine hazırlanmış T = 600°C'de ve farklı sürelerde tavllanmış olan ZnO: Ge nanokompozit ince film örneklerinin direnç ve Hall ölçümleri. ....	61

## SİMGELER VE KISALTMALARI

AM	Hava Kütlesi
$E_g$	Yasak Enerji Aralığı
$E_{\text{foton}}$	Fotonun Enerjisi
A	Soğurma Katsayısı
K	Sönüm Katsayısı
$\Lambda$	Dalga Boyu
SRH	Shockley- Read- Hall Geri Birleşmesi
$E_f$	Fermi Enerjisi
$E_{\text{redoks}}$	Redoks Enerjisi
$V_{OC}$	Açık Devre Gerilimi
$E_{CB}$	İletim Bandı Enerjisi
DSC	Dye- Sensitized Güneş Pilleri
P	Momentum
m	Kütle
$\hbar$	Planck Sabiti
$k_B$	Boltzman Sabiti
T	Sıcaklık
$\lambda_{\text{deB}}$	de Broglie Dalga Boyu
n	Kuantum Numarası
$\Delta E$	Enerji Farkı
$E_0$	Doğrudan Geçiş Enerjisi
K	Dalga Vektörü
XRD	X- Işınları Toz Kırınımı
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
XPS	X- Işınları Fotoelektron Spektroskopisi

$\beta$	Yarı Maksimumdaki Tam Genişlik
$\theta$	Bragg açısı
a, c	Örgü Parametreleri
R	Yansıma
T	Geçirgenlik
$I_{sc}$	Açık Devre Akımı
FF	Doluluk Faktörü
B	Manyetik alan
$V_H$	Hall Gerilimi
I	Akım
Q	Elektron Yüğü
$R_s$	Levhasal Direnç
T	Zaman
P	Basınç

# İÇİNDEKİLER

ETİK.....	ii
ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜR.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
SİMGELER VE KISALTMALARI.....	xi
İÇİNDEKİLER.....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. TEORİK BİLGİLER.....	3
2.1. Güneş Işığının Özellikleri.....	3
2.2. Atmosferik Etkiler.....	4
2.3. Hava Kütlesi.....	5
2.4. Işığın Soğurulması.....	5
2.5. Soğurma Katsayısı.....	6
2.6. Geri Birleşme Çeşitleri.....	7
2.6.1. Işımalı (bant – bant ) geri birleşme.....	8
2.6.2. Kusur seviyelerinden geri birleşmeler.....	8
2.6.3. Auger geri birleşmesi.....	9
2.7. Güneş Pili Yapısı.....	9
2.8. Işık Kaynaklı Akım.....	10

2.9. Fotovoltaik Etki.....	11
2.10. Fotovoltaik Verimi Artırmak İçin Kullanılan Yöntemler.....	12
2.10.1. Tandem hücreler .....	12
2.10.2. Graetzel hücreleri (Dye – Sensitized) güneş pilleri.....	13
2.10.3. Kuantum sınırlanmış yapı ve kuantum noktalı fotovoltaik pillerin çalışma prensipleri.....	15
3. MATERYAL VE YÖNTEM .....	20
3.1. RF Magnetron Kopartma Tekniği .....	20
3.2. Nanokompozit İnce Film Hazırlamak İçin Kullanılan Malzemeler ve Özellikleri .....	21
3.3. İnce Film Karakterizasyonu .....	23
3.3.1. X- Işını kırınımı (XRD) .....	24
3.3.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi .....	25
3.3.3. X- Işınları fotoelektron spektroskopisi (XPS) analizi .....	26
3.3.4. Spektrofotometre ile optik analiz.....	27
3.3.5. Aydınlık ve karanlık koşullarındaki (I- V) akım- gerilim ölçümleri .....	28
3.3.5.1. Kısa devre akımı .....	29
3.3.5.2. Açık devre gerilimi.....	30
3.3.5.3. Doluluk faktörü .....	31
3.3.6. Hall ve Van Der Pauw ölçüm yöntemleri İle elektriksel analiz.....	34
3.4. ZnO: Ge Nanokompozit İnce Filminin Sentezi İçin Kullanılan Sistem .....	38
3.5. Örneklerin Hazırlanması.....	40
4. BULGULAR .....	45
4.1. XRD Bulguları .....	45

4.2. SEM Bulguları .....	49
4.3. XPS Bulguları .....	49
4.4. Optik Bulgular.....	53
4.5. I- V Bulguları .....	59
4.6. Direnç ve Hall Bulguları .....	60
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA .....	63
KAYNAKLAR.....	77



# 1. GİRİŞ

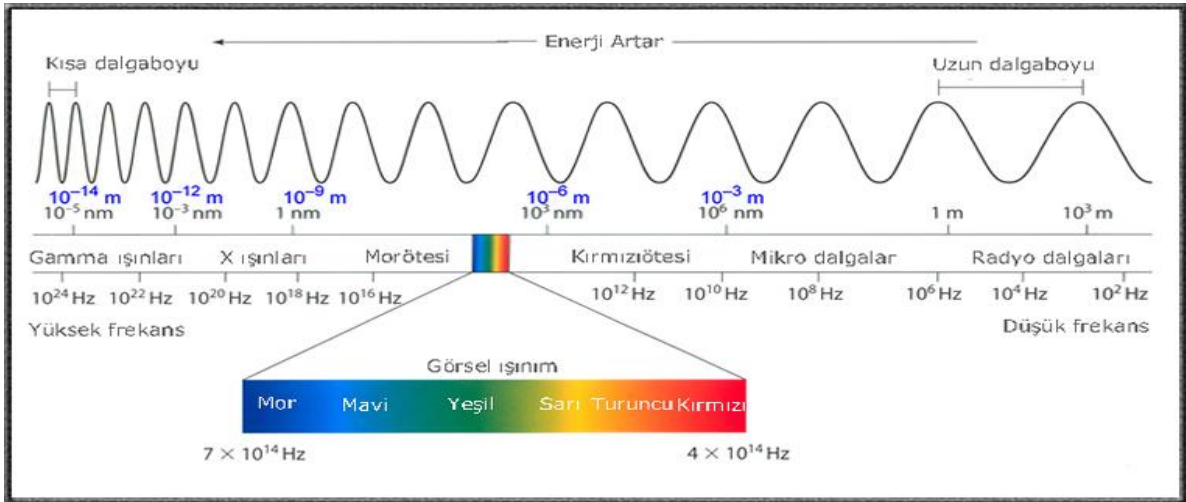
Güneş enerjisi yenilenebilir enerji kaynaklarının başında yer almaktadır. Diğer canlılar gibi insanlar da yiyecek ve ısı ihtiyaçlarını karşılamak için güneş enerjisine gereksinim duyarlar [1,2]. Güneş enerjisi dışındaki fosil yakıtlar gibi diğer enerji kaynaklarından ulaşım ve elektrik üretilmesi gibi ihtiyaçların karşılanması için kullanılmaktadır [3]. Benzer şekilde biokütle aracılığıyla güneş enerjisinin yakıtla dönüştürülmesi ile ısı, ulaşım, elektrik ihtiyaçları karşılanmaktadır. Mekaniksel enerjinin karşılanması için ise yüzyıllar boyunca rüzgâr enerjisinden yararlanılmıştır. Günümüzde rüzgâr türbinleri, rüzgâr gücünün elektriğe dönüştürülmesinin yanı sıra geleneksel kullanım için de kullanılmaktadır. Fotovoltaikler güneş enerjisini dönüştürmek için kullanılan en basit yöntemlerden biridir. Güneş pilleri güneş enerjisini elektrik enerjisine doğrudan çeviren yegâne araçlardır. Ayrıca gürültü ya da kirlilik olmadan uzun ömürlü çalışabilmeleri de güneş pillerinin diğer bir özelliğidir. Günümüzde fosil yakıt kaynaklarına alternatif olan yenilenebilir enerjinin hızlı büyümesi ile güneş pillerine olan ilgi artmıştır [4,5]. Yeni güneş pillerinin geliştirilmesi ve var olanların verimlerinin artırılması için çok sayıda araştırma yapılmaktadır. Günümüzde güneş pilleri pazarının %99'unu, ana maddesi olan silikon (Si) olan güneş pilleri oluşturmaktadır ve son 50 yılda verim %6'dan %30'a çıkarılmıştır. Alternatif çözüm yolları olarak daha az malzeme gerektiren ince film güneş pillerine ve farklı tabakaların birleştirilmesi ile farklı dalga boylarını soğurabilen tandem hücrelere yönelinmiştir. Fakat yine de verimleri henüz % 39'u aşamamıştır. Yeni güneş pili arayışları ile açığa çıkan alternatif yapılardan biri de ara bant güneş pilleridir. Bu yapılar geniş bant aralıklı bir yarı iletken matris, bant genişliği parçacık büyüklüğüne bağlı olarak değişebilen inorganik nanoparçacıkların eklenmesiyle elde edilir. Buradaki temel prensip yük taşıyıcılarını deBroglie dalga boyu ya da eksiton Bohr yarıçapı ile karşılaştırılabilir büyüklükteki bir bölgeye hapsederek elektronik taşınım mekanizmasını değiştirmektir. Teorik çalışmalar birden fazla ara banda sahip geniş bant aralıklı yarı iletken bir yapıda fotovoltaik verimin %86 mertebelerine ulaşabileceğini göstermektedir. Özel olarak çalışmada 3,2 eV bant genişliğine sahip çinko oksit (ZnO) içerisine farklı büyüklükte Germanyum (Ge) nanoparçacıklar eklenerek nanokompozit ince filmlerin oluşturulması ve fiziksel özelliklerinin araştırılmasıdır.

Bu seçimdeki temel unsur Ge'un bugünkü deneysel imkânlarla elde edilebilecek Bohr yarıçapı 24,3 nm değerine sahip olmasıdır. Bohr yarıçapının altına inilerek Ge'un bant genişliğinin kontrollü olarak değiştirebilecek ve bu yolla oluşturulacak ZnO: Ge yapıda gelişmiş spektral tepki elde edilebilecektir.

## 2. TEORİK BİLGİLER

### 2.1. Güneş Işığının Özellikleri

Görünen ışık aslında dünya üzerine gelen güneş ışığının belirli bir kısmıdır. Güneş ışığı elektromanyetik radyasyonun bir formudur ve görünür ışık aslında elektromanyetik spektrumun küçük bir kısmını oluşturmaktadır Şekil (2.1). Elektromanyetik spektrum, belirli dalga boyu ve frekansa sahip olan elektromanyetik radyasyon olarak tanımlar [6]. Işık dalga olarak ilk kez 1800'lerin başında tanımlanmıştır. 1860'larda ise elektromanyetik spektrumun bir parçası olarak kabul edilmiştir. Planck, ışığın toplam enerjisinin enerji kuantası olarak tanımlanan dalga paketçiklerinden oluştuğunu ortaya atmıştır. Einstein ise fotoelektrik olayı incelerken (ışığın metal üzerine düşürülerek elektron sökmesi), ışık enerji paketleri şeklinde görülen foton adı verilen tanecikler olarak açıklanmıştır [7].



Şekil 2.1. Elektromanyetik spektrum.

Güneş ışığın karakteristik özellikleri bize fotovoltaik dönüştürücülerle nasıl etkileştiği hakkında bilgi verir.

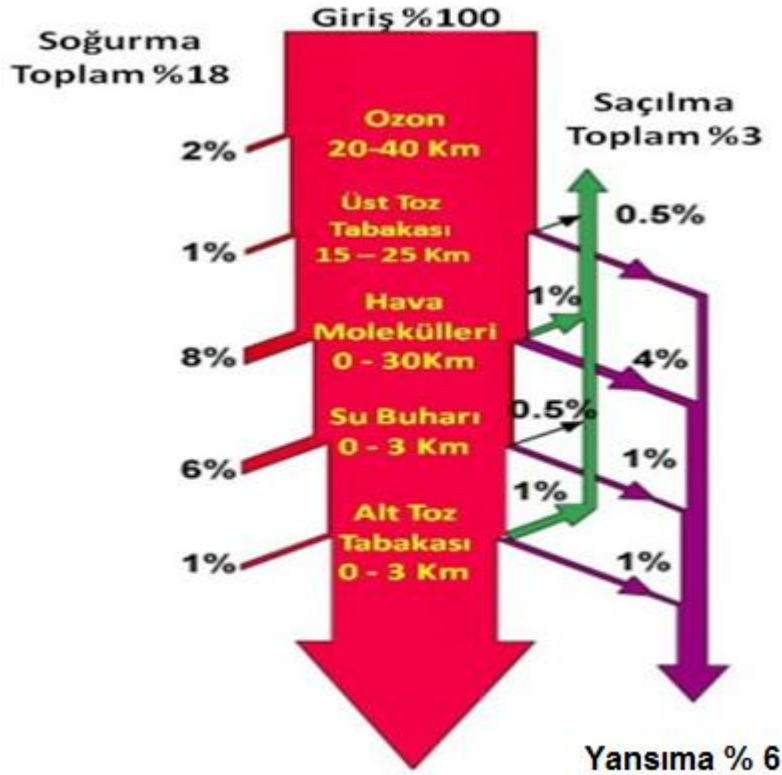
Güneş ışığın özellikleri:

- Güneş ışığının spektral içeriği;
- Güneşin radyasyon güç yoğunluğu;
- Güneş ışığının fotovoltaik aygıt ile yaptığı açı.

## 2.2. Atmosferik Etkiler

Atmosferin yeryüzüne gelen güneş ışığı üzerinde birçok etkisi vardır. Fotovoltaik uygulamalar üzerindeki başlıca etkileri şunlardır:

- Atmosferden oluşan soğurma, saçılma ve yansımadan dolayı gelen güneş ışığının şiddetinin azalması,
- Güneş ışığının dalga boyundaki büyük miktardaki soğurulma ve saçılmalardan dolayı, güneş ışığının spektral içeriğinde değişim oluşması,
- Atmosferdeki (bulut, su buharı ve kirlilik gibi) faktörlerden dolayı gelen güneş ışığının gücü, spektrumu ve yönündeki değişimler.



**Şekil 2.2.** Gelen güneş ışığının atmosferden saçılması ve soğurulması.

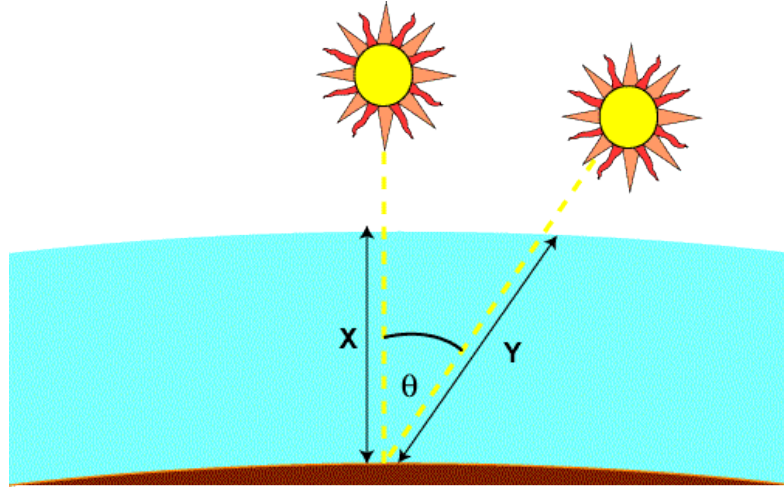
Bu atmosferik etkiler Şekil (2.2)'te özetlenmektedir.

### 2.3. Hava Kütlesi

Hava kütlesi, ışığın atmosferden geçerken aldığı en kısa yol olarak tanımlanır (güneşin tam tepede olduğu durumda). Hava kütlesi, güneş ışığının atmosferden geçerken hava ve toz bulutlarından soğurulmasından dolayı azalma miktarını belirler. Hava kütlesi (2.1) bağıntısı ile verilir:

$$AM = \frac{1}{\cos(\theta)} \quad (2.1)$$

Şekil (2.3) görüldüğü gibi,  $\theta$  güneşin yeryüzü ile normalini arasındaki açı. Bu durumda hava kütlesi 1'dir.



Şekil 2.3. Güneşin yeryüzü ile normalini arasındaki açı.

### 2.4. Işığın Soğurulması

Fotonlar yarı iletken malzeme üzerine düşürüldüğünde, malzeme tarafından soğurulabilir ya da malzemenin yüzeyinden yansıyabilir veya malzemenin içerisinde geçip gidebilir [8]. Fotovoltaik aygıtlar için, yansıma ve geçirme sırasında fotonlar soğurulmaz, dolayısıyla da herhangi bir güç oluşturmazlar [9,10]. Eğer foton malzeme tarafından soğurulursa ve yeterli enerjiye sahipse valans bandından iletkenlik bandına elektron uyarılabilir.

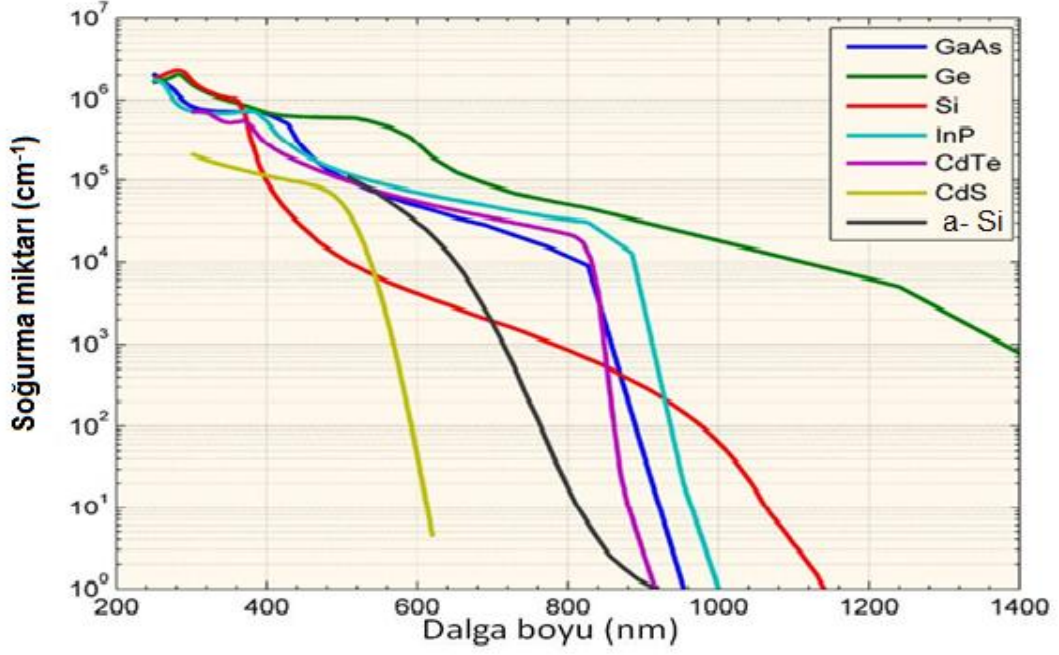
Foton yarı iletken malzeme üzerine düşürüldüğünde, enerji miktarlarına ve yarı iletken malzemenin yasak enerji aralığı bandına bağlı olarak üç gruba ayrılır:

- $E_{\text{foton}} < E_g$  : fotonun enerjisi malzemenin yasak enerji aralığından küçük ise, foton malzeme ile çok az etkileşir ve malzemeden geçip gider.
- $E_{\text{foton}} = E_g$  : fotonun enerjisi malzemenin yasak enerji aralığına eşit ise, elektron boşluk çifti oluşturur ve soğurulur.
- $E_{\text{foton}} > E_g$  : fotonun enerjisi yasak enerji aralığından daha yüksek ise, foton soğurulur ve kalan enerji ısı olarak yayılır.

Fotonun soğurulması azınlık ve çoğunluk taşıyıcıların oluşmasına neden olur. Fotovoltaik uygulamalarda, ışık tarafından oluşturulan taşıyıcıların sayısı katkılanmadan dolayı güneş pilinde oluşan asıl taşıyıcı sayılarından daha azdır. Sonuç olarak, ışık düşürülmüş yarı iletkendeki çoğunluk taşıyıcıların sayısını önemli ölçüde değiştirmiş olamaz. Bu durum azınlık taşıyıcılar için de geçerlidir. Işığın düşmesiyle güneş pilinde oluşan çoğunluk taşıyıcılarının sayısı, karanlıktaki katkılanmış azınlık taşıyıcıların sayısından daha fazladır [11]. Çünkü katkılanma sırasında azınlık taşıyıcıların yoğunluğu çok düşüktür. Aydınlatılmış güneş pilindeki azınlık taşıyıcılarının sayısı, ışık kaynaklı taşıyıcıların sayısı ile orantılıdır [12].

## 2.5. Soğurma Katsayısı

Soğurma miktarı, belirli dalga boyundaki ışığın malzeme içerisinden ne kadar geçtiği hakkında bilgi verir. Düşük soğurma miktarına sahip olan bir malzemenin soğurması çok düşüktür. Soğurma miktarı malzemeye ve üzerine düşülen ışığın dalga boyuna bağlıdır. Yarı iletken malzemelerin üzerine düşen ışığın enerjisinin yasak enerji aralığından küçükse, elektron valans bandından iletkenlik bandına uyarılamaz. Dolayısıyla ışık soğurulmadığı için keskin soğuma kenarlarına sahip olurlar. Şekil (2.4)'de gösterildiği gibi, fotonun enerjisi yarı iletkenin yasak enerji aralığından büyük ise soğurma miktarı sabit değildir. Miktar, dalga boyuna bağlı olarak değişir. Fotonun soğurulma olasılığı, fotona ve elektronun etkileşim sonucu bir enerji bandından diğerine geçmesine bağlıdır. Eğer fotonun enerjisi yasak enerji bant aralığına yakınsa, soğurma düşük olur çünkü fotonlar sadece valans bandının yakınındaki elektronlarla etkileşir.



**Şekil 2.4.** malzemelerin soğurma katsayısına bağlı dalga boyu grafiği.

Soğurma katsayısı

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (2.2)$$

olarak ifade edilir.  $\alpha$  soğurma katsayısı, Eşitlik (2.2) bağıntısında olduğu gibi sönüm katsayısı  $k$  ve dalga boyu  $\lambda$  bağlıdır.

## 2.6. Geri Birleşme Çeşitleri

Valans bandından iletkenlik bandına çıkmış olan herhangi bir elektron yarı kararlı durumdadır. Bir süre sonra valans bandında düşük enerji seviyelerinde daha kararlı hale gelir. Elektron valans bandında kararlı hale geldiğinde, bir boşluğun yerini doldurarak boşluğun yok olmasına neden olur. Bu sürece geri birleşme denir. Yığın tek kristal yarı iletkenlerde üç çeşit geri birleşme vardır. Bunlar:

- Işımalı geri birleşmeler.
- Auger geri birleşmeler.
- Shockley- Read- Hall geri birleşmeleridir.

### **2.6.1. Işımalı (bant – bant ) geri birleşme**

Işımalı geri birleşmede, yarı iletkenin aralığı doğrudan geçişli yasak enerji aralığına sahipse gerçekleşir. Işık yayan diyotlar (LED) ile aydınlatılan yarı iletkenlerde en çok bu çeşit geri birleşmeler gözlenir. Uzay uygulamalarında kullanılan güneş pilleri genelde GaAs gibi doğrudan yasak enerjili malzemelerden yapılırlar ve bu tür ışmalı geri birleşmeler gerçekleşir. Ayrıca çoğu karasal güneş pilleri de silikondan yapılırlar [7]. Bu piller dolaylı yasak enerji aralıklarına sahip yarı iletken malzemelerdir. Bu nedenle ışmalı geri birleşme ihmal edilebilecek kadar çok düşük miktarlarda oluşur. Işımalı geri birleşmelerin karakteristik özelliği, iletkenlik bandındaki elektron ile valans bandındaki boşluğun doğrudan birleşerek bir foton ışınması yapmasıdır. Yayınlanan fotonun enerjisi, yasak enerji aralığının enerjisine yakın olur.

### **2.6.2. Kusur seviyelerinden geri birleşmeler**

Kusurlardan dolayı oluşan geri birleşmeler aynı zamanda Shockley- Read- Hall ya da SRH geri birleşmeleri olarak da adlandırılırlar [7]. Bu geri birleşmeler, çok saf ve kusursuz malzemelerde meydana gelmezler. SRH geri birleşmeleri iki aşamada gerçekleşirler. Bu aşamalar şunlardır:

- Kristal örgüdeki kusura girerken elektron ya da boşluk, bir enerji düzeyindeki yasak enerji bölgesinde hapsedilirse oluşur. Bu kusurlar malzeme katkılanması sırasında istenmeden oluşabilirler.
- Elektron ısı olarak tekrar ışın yaparak iletkenlik bandına çıkmadan önce yine aynı enerji düzeyine çıkarsa, geri birleşme olur.

Elektron bir boşluk ile geri birleşmesi yerine ki valans bandından aynı enerji düzeyine hareket etmesidir, iletkenlik bandı kenarında tekrar ışın yapması daha olasıdır. Bu nedenle yasak enerji aralığına yakın olan enerji düzeyleri geri birleşmeler için daha etkilidir.



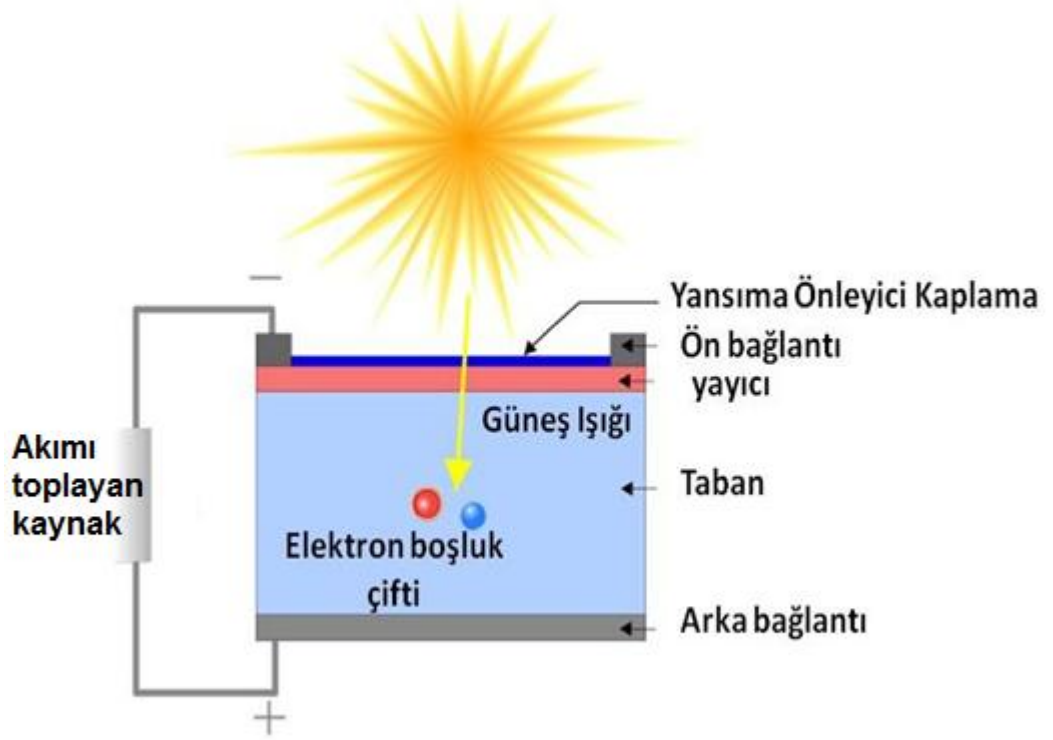
### **2.6.3. Auger geri birleşmesi**

Auger geri birleşmeleri üç taşıyıcı içerirler. Bir elektron ve bir boşluk geri birleşmesi, enerjisi ısı ya da foton olarak yayımlamaktansa, üçüncü taşıyıcı olan iletkenlik bandındaki elektrona verir. Böylece bu elektron geri iletkenlik bandının kenarına döner [7].

Auger geri birleşmeleri, çok katkılanma sonucu yüksek taşıyıcı yoğunluğu olduğu durumda gerçekleşir. Silikon tabanlı güneş pillerinde, Auger geri birleşmeleri güneş pillerinin verimini ve ömrünü belirlerler. Malzemeye ne kadar çok katkılanma yapılırsa Auger geri birleşmelerinin ömrü o kadar azalmış olur.

### **2.7. Güneş Pili Yapısı**

Güneş pili, güneş ışığını doğrudan elektriğe çeviren aygıttır. Işığın güneş pili üzerine düşürülmesiyle hem akım hem gerilim oluşturarak elektrik gücü elde edilir [13]. Bu işlem iki aşamada gerçekleşir. Öncelikle seçilen malzemenin ışığı soğurmasıyla elektron daha yüksek enerji seviyesine çıkar. İkincisi ise, bu yüksek seviyedeki elektronun güneş pilinden dış devreye hareket etmesidir. Elektron enerjisini devreye daha sonra da güneş piline dağıtır [14]. Fotovoltaik enerji dönüşümlerinde kullanılan malzemelerin ve işlemlerinin çeşitliliğinin olmasına rağmen temelde kullanılan yarı iletken malzemeler p - n eklemleridir.



**Şekil 2.5.** Güneş pilinin yapısı.

Güneş pilinin yapısı Şekil (2.5)'de gösterilmiştir. Gelen güneş ışığı yarı iletken malzemede elektron boşluk çifti oluşturmak için yeterli enerjiye sahipse, oluşan bu elektron boşluk çifti geri birleşmeden önce dış devre ile toplanarak bir akım kaynağı oluşmuş olur.

Güneş pillerinin çalışmasındaki temel adımlar aşağıda özetlenmiştir:

- Akım oluşturmak için ışık kaynaklı taşıyıcıların toplanması.
- Güneş pilinden gerilim oluşturulmak.
- Güç kaynağı ve dirençteki güç kaybının oluşması

## 2.8. Işık Kaynaklı Akım

Güneş pilinde akım oluşturulması "ışık kaynaklı akım" olarak bilinir. Bu işlem iki aşama şeklinde gerçekleşir. İlk aşama, gelen fotonun soğurularak elektron boşluk çiftinin oluşturulmasıdır. Elektron boşluk çifti ise, gelen foton enerjisinin yavaş

enerji aralığından büyük olması ile elde edilir. P tipi malzemedeki elektronlar ve n tipi malzemedeki boşluklar yarı kararlı durumdadırlar. Eğer taşıyıcılar geri birleşirse bu durumda elektron boşluk çifti yok olur ve akım ya da güç oluşmaz [3,6].

İkinci aşamada ise, bu yüklerin p - n eklemeleri tarafından toplanmasıyla elektron boşluk oluşturularak geri birleşmeler engellenir. Taşıyıcılar p - n eklemesindeki elektrik alan etkisiyle ayrılırlar. Eğer ışıktan dolayı oluşturulan azınlık taşıyıcılar p - n eklemine ulaşırlarsa, bu eklemdeki elektrik alanı sayesinde sürüklenir ve artık çoğunluk taşıyıcısı haline gelirler.

## 2.9. Fotovoltaik Etki

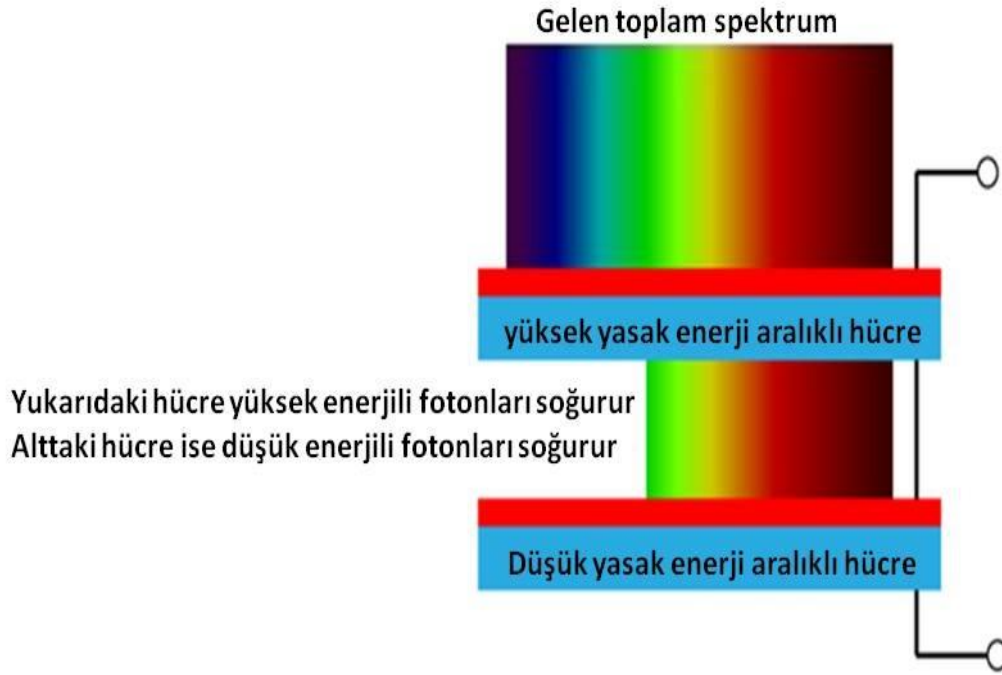
Güç oluşturmak için, bir gerilim oluşturulması aynı zamanda bir akım da oluşturulması gerekir. Güneş pillerinde gerilim “fotovoltaik etki” ile gerçekleşir. Fotovoltaik etki, bir yarıiletken malzeme üzerine enerjisi yasak enerji aralığına eşit ya da büyük bir foton düşürüldüğünde yarı iletkenin değerlik bandındaki bir elektronun iletkenlik bandına çıkmasını sağlar ve değerlik bandında geriye bir boşluk bırakılmasına denir [8].

Eklemde ışık tarafından oluşturulan taşıyıcılar n tipindeki elektronların p tipine doğru hareket etmesine neden olur. Kısa devre durumunda herhangi bir yük oluşmaz ve taşıyıcılar aygıttan ışık tarafından oluşturulan akım ile dışarı çıkarlar. Ayrıca eğer ışık kaynaklı taşıyıcıların güneş pilinden çıkmaları engellenirse, bu taşıyıcılar p – n eklemine n tipi tarafındaki elektronların artması ve p tipi tarafındaki boşlukların sayısının da artmasına neden olurlar. Bu yükler arasındaki dağılıma eklemde bir net elektrik alanı azaltacak yönde bir elektrik alan oluşturur. Elektrik alan ileri besleme akış akımı için bir bariyer yaratır ve elektrik alanın azalmasıyla akış akımı artar. P – n ekleminden gerilimin geçmesiyle yeni bir denge durumu sağlanır. Açık devre koşulunda ise eklemdeki ileri besleme akış akımı artar. Bu durum ileri besleme akışı ışık tarafından oluşturulan akımla dengeye gelene kadar devam eder ve ardından net akım sıfır olur. Bu iki akımın dengeye gelmesini sağlayan gerilime “açık devre gerilimi” denir.

## 2.10. Fotovoltaik Verimi Artırmak İçin Kullanılan Yöntemler

### 2.10.1. Tandem hücreler

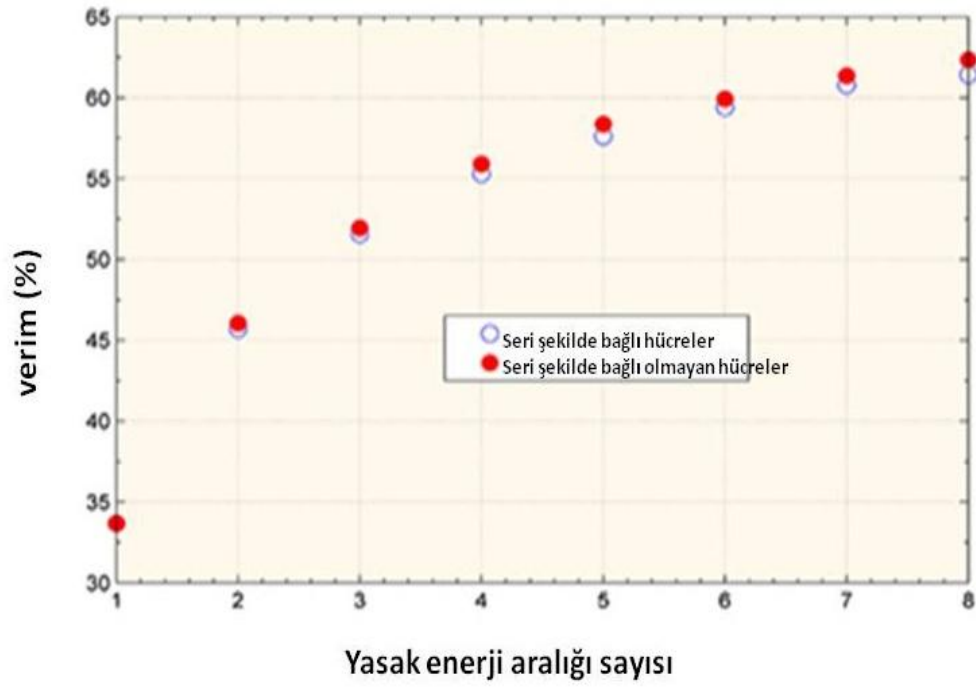
Güneş pillerinin verimini artırmak için kullanılan yöntemlerden biri güneş spektrumunu ayırarak, her bölüm için optimize edilmiş ayrı bir güneş pili kullanmaktır [15].



**Şekil 2.6.** Tandem hücrelerin yapısı.

Tandem güneş pilleri tek bir hücre olarak ya da seri şekilde de bağlı olarak kullanılır. Seri bağlı Tandem hücreler basit bir şekilde üretilebilir ancak akım her bir hücredeki yasak enerji aralığına bağlı olarak değişir. Tandem hücreler, her bir katmanın altına mono- litik olarak büyütülmesi ile elde edilirler [16,7]. Yasak enerji aralığının sayısı arttıkça aygıtın verimi de artar.

Çok katmanlı karakteristik Tandem hücrelerinin verimi % 5,84 civarına ulaşır [9].

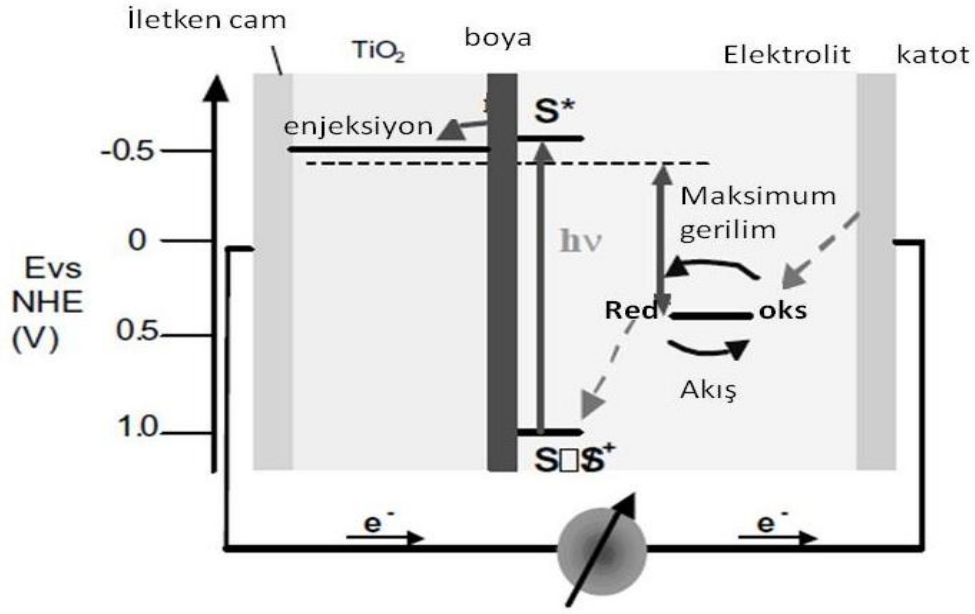


**Şekil 2.7.** Seri ve seri şekilde bağlı olmayan Tandem hücrelerinin yasak enerji sayısına bağlı olarak verim yüzdesinin değişimi.

Şekil (2.7)'de doğrudan spektrum AM = 1,5 olarak alınmıştır [7].

### 2.10.2. Graetzel hücreleri (Dye – Sensitized) güneş pilleri

Fotovoltaik alandaki katı fazlı aygıtların yerini nano kristal ve iletken polimer filmler almaya başlamıştır [13]. Artık klasik olarak katı fazlı aygıtların yerine bir elektrolit, sıvı, jel ya da katı ile değiştirilmesinden yararlanılarak fotoelektrokimyasal hücre elde edilir. Bu çalışma prensibine dayanan aygıtların yüksek dönüşüm verimine sahip oldukları gözlenmiştir [13].



**Şekil 2.8.** Graetzel hücresinin şematik gösterimi.

Şematik olarak Şekilde (2.8)'da Graetzel hücresinin çalışma prensibi görülmektedir. Sistemin temelinde nano büyüklükte parçacıklardan oluşmuş gözenekli oksit katman bulunmaktadır. Bunlar elektronik iletimi sağlamak için bir aradadırlar. Malzeme olarak  $TiO_2$  ya da  $ZnO$  ve  $Nb_2O_5$  gibi geniş yasak enerji aralığına sahip olan malzemeler kullanılabilir. Nanokristal film yüzeyinde tek katmanlı yük transferi sağlayan boya bulunur. Yapıdaki organik boyaya foton düşürüldüğü zaman, boya fotonun enerjisini soğurur ve elektronik olarak uyarılmasına neden olur [13,17]. Boyanın iletkenlik bandındaki elektron yarıiletkenin iletkenlik bandına geçer ve boya kararsız halde olur. Kararlı hale geçmek için iyodin elektrolitinden bir elektron alır.

Elektrolitteki elektronlar boyadaki geri eski durumuna döner. Organik çözücüler, iyodin/tri- iyodin çifti gibi redoks sistemi içerirler. İyodin ile hassaslaştırılmış oksitlenmiş boyanın iletkenlik bandındaki elektronlarla tekrar oluşturulur. Tri-iyodinün elektrolit içerisinde azalmasıyla iyodin oluşturulur ve dış devreden elektron akışı ile devre tamamlanır. Aydınlanma koşulu altındaki gerilimin, katıdaki elektronun Fermi enerjisi ile elektrolitteki redoks potansiyeli arasındaki farka eşit olur [16]. Açık devre koşulunda elektron yoğunluğu tekrar birleşmeden dolayı

dengelenir ve enerji farkı ( $E_f - E_{redoks}$ ) açık devre gerilimini  $V_{OC}$  belirler. Yoğun olmayan güneş ışığı için ise  $E_f$ 'nin geniş bant aralıklı yarıiletkenin iletkenlik bandına kayması mümkün değildir  $V_{OC}$ 'nin üst limiti elektrolitin iletkenlik bandının enerjisi  $E_{CB}$  ile  $E_{redoks}$  arasındaki farkla belirlenir.

Dolayısıyla aygıt elektrik gücünü herhangi bir kalıcı kimyasal değişim olmadan ışıktan elde edilmiş olur. Foto kimyasaldaki değişim, güneş dönüşüm veriminin AM 1,5 olduğunda %10 civarına kadar ulaşır.

### **2.10.3. Kuantum sınırlanmış yapı ve kuantum noktalı fotovoltaiik pillerin çalışma prensipleri**

Kuantum noktalı güneş pilleri ile Dye- Sensitized güneş pillerinin çalışma prensipleri benzerdir. Kavramsal olarak Dye- sensitized güneş pilleri (DSC'ler) ile çok ince soğurucu hücreler arasındaki benzerlik ve farklılıklar vardır [18]. Katmanlı kuantum nokta güneş pilleri ve başka bir deyişle soğurucu film, elektron ve boşluklar arasında konumlanarak çok katmanlı kuantum nokta oluşturmaktadır. Katmanlı kuantum nokta güneş pilleri, foto elektrokimyasal hücreler ve katı fazlı aygıtlar olarak görülmektedir.

Dye- Sensitized güneş pilleri ve kuantum noktalı güneş pillerinin geniş alanlı uygulamaları için elektrolitin sıvı kısmının katı fazlı iletken ile değiştirmek, çoğunlukla kapatma kısmındaki zorlukları azaltmak için kullanılmaktadır. Aradaki fark katı fazlı hücrelerin oksit/katı ara yüzeyinde oluşan akımın yön değiştirmesine neden olur [19]. Geniş bant aralıklı yarı iletken katmanları, elektrotların geri birleşmeleri engellemek için kaplanır [16].

Fotovoltaiik hücreler, genellikle teknoloji temellerine bağlı olarak; birinci, ikinci ve üçüncü nesil aygıtlar olarak sınıflandırılırlar. Bugün fotovoltaiik dönüştürücüleri arasında tek ve çok kristal p – n eklem silikon hücreleri %85 oranında kullanılmaktadır. Bunlara bu yüzden birinci nesil aygıtlar denmektedir. Silikon tabanlı hücrelerin maliyetlerinin yüksek olmasının nedeni ise yüksek miktarda saf malzemeye gereksinim duymalarındandır [18,19].

İkinci nesil fotovoltaikler ince filmler üzerine büyütülmektedir. Genellikle şeffaf bir iletken ile elektrot arasında biriktirilerek elde edilirler. Şuan ki ikinci nesil fotovoltaik modüllerinin kullanımı %15 civarındadır ve bunlarda CdTe üzerine büyütülmektedirler. Ayrıca fotovoltaik panellerinde  $\text{CuInS}_2$ ,  $\text{CuIn}$ ,  $\text{CuInGaSe}_2$ , ya da amorf ve nano kristal silikon kullanılmaktadır.

Birinci ve ikinci nesil tek eklemlili fotovoltaik hücreleri spektrumun % 39'unu oluşturmaktadır. Işığın elektrik gücü dönüşüm verimine bağlı olan termodinamik limite, Shockley – Queisser limiti denir. Bunun oluşmasının nedeni ise enerjisi yasak enerji aralığından küçük olan fotonların soğurulamamasıdır. Ancak enerjisi yasak enerji aralığından büyük olan fotonların enerji yayınımına sebep olarak malzemenin ısınmasına neden olur. Üçüncü nesil güneş pilleri ise çoklu eklem fotovoltaik hücreleridir. Optik dönüşümler, iyonizasyon etkisinden dolayı çoğunluk taşıyıcı oluşumları hücredeki safsızlık sayesinde verimi Shockley- Queisser limitinin ilerisine taşımaktadır. Yoğun güneş ışığı için çoklu eklem hücrelerinin dönüşüm verimi %40 olarak kaydedilmektedir. Kuantum nokta tabanlı güneş pillerinin ortak özelliği, eksitonun soğurma malzemesinde kuantum hapsi nedeniyle soğurulmasına bağımlılığıdır. Kuantum noktalı güneş pilleri, kuantum noktalarının tek katmanlı geniş bant aralıklı malzemelerde sentezlenmesine dayanır.

Soğurma spektrumu, kuantum noktalarının boyutu değiştirilerek fotovoltaik uygulamalarında kullanılacak uygun duruma getirilebilirler. Kuantum nokta tabanlı birçok güneş pillerinin yapımı, geniş bantlı nano yapıların kuantum noktalarında sentezlenmesiyle elde edilen fotokimyasal hücrelerdir. Bunlar elektrolit içerisine daldırılmış kuantum noktalı filmler, kuantum noktalı/polimerin kaynaşması ve kuantum noktaların elektron ve boşluklar arasına sandeviçlenerek hazırlanmasıyla elde edilen katı fazlı hücrelerin kullanılmasından elde edilmişlerdir.

Nanokompozit güneş pilleri farklı şekil ve geometrilerde elde edilebilme özelliğinden dolayı dalga entegrasyonu rahatlıkla sağlamaktadır. Soğurma spektrumunu değiştirebilme özelliğinden dolayı tek eklemlili fotovoltaik hücreleri, üçüncü nesil çoklu eklem aygıtlarının yapı taşı olarak kabul edilmektedir.

Shockley- Queisser limitini atlatmak için gelişmiş yöntemlerden biri ara bant ve kuantum kuyulu güneş pilleridir. Bunlarda çoklu taşıyıcı oluşturmada kullanılan



kuantum nokta tabanlı hücre, iyonizasyon çarpışması ve çoklu eklem Tandem hücreler ile elde edilmektedir. Ara bant ve kuantum kuyulu güneş pilleri fotonları ara bant aralığı enerjisi ile elektrik enerjisine çevirebilir. Ara bant aralığındaki elektronlar yarı kararlı durumdadır, ara bandın ya da kuantum kuyusu durumuna uyarabilmektedirler. Fotovoltaj oluşumu, elektronun ikinci bir fotonu soğurarak iletkenlik bandına çıkmasını sağlar [16].

Kuantum noktalı güneş pilleri, üçüncü nesil tandem aygıtların alt hücrelerinde kullanılmak için uygun potansiyele sahiptir. Tek eklemli güneş pillerinin çoklu eklem aygıtlara göre yüksek dönüşüm verimine ulaşmalarının çok kritiktir. Kuantum hapsi soğurmayı ayarlama çok kullanışlı bir yöntem iken, yüksek performanslı çoklu eklem hücrelerine de çok uygundur. Örneğin elektron boşluk çiftinin oluşturduğu elektriksel enerji, fotonun soğurmadaki enerjisine ulaşmaktadır (termodinamik limitler içerisinde). Her bir eklem için soğurma, kuantum noktaların büyüklüklerini değiştirilerek elde edilebilir. Ancak elektron iletkenliği de değiştiğinden dolayı uyarılmış seviyedeki kuantum nokta ile nano yapıdaki iletkenlik bandı arasındaki enerji farkı hesap edilerek değişiklikler uygulanmaktadır.

Yığın haldeki katıların optik özellikleri genellikle boyutlarına bağlı olarak değişmez ama boyutları küçüldükçe özellikleri de değişir. Bu boyuta bağlı değişime kuantum hapsi etkisi denir. Heisenberg belirsizlik ilkesi gereği eğer bir parçacığı x ekseninde  $\Delta x$  uzunluğundaki bir bölgeye hapsedersen momentumu Eşitlik (2.3) ifadesi ile verilir[18].

$$\Delta P_x \approx \frac{\hbar}{\Delta x} \quad (2.3)$$

Eğer parçacık serbest ise bunun kütlesi m'dir ve x yönündeki hapsi bize ek bir kinetik enerji verir.

$$E_{\text{hapsedilen}} = \frac{(\Delta P_x)^2}{2m} \approx \frac{\hbar^2}{2m(\Delta x)^2} \quad (2.4)$$

X yönündeki termal hareket sırasındaki enerji hapsedilen enerjiden küçük olduğu durumlar da anlam kazanır. Eşitlik (2.5) bağıntısında  $k_B$  Boltzman sabiti ve T sıcaklık olarak ifade edilir [18].

$$E_{\text{hapsedilen}} \approx \frac{\hbar^2}{2m(\Delta x)^2} > \frac{1}{2} k_B T \quad (2.5)$$

Kuantum boyut etkisinin önemi ise;

$$\Delta x \approx \sqrt{\frac{\hbar^2}{mk_B T}} \quad (2.6)$$

Oda sıcaklığında olan bir yarıiletkendeki elektron için,  $m_e^* = 0,1 m_0$   $\Delta x$  değeri  $\sim 5\text{nm}$  civarındadır. Eşitlik (2.6)'da verildiği gibi eğer  $\Delta x$  de Broglie dalga boyu ile aynı mertebede ise denklem gerçekleşir ve termal hareketin de Broglie dalga boyu;

$$\lambda_{\text{deB}} = \frac{p_x}{\hbar} \quad (2.7)$$

**Tablo 2.1.** Malzeme boyutunun kuantum hapsi ve serbest boyutunun sınırına etkisi.

Yapı	Kuantum Sınırlama	Serbest Boyutun sayısı
Yığın	Yok	3
Kuantum duvarı	1 boyutta	2
Kuantum teli	2 boyutta	1
Kuantum noktası	3 boyutta	0

Tablo (2.1)'de de görüldüğü gibi, elektronların bir, iki ya da üç boyutta hapsolmesine bağlı olarak boyut etkileri meydana gelmektedir. Yığın malzemede elektronlar ve boşluklar enerji bandında serbest şekilde üç yönde hareket ederler dolayısıyla 3 serbestlik derecesine sahiptirler. Kuantum duvarında elektronların bir yöndeki hareketlerinde sınırlama olduğu için iki serbestlik derecesi, kuantum telinde ise iki yöndeki hareketinin kısıtlanmasından dolayı bir serbestlik derecesine sahiptirler. Kuantum noktalarında elektronların üç boyuttaki hareketlerinde kısıtlama olduğu için sıfır serbestlik derecesine sahip olurlar. Kuantum noktaları aynı zamanda üç boyutlu kuantum duvarları olarak da tanımlanır. Dolayısıyla özellikleri üç boyuttaki hareketin kuantumlanma enerjileri:

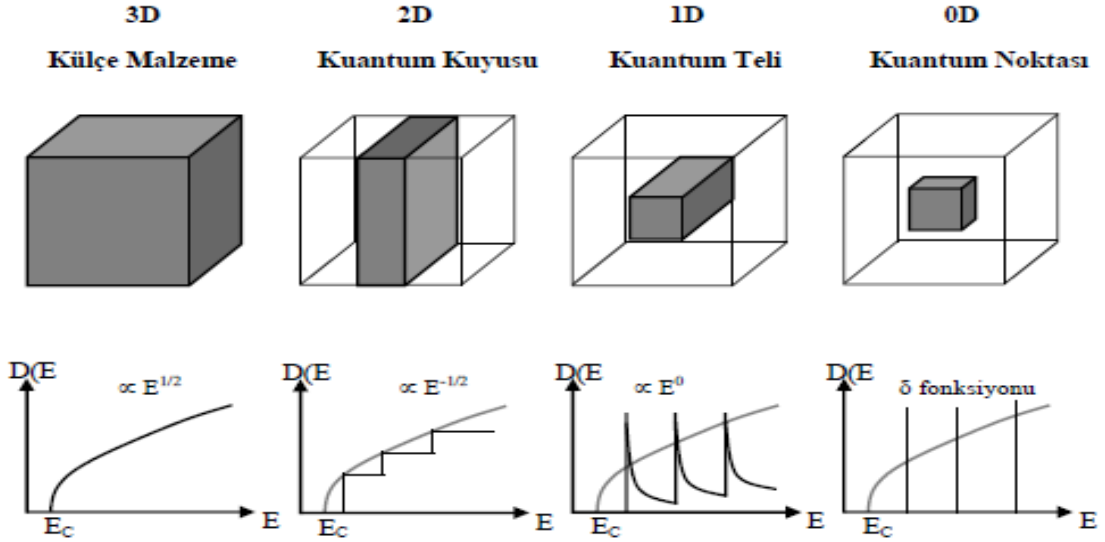
$$E(n_x, n_y, n_z) = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m^*} \left( \frac{n_x^2}{d_x^2} + \frac{n_y^2}{d_y^2} + \frac{n_z^2}{d_z^2} \right) \quad (2.8)$$

$n_x, n_y, n_z$  kuantum numaraları, her yöndeki kuantumlanma seviyesini belirler.

Bütün yönlerde sonsuz engel olduğunu düşünüyoruz. Dolayısıyla her yöndeki enerji için bu Eşitlik (2.9) kullanılır:

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m^*} = \frac{\hbar^2}{2m^*} \left(\frac{n\pi}{d}\right)^2 \quad (2.9)$$

Burada  $n$  durumların kuantum sayısı,  $d$  ise kuantum kuyusunun kalınlığıdır. Dolayısıyla yapının enerji spektrumu, atomların enerji düzeyleri gibi tamamen ayrık olmaktadır. Atomlardan farklı olarak enerji düzeylerinin konumunu parçacıkların boyutunu değiştirerek değiştirmek mümkündür. İletkenlik bandındaki elektronun durum yoğunluğunun sistemin boyutunun azaltılmasıyla mümkündür [18].



**Şekil 2.9.** Parçacık büyüklüğüne bağlı durum yoğunluğu grafiği.

Şekil (2.9)'da parçacık büyüklüğünün durum yoğunluğuna bağlı grafiğidir. İnce katı çizgilerin bağlı olduğu basamak gibi görünen kuantum duvarları, iki boyutlu malzemeler içindir. Sıfır boyutlu kuantum noktalı malzemelerin durum yoğunluğu ise kalın katı çizgiler şeklinde görünür ve bir seri delta fonksiyonu şeklindedirler. Üç boyutta elektronların sınırlanması, elektron ve boşluğun üst üste gelmesi kuantum noktalarının verimini artırır. Enerji düzeylerinin durum yoğunluğunun ayrık olması ise termal olarak yüklerin banttaki ayrıklığını azaltır [16,18].

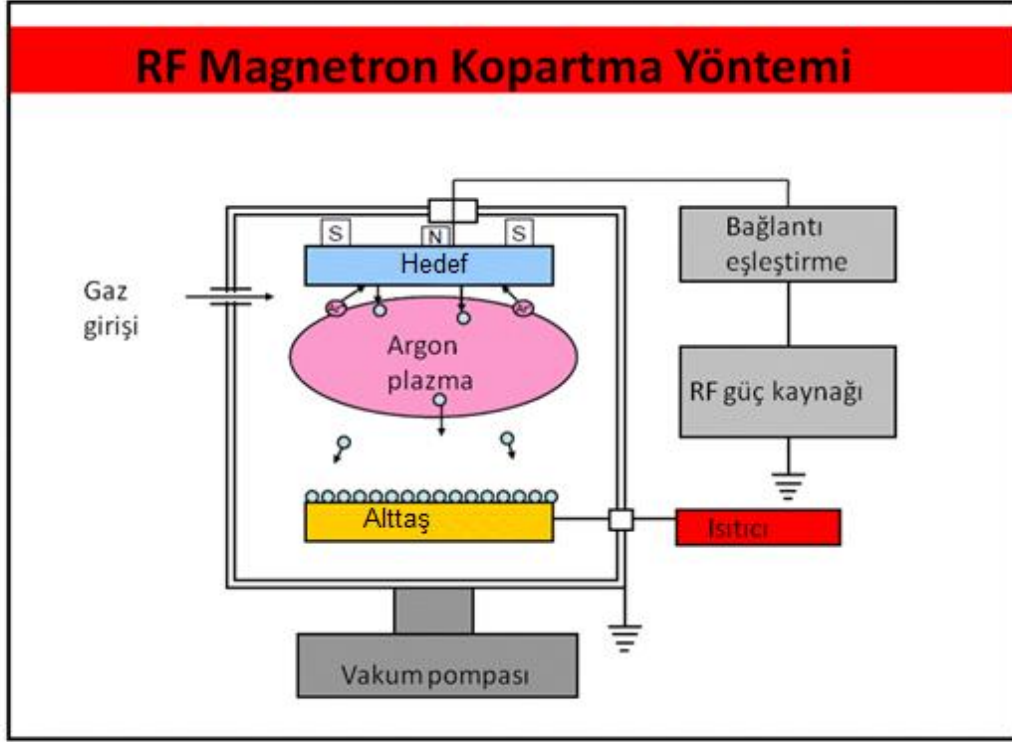
### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. RF Magnetron Kopartma Tekniği

İnce film büyütmede kullanılan kopartma tekniği hedef malzemeden atomun koparılıp büyütölmek istenilen alttaş üzerine biriktirilmesi yöntemidir. Bunun için vakum odası genellikle  $10^{-5}$  Torr civarındaki basınç değerinde tutulur [20]. Hedef malzeme negatif potansiyeldeki elektrotta, alttaş ise pozitif elektrotta yerleştirilir. Hedef malzemeyi koparmak için genellikle Argon (Ag) gibi asal gazlar kullanılır [21]. Bunun sebebi vakumdaki elemanlarla hedef malzemenin etkileşime girmesini engellemektir. Asal gaz olarak Ar kullanılması nedeniyle ise Ar moleküllerin büyük olması, sistemden kolayca atılabilmesi ve tehlikeli bir gaz olmamasından dolayıdır. Vakum odasına gönderilen Ar gazı ortamda bulunan serbest elektronlarla esnek çarpışma yaparak Ar'nun iyonlaşmasına ve  $Ar^{+}$ 'ya dönüşmesine neden olur. Bu pozitif iyon negatif elektrotta bulunan hedef malzemeye çarpar ve kopan atomlar pozitif elektrottaki alttaş üzerine biriktirilir. Düşük basınç ve yüksek hızlarda kopartma gerçekleştirmek için negatif elektrotun altına (düzlemsel ya da silindirik) mıknatıslar yerleştirilir [20]. Bu mıknatısların oluşturduğu manyetik alan sayesinde ortamdaki serbest elektronların manyetik alana hapsedilmesine yardımcı olurken, o bölgedeki elektron yoğunluğu artmış olur. Kullanılan hedef malzemeye göre RF ya da DC güç kaynağı kullanılır [21]. Eğer hedef iletken bir malzeme ise, sabit bir gerilim iyonları ivmelendirmek için kullanılabilir. İyonlar hedef yüzeye çarptığı zaman yükler kolaylıkla malzemeye geçebilir, bu da herhangi bir yük birikmesine yol açmaz. Kullanılan hedef malzeme yalıtkan ise, yüzeye çarptığı sırada yükler iletkenlik bandında serbest şekilde hareket edemeyeceğinden yükleri birikmiş olur dolayısıyla malzemeden elektron kopartmak mümkün olamaz [22]. Bunu engellemek için, yüksek frekansta RF kaynağı kullanılır (~13,6 MHz). Yüksek frekanstaki hızlı değişimi ağır iyonlar takip edemeyeceğinden sadece elektronlar yükü nötrlemek için yüzeye çarparlar.

Kopartma yönteminin avantajlarından biri paralel plaka düzeneğinin kullanılmasıdır. Bundan dolayı hedefteki bütün malzeme aynı oranda kopartılır. Kopan malzemeler küçük parçacık boyutuna sahiptirler [23]. Atom ya da iyonun

sahip olduğu enerji yaklaşık (1 – 10 eV) aralığındadır. Şekil (3.1) RF magnetron kopartma tekniğinin şematik gösterimi bulunmaktadır.



Şekil 3.1. RF magnetron kopartma yönteminin şematik gösterimi.

### 3.2. Nanokompozit İnce Film Hazırlamak İçin Kullanılan Malzemeler ve Özellikleri

Kopartma tekniği kullanılarak hazırlanan ara bant güneş pili yapımında kullanılacak olan ZnO: Ge nanokompozit ince filmlerdir. Bu nanokompozit ince filmler ZnO (çinko oksit) ince filmi içerisine Ge (germanyum) parçacıklarının farklı büyüklük ve yoğunlukta katkılanmasıyla hazırlanmıştır.

ZnO'nun doğrudan geçiş bant aralığı 300K'de ~3,3 eV civarındadır. Bu da yeşil, mor ötesi ve beyaz ışık yayımında kullanılan aygıtlar için idealdir. Yığın haldeki ZnO'nun diğer özelliği oldukça yüksek kalitedeki tek kristale sahip olması ve büyük eksiton bağlanma enerjisinin bulunmasıdır (yaklaşık 60 meV) [26,27]. Eksiton bağlanma enerjisinin yüksek olması [24], oda sıcaklığı ve daha yüksek

sıcaklıklarda bant kenarına yakın bölgelerdeki yoğun eksitonik yayılım olmasıdır. Bu değer oda sıcaklığındaki termal enerjinin 2,4 katı kadardır ( $K_B T = 25$  meV).

ZnO'nun geniş yasak enerji aralıklı diğer malzemelere göre tercih edilmesinin diğer nedenleri; yüksek enerjili radyasyonlara ve sıvı kimyasal aşındırmadaki kararlılığıdır. Birçok deneysel çalışmalarda ZnO'nun yüksek enerjili radyasyonlara karşı çok dirençli olmasından dolayı uzay uygulamalarında sıkça kullanılmaktadır [25]. ZnO kolayca asitlerle ve alkalilerde aşındırılabilir. Bu da küçük boyutlardaki aygıtlarda kullanım kolaylığı sağlamaktadır. Bu özelliklerinden dolayı şeffaf ince film transistörlerde kullanılmaktadır ZnO tabanlı aygıtlarda ışığa karşı duyarlı olduklarından dolayı ışığı engellemesi için koruyucu kaplamalar yapılmaktadır.  $2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  değerine kadar yük taşıyıcısı ZnO'ya katkılanma sırasında eklenebilir. Kontrollü bir şekilde katkılanma yapıldığında elektriksel özelliklerinin değiştirilmesi de mümkündür. Birçok II-VI grubundaki yarı iletkenler kübik ya da wurtzite yapısında bulunurlar. Bunlar her bir anyonun 4 katyonun tetrahedronun köşelerini çevrelenerek elde edilirler. Bu tetrahedronlar tipik olarak  $sp^3$  kovalent bağlıdır. ZnO, II-VI grubundaki iyonik yarı iletkenler arasında yer alır. Wurtzite yapıdaki hekzagonal birim hücre 2 örgü parametresine sahiptir,  $c/a = \sqrt{\frac{8}{3}} = 1,633$  değerini verir [26].

Yarı iletkenlerdeki örgü parametresi [27] aşağıdaki faktörlere bağlıdır:

- Serbest elektron yoğunluğundan dolayı iletkenlik bandının bozulması;
- Yabancı atomların, kusurların ve bunların iyonik yarıçapı farklılıklarının (matris iyonlarının) konumlarına bağlıdır.
- Dışarıdan uygulanan zorlamalar
- Sıcaklık parametrelerine bağlıdır.

Optik aygıtlarda kullanılan ZnO ince filmler genellikle mükemmel piezoelektrik özelliği ve farklı alttaşlar için (kuartz, safir ve elmas), (0001) tercihli yönelmesi olduğu için ve ayrıca da doğada kolayca bulunmasından dolayı tercih edilmektedirler [26].

Ge elektriksel özelliklerine bakıldığı zaman elektron ve boşluklarının yüksek dielektrik sabiti ve küçük etkin kütleye sahip olduğu görülmektedir. Dolaylı geçiş (300K'de  $E_g = 0,66$  eV) ve doğrudan ( $E_0 = 0,78$  eV) geçiş enerji bantları arasındaki farkı ( $\Delta E = 0,12$ eV) çok küçüktür. Ge'daki eksitonların etkin Bohr yarıçapı 24 nm olarak hesaplanmıştır ve iyonik yarıçapı (0,53 Å) ile Zn'nun iyonik yarıçapı (0,74 Å) arasındaki fark küçüktür [27]. Bu elektronik bant özelliklerinden dolayı Ge'un yasak enerji aralığı, çevresindeki elektronik yapıyı daha kolay bir şekilde değiştirmeyi sağlar [25]. Ayrıca Ge'un ZnO yapısının içerisine katkılандığında alışıma yerine farklı büyüklükte Ge parçacıklar katılanmasına olanak verir. Ge parçacıklarının eklenmesiyle hazırlanan ZnO: Ge nanokompozit ince filmlerin güneş pili yapımında kullanılması için ideal hale getirilir.

### 3.3. İnce Film Karakterizasyonu

İnce film karakterizasyonu için kullanılan yöntemler aşağıda gösterilmektedir.

- X- Işını kırınımı (XRD) analizi,
- Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizi,
- X- Işınları Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) analizi,
- Spektrofotometre ile optik analiz,
- Aydınlık ve karanlık durumlarda ( I- V) akım - gerilim ölçümleri,
- Hall ve Van Der Pauw ölçüm yöntemleri ile elektriksel analiz.

### 3.3.1. X- Işını kırınımı (XRD)

X- Işınları kırınım desenleri ZnO: Ge nanokompozit ince filmlerin yapısal analizlerinin yapılması için kullanılır. Şekil (3.2)'de X- Işını toz kırınım metresinin fotoğrafı görülmektedir. Bu analiz yönteminde X- Işınları kristal üzerine geldiğinde elektronlar tarafından soğurulur ve elektronlar salınım (osilasyon) yapmaya başlarlar.



Şekil 3.2. X- Işını kırınım sisteminin fotoğrafı.

Salınan bu elektronlar bir X- Işını kaynağı gibi davranarak her yöne X- Işını fotonları yayar. Kristalin farklı bölümlerinden saçılan bu fotonlar toplanarak ölçülebilir bir X- Işını şiddeti oluştururlar. Kristalde paralel düzlem takımları olduğunu varsayan Bragg koşulunun sağlandığı bu durumda, saçılan X- Işınları yapıcı girişim yaparak birbirlerini güçlendirir. Her difraksiyon noktası, X- Işınlarının kristaldeki özel bir düzlem setinden (hkl) yansımalarıyla oluşur. Kristal aynı d aralığına ve yönelime sahip düzlemler üzerinde çok sayıda atom bulundursa, Bragg koşulu sağlandığında karşı gelen kırınım çizgileri çok şiddetli olacaktır, sadece birkaç atom varsa bu düzlemden oluşan yansıma zayıf olacaktır.



Bu yöntemle düzlemler arası uzaklık dolayısıyla örgü parametresi ve kristal büyüklük hesaplanabilir.

Parçacık büyüklüğü hesabı [26,29]:

$$d = \frac{0,9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.1)$$

Eşitlik (3.1)'deki Scherrer formülü ile hesaplanır.

d parçacık büyüklüğü,  $\lambda$  X- Işınlının dalga boyu,  $\beta$  (radyan cinsinden) yarı maksimumundaki tam genişlik,  $\theta$  Bragg açısını göstermektedir.

Ayrıca örgü parametresinin hesabı ise Bragg yasası ifadesi Eşitlik (3.2) ve ZnO kristal yapısı hekzagonal yapıda olduğu için Eşitlik (3.3) kullanılarak, Ge parçacıkları için ise tetragonal yapıda olduğu için Eşitlik (3.4) kullanılarak hesaplanır.

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (3.2)$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \frac{(h^2+hk+l^2)}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.3)$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2+k^2)}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.4)$$

Örnekler Rigaku marka X- Işınları kırınımı ile 1.5418 Å dalga boylu  $\text{CuK}_\alpha$  radyasyonu kullanılarak, adım aralığı  $0.02^\circ \text{s}^{-1}$  ve  $2\theta$  açısı  $20^\circ - 65^\circ$  aralığında ölçülmüştür.

### 3.3.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi

SEM, örneklerin morfolojisi, şekli, boyutu, bileşimi, kristalografisi hakkında bilgi edinebilmek için kullanılan analiz yöntemidir.

Taramalı elektron mikroskobu yüksek çözünürlüklü görüntü oluşturmak için vakum ortamında elde edilen ve aynı ortamda elektromanyetik lenslerle inceltelen elektron demeti ile incelenecek malzemeyi analiz etmekte kullanılır.

Mikroskopta oluşturulan görüntüler, elektron demetinin malzeme ile olan etkileşiminden ortaya çıkan ışımalar veya geri yansıyan elektronlar sayılarak

oluşturulur. Bunlar ikincil elektron yansımaları geri yansıma uğramış elektronlar, karakteristik X- Işınları, Auger elektronları, vs.dir.

### 3.3.3. X- Işınları fotoelektron spektroskopisi (XPS) analizi

XPS yaygın olarak kullanılan bir yüzey analiz tekniğidir. Bir atomun çekirdeği etrafındaki elektronlar kendi orbitallerinde farklı enerjilere sahiptirler. XPS sisteminde, yüzey bir foton kaynağıyla X ışınlarına maruz bırakılır ve bu ışınlar elektronların yörüngelerinden çıkmasına sebep olur (fotoelektronlar). Sistem içerisinde bir analizör ile bu fotoelektronların kinetik enerjileri ölçülür. Elektronların bağ enerjileri ve kinetik enerjileri fotonların toplam enerjisini oluşturur ve bu Eşitlik (3.5) ile verilmektedir.

$$B_E = h\nu - KE \quad (3.5)$$

Burada  $B_E$  : bağ enerjisi,  $h\nu$  : toplam enerji,  $KE$  : kinetik enerji'dir.

Bağ enerjisi, elementin elektronunun koptuğu orbitale ve elementin kimyasal haline bağlıdır. Bu yüzden, bağ enerjisi her bir elektron için özel bir niteliklidir. XPS sistemi de, bu özel bağ enerjilerini kullanarak, yüzeylerin kimyasal kompozisyonunu nitel ve nicel olarak ölçümü ile gerçekleştirir [29].

Örnekler nanokompozit ince film oldukları için katmanlardaki malzemelerin nicel ve nitel analizleri örneklerin belirli bölgedeki XPS ölçümlerinin X ışını enerjisi  $AlK_{\alpha}=1486,6$  eV ve (30, 60, 90, 120 ve 150 s) sürelerinde aşındırılarak tekrarlanmıştır. Zn 2p ölçümlerinin bağlanma enerjisi 1015,08 eV'tan ve Ge 2p için ise 1208,08eV'tan başlayarak 0,1 aralıklarla ölçüm alınmıştır. Her bir örnek için elde edilen bu veriler, incelenmek için Casa XPS programında C (karbon) piki düzeltilmesi yapılarak şiddete karşı bağlanma enerjisi grafikleri ile analiz edildi.

### 3.3.4. Spektrofotometre ile optik analiz

Ara bant güneş pili yapımında kullanılacak olan nanokompozit ince film örneklerinin yasak enerji aralıkları özellikle önem taşımaktadır [30]. Optik bant aralıklarının belirlenmesi, örneklerin optik yansımaya ve geçirgenlik ölçümlerinin yapılması ile gerçekleştirilmektedir [30,31].

Örneklerin optik ölçümleri İnce Film Laboratuvarında bulunan nkd 8000e Aquila spektrofotometre kullanılarak 30° geliş açısı ve 350-1100 nm aralığında olan, S ve P kutuplanmaları için yansımaya ve geçirgenlik ölçümleri alınarak elde edilmiştir. Elde edilen yansımaya (R) ve geçirgenlik (T) verileri Tauc bağıntısı kullanılarak yasak enerji aralığı hesabında kullanılmıştır.

Dolaylı geçiş soğurma kenarının Tauc bağıntısı Eşitlik (3.6) ile verilmiştir. Eşitlik Fermi enerji bant aralığı ile soğurma arasındaki bağıntıyı göstermektedir [31,32].

$$(\alpha hu)^{1/2} \approx (hu - E_g) \quad (3.6)$$

Enerji bağıntısı Eşitlik (3.7)'de verilmiştir:

$$hu = \frac{hc}{\lambda} \quad (3.7)$$

Burada h Planck sabiti ve c ışık hızı sabitleri yerine konulursa bağıntı (3.8) olarak yazılır.

$$hu \text{ (eV)} = \frac{1241 \text{ (eV.nm)}}{\lambda \text{ (nm)}} \quad (3.8)$$

Burada hu Fermi enerji bant aralığıdır.

Soğurma katsayısı ifadesi Eşitlik (3.9) ile verilmektedir.

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (3.9)$$

Soğurma ifadesi ise Eşitlik (3.10):

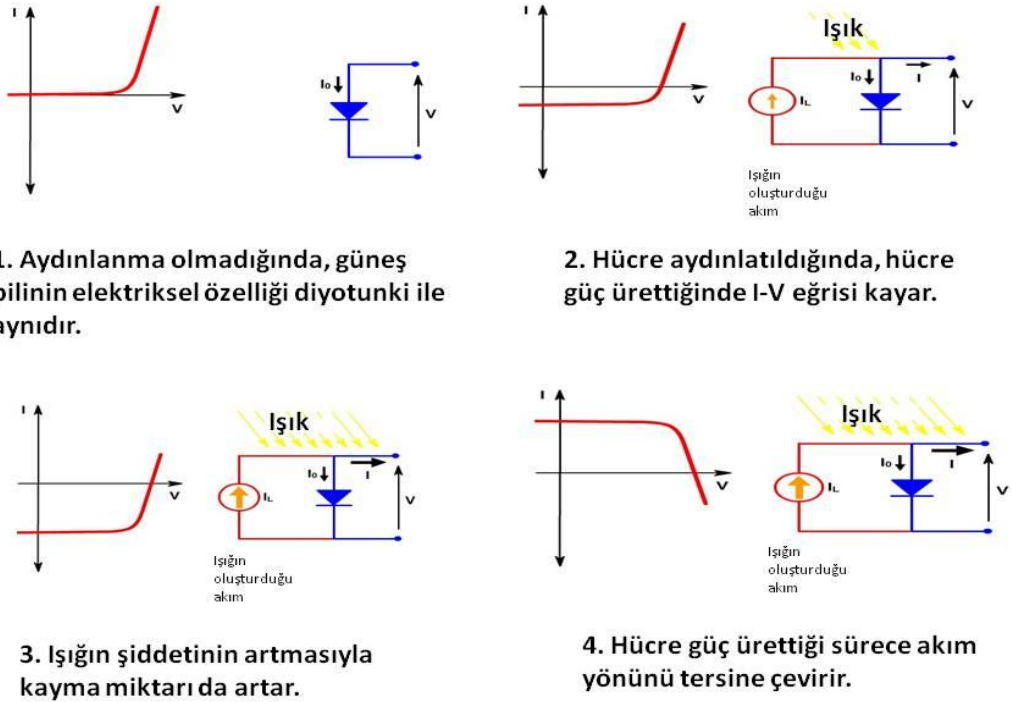
$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln\left(\frac{T}{1-R}\right) \quad (3.10)$$

$\alpha$  soğurma katsayısı, d ince filmin kalınlığı, T geçirgenlik katsayısı ve R yansımaya katsayısı olarak yazılmaktadır.

$(\alpha h\nu)^{1/2} - h\nu$  (foton enerjisi)'ne karşı grafik, soğurma kenarının  $h\nu$  ekseninde doğrusal olarak kestiği değer dolaylı geçiş bant aralığını vermektedir.

### 3.3.5. Aydınlanma ve karanlık koşullardaki (I- V) akım - gerilim ölçümleri

Güneş pillerinin I- V eğrisi, karanlık koşuldaki diyot güneş pillerinin ışık kaynaklı akımla I- V eğrilerinin üst üste gelmesidir. Işığın diyot üzerine düşürülmesiyle I- V eğrisi kaydırılır. Işıkla aydınlatılmış hücre, diyotun karanlık koşuldaki akımına eklenir [7,33].



**Şekil 3.3.** Işığın, diyotun I- V karakteristiği üzerine etkisi.

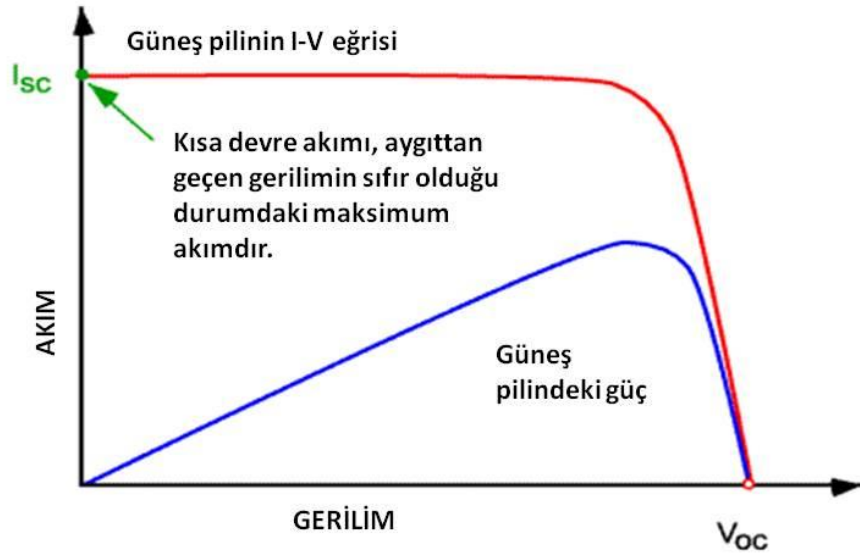
Şekil (3.3)'de görüldüğü gibi güneş pili hücresi aydınlanmadığında normal diyot gibi I- V eğrisine sahip olmaktadır. Ancak aydınlatılma başladığında I- V eğrisinde kayma oluşur ve bu kaymalar akım miktarı ile doğru orantılıdır [34]. Belirli bir değerden sonra hücre güç ürettiğinde I- V eğrisindeki akım ters çevrilir.

Güneş pillerinin I- V karakteristiğinden [7] belirlenen diğer parametreler ise;

- Kısa devre akımı  $I_{SC}$ ,
- Açık devre gerilimi  $V_{OC}$ ,
- Doluluk faktörü FF'tir.

### 3.3.5.1. Kısa devre akımı

Kısa devre akımı, güneş pilinden geçen gerilimin sıfır olduğu akım değeri yani güneş pilinin kısa devre yapıldığı durumudur ve  $I_{SC}$ 'ile gösterilmektedir.



**Şekil 3.4.** Güneş pilinin kısa devre akımı.

Kısa devre akımı, ışık kaynaklı yük taşıyıcılarının oluşturulması ve toplanmasıyla elde edilir. İdeal bir güneş pilinde kısa devre akımı, ışık kaynaklı akımlar ile aynıdır. Dolayısıyla kısa devre akımı güneş pilinden geçen en yüksek akımdır.

Kısa devre akımı şu faktörlere bağlıdır:

- Güneş pilinin alanı (Güneş pilinin alandan bağımsız yapmak için kısa devre akım yoğunluğu kullanılır).
- Fotonların sayısı (Gelen ışığın güç kaynağı).
- Gelen ışığın spektrumu (Birçok güneş ışığının spektrumu standart olarak AM 1,5 kabul edilir).
- Optik özellikler (Yansıma ve Geçirme).
- Güneş pilinin toplama olasılığı.

### 3.3.5.2. Açık devre gerilimi

Açık devre gerilimi güneş pilindeki maksimum gerilimdir ve akımın sıfır olduğu durumda gerçekleşir. Açık devre gerilimi güneş pilindeki ileri besleme durumuna bağlıdır.

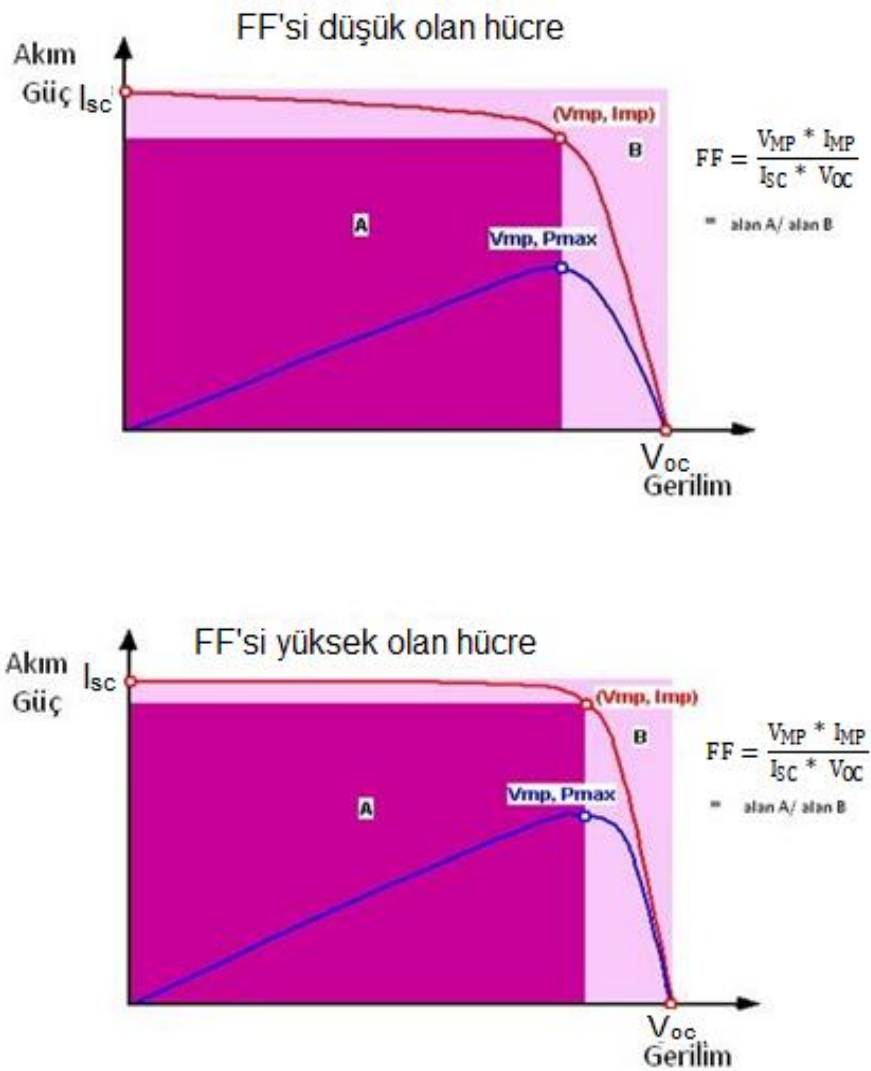


**Şekil 3.5.** Güneş pilinin I- V eğrisindeki açık devre gerilimi.

Açık devre geriliminin yasak enerji aralığına bağımlılığı Kısa devre akımının azalmasıyla yasak enerji aralığı artar, açık devre gerilimi ise yasak enerji aralığının artmasıyla birlikte artar. İdeal koşullarda açık devre gerilimi, ışımali geri birleşmeler tarafından sınırlıdır.

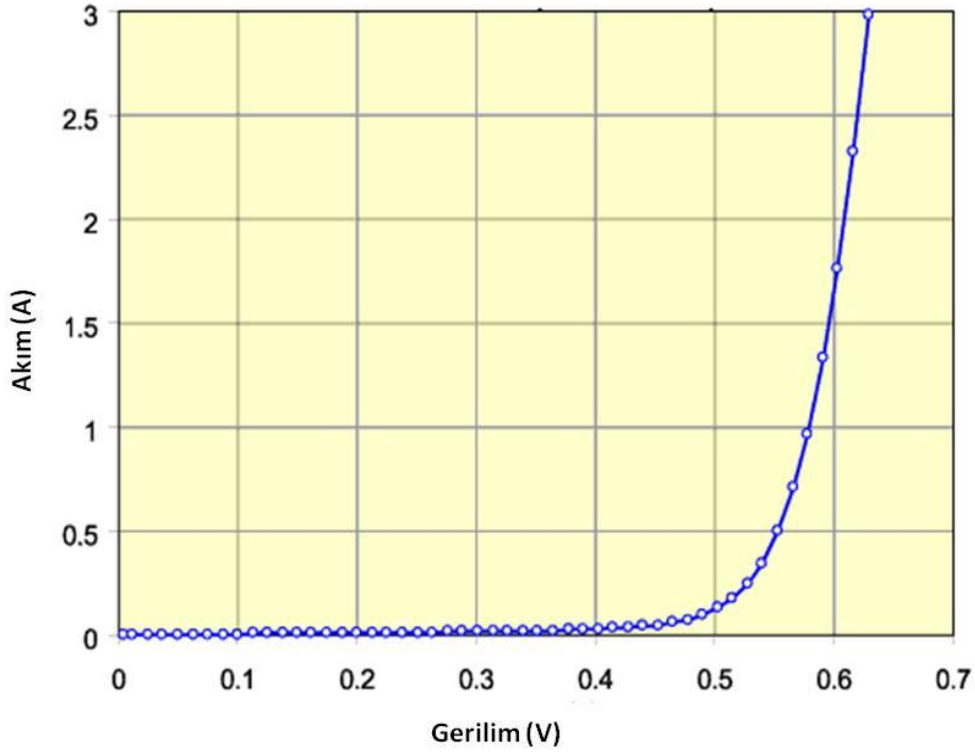
### 3.3.5.3. Doluluk faktörü

Doluluk faktörü FF ile tanımlanır, güneş pilindeki maksimum gücü tanımlar ve kısa devre akımı ile açık devre gerilimi ile bağlantılıdır. FF, güneş pilindeki maksimum güç üretiminin kısa devre akımı ile açık devre gerilimine olan oranı verir. Grafikselle olarak FF güneş pilinin karelilik özelliğinin bir ölçüsü olarak kullanılır. Ayrıca en geniş kare alanını dolduran I- V eğrisini de göstermektedir.



**Şekil 3.6.** Kırmızı çizgi çıkış akımını, mavi çizgi gücü temsil etmektedir.  $V_{mp}$  ve  $I_{mp}$  değerleri gerilimin ve akımın maksimum olduğu değerleri göstermektedir.

Diyotların özelliğini anlamak için karanlık I- V ölçümlerinden yararlanılır. Karanlık I- V ölçümleri elektriksel olarak devreye taşıyıcıların eklenmesi için kullanılır bu da ışık kaynaklı taşıyıcılardan daha fazladır. Karanlıktaki güneş pili geniş bir diyot gibi davranır. Karanlık I- V ölçümü diyotun eksponansiyel davranışı gibi gözükmektedir. Şekil (3.7)'de karanlık koşuldaki I- V eğrisinin doğrusal ölçekteki eğrisini göstermektedir.

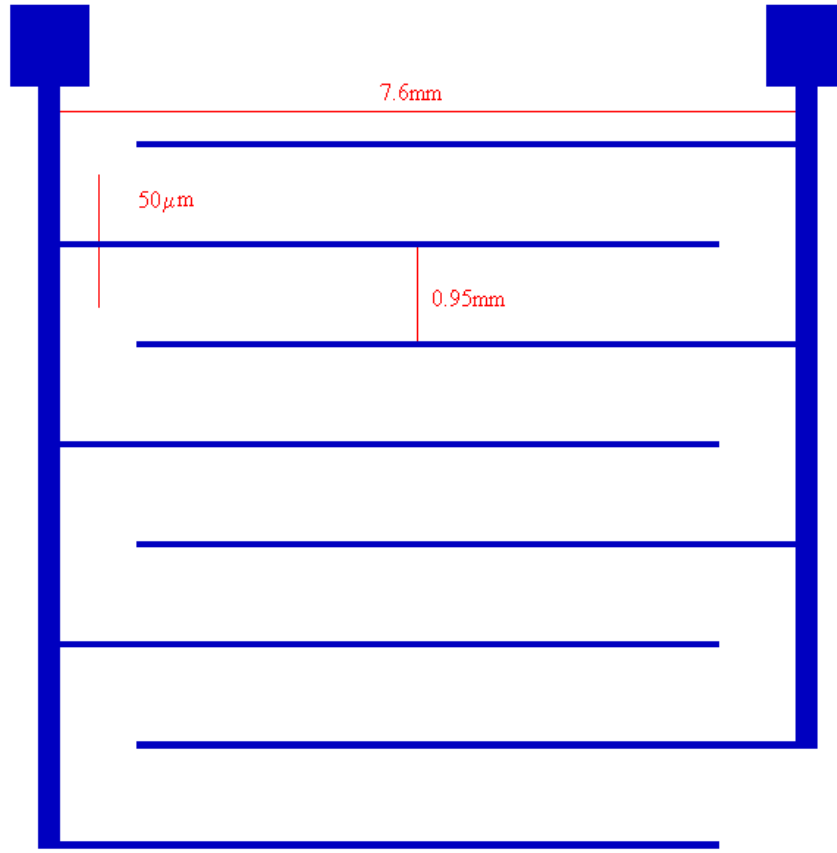


**Şekil 3.7.** Doğrusal ölçekte karanlık koşuldaki I- V eğrisi.

Örneklerin aydınlık ve karanlık I- V ölçümleri için ışıkla kaynaklı taşıyıcıların rekombine olmadan toplanabilmesi için örnek yüzeylerine ızgara şeklinde hatların oluşturulması gerekir. Bu hatlar taşıyıcıları toplayacak sıklıkta ve örneğin aydınlatılmasına izin verebilmek için oldukça ince yapılmalıdır. Bu hatların film yüzeyine kaplanması Bilkent Üniversitesi NANOTAM laboratuvarlarında temiz oda şartlarında gerçekleştirilmiştir. Örnek yüzeyine uygulanan hatlar için kullanılan fotomaskenin Şekil (3.8)'de verilmiştir. Örnekler öncelikle aseton (5 dk), izopropil alkol (5 dk) ve deiyonize su (5 dk) ile temizlendikten sonra azot gazı ile kurutulmuştur. Bunun ardından örnekler döndürerek kaplama metodu ile 7500



rpm hızla Az5214 fotorezist malzemesi kaplanmış ve 110°C sıcaklıkta 60 s süre ile kurutma işlemi uygulanmıştır. Daha sonra Şekil (3.8)'deki fotomaske ile geniş bantlı cıva lambası kullanarak 7.5mW/cm<sup>2</sup> güçle 1.9 s süre ile fotorezistin pozlandıktan sonra örnekler yine 110°C sıcaklıkta 130 s süre ile tersleme pişirmesine tabii tutulmuştur. Son olarak yine aynı güçte 4 s maskesiz pozlandırmanın ardından ¼ AZ400K/ deiyonize su geliştirme çözeltisinde yaklaşık 40 s geliştirmenin ardından yine deiyonize su ile durulanarak azot gazı ile kurutulmuştur.



**Şekil 3.8.** Aydınlık- karanlık I- V ölçümleri için örneklerin hazırlanmasında kullanılan fotomaske.

Örnekler elektron demeti buharlaştırıcısında  $3 \times 10^{-6}$  mbar taban vakum seviyesinde 150 nm Ag metali ile kaplandıktan sonra aseton içerisinde lift-off yapılarak ölçüme hazır hale getirilmiştir. Örneklerin, B 1500A yarıiletken parametre analizörü ile karanlık ve spektrumu 400 nm ile 800 nm aralığında olan beyaz LED aydınlatması ile aydınlık ölçümleri yapılmıştır.

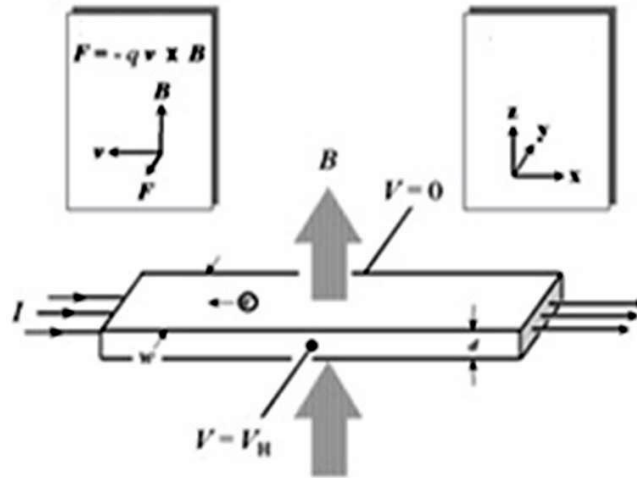
### 3.3.6. Hall ve Van Der Pauw ölçüm yöntemleri ile elektriksel analiz

İnce filmlerin elektriksel özelliklerini belirleyen bazı faktörler vardır. Bu faktörler aşağıdaki gibidir:

- Film kalınlığı,
- Örgü boyutu,
- Safılık,
- Yüzey pürüslüğü,

Malzemenin tipini, elektriksel taşıyım kararlılığını ve mekanizmasını belirlemek için katmanların kusur düzeyine bağlıdır.

Yarıiletken malzemelerin taşıyıcı yoğunluğu, elektriksel direnç ve mobilitayı ölçmek için Hall ölçüm tekniği kullanılır. Hall tekniğinin basit ve düşük maliyetli olmasından dolayı yarıiletkenler için vazgeçilemez bir karakterizasyon tekniği olarak görülür.



Şekil 3.9. Hall etkisinin şematik gösterimi.

Hall etkisinin temel çalışma prensibi Lorentz kuvvetine dayanmaktadır[35]. Elektron uygulanan manyetik alana dik yönde ise bu ikisine de dik bir kuvvet meydana getirir. Yığın malzemeye x eksenine yönünde bir akım sürülür ve buna dik yönde ise manyetik alan uygulanır. Eğer malzeme N tipi ise elektronlar Lorentz

kuvveti etkisiyle y eksenine doğrultusunda hareket ederler. Bu yüklerin hareketinden kalıp malzemenin her iki tarafı arasında gerilim farkı oluşur. Oluşan bu gerilime Hall gerilimi  $V_H$  denir. Bu gerilimin büyüklüğü  $IB/qnd$  ifadesine eşit olur.  $I$  akım,  $B$  manyetik alan,  $d$  örneğin kalınlığı,  $q$  elektron yükü. Eşitlik (3.11) ifadesi yarıiletkenin levhasal yoğunluk hesabında kullanılır.

$$n_s = \frac{IB}{q|V_H|} \quad (3.11)$$

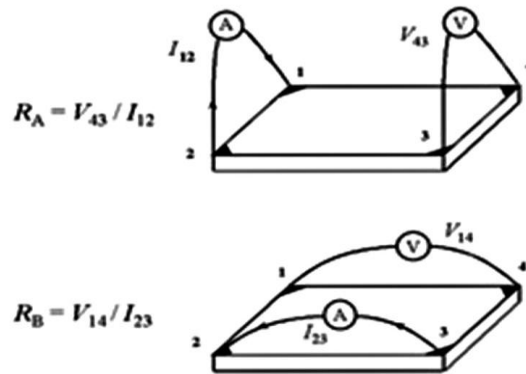
N tipi malzeme için Hall gerilimi değerli negatif ve P tipi malzeme için ise pozitif değerli gerilimdir. Yarıiletkenin levhasal direnci  $R_s$  Van Der Pauw tekniği kullanılarak hesaplanır.

Levhasal direnç, levhasal yoğunluk ve mobilitayı içerdiği için Hall mobilitasını Eşitlik (3.12) ile hesaplanabilir.

$$\mu = \frac{|V_H|}{R_s IB} = \frac{1}{(q n_s R_s)} \quad (3.12)$$

Eğer katman kalınlığı,  $d$  biliniyorsa yığın direnci ( $r = R_s d$ ) ve yığın yoğunluğu ( $n = n_s/d$ )'de hesaplanabilir.

Van Der Pauw tekniğinden yararlanarak ölçüm yapmak için malzeme, ince plaka şeklinde ve 4 adet ohmik kontaklar yapılmalıdır. Bu bağlantılar malzemenin köşelerinde olacak şekilde yapılır. Şematik olarak bağlantıların konfigürasyonu Şekil (3.9)'da görülmektedir.



**Şekil 3.10.** Van Der Pauw tekniğinde ohmik kontaktların konfigürasyonu.

Direnç ölçümleri için levhasal direnç  $R_S$  ölçülür. Van Der Pauw ölçümlerinde iki karakteristik direnç vardır  $R_A$  ve  $R_B$  Şekil (3.10)'da görülmektedir.  $R_A$  ve  $R_B$  Eşitlik (3.13)'deki Van Der Pauw bağıntısına göre  $R_S$  ile ilişkilidir.

$$e^{-\left(\frac{pR_A}{R_S}\right)} + e^{-\left(\frac{pR_B}{R_S}\right)} = 1 \quad (3.13)$$

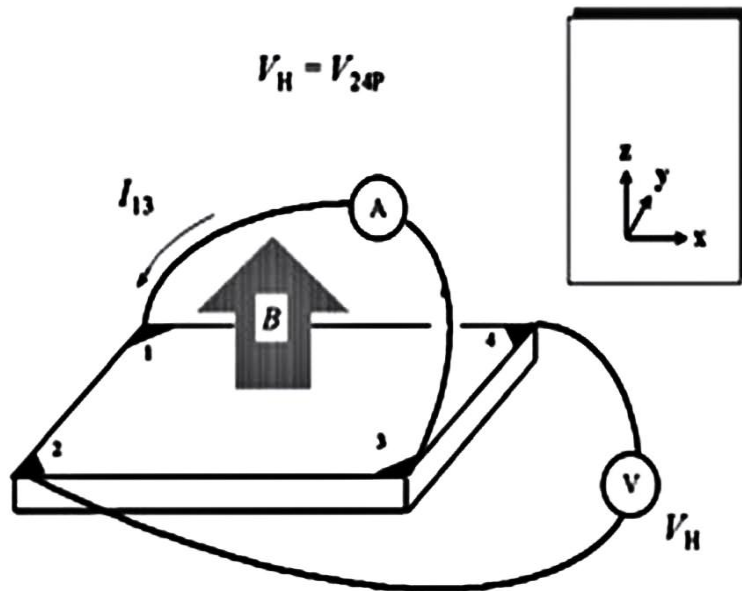
Yığın elektriksel direnç  $r$  Eşitlik (3.14) kullanılarak hesaplanır.

$$R = R_S d \quad (3.14)$$

Karakteristik dirençlerin ölçümü için ise DC akımı  $I$ , 1. ve 2. bağlantılardan uygulanır ve 3. ve 4. bağlantılardan  $V_{43}$  gerilimi ölçülür. Daha sonra  $I$  akımı 2. ve 3. bağlantılardan uygulanır ve 1. ve 4. bağlantılardan  $V_{14}$  ölçülür.  $R_A$  ve  $R_B$  Eşitlik (3.15) ile hesaplanır.

$$R_A = \frac{V_{43}}{I_{12}} \text{ ve } R_B = \frac{V_{14}}{I_{23}} \quad (3.15)$$

Hall ölçümlerinde Van Der Pauw tekniği kullanılarak Hall gerilimi  $V_H$  ile levhasal yük yoğunluğu  $n_s$  ölçülür. Sabit  $I$  akımı ve örnek yüzeyine dik  $B$  manyetik alanı uygulanarak bir seri gerilim ölçümleri elde edilir. Şekil (3.11) Hall ölçümlerinin konfigürasyonunda kullanılır [36].



Şekil 3.11. Hall ölçümünde kullanılan yöntem.

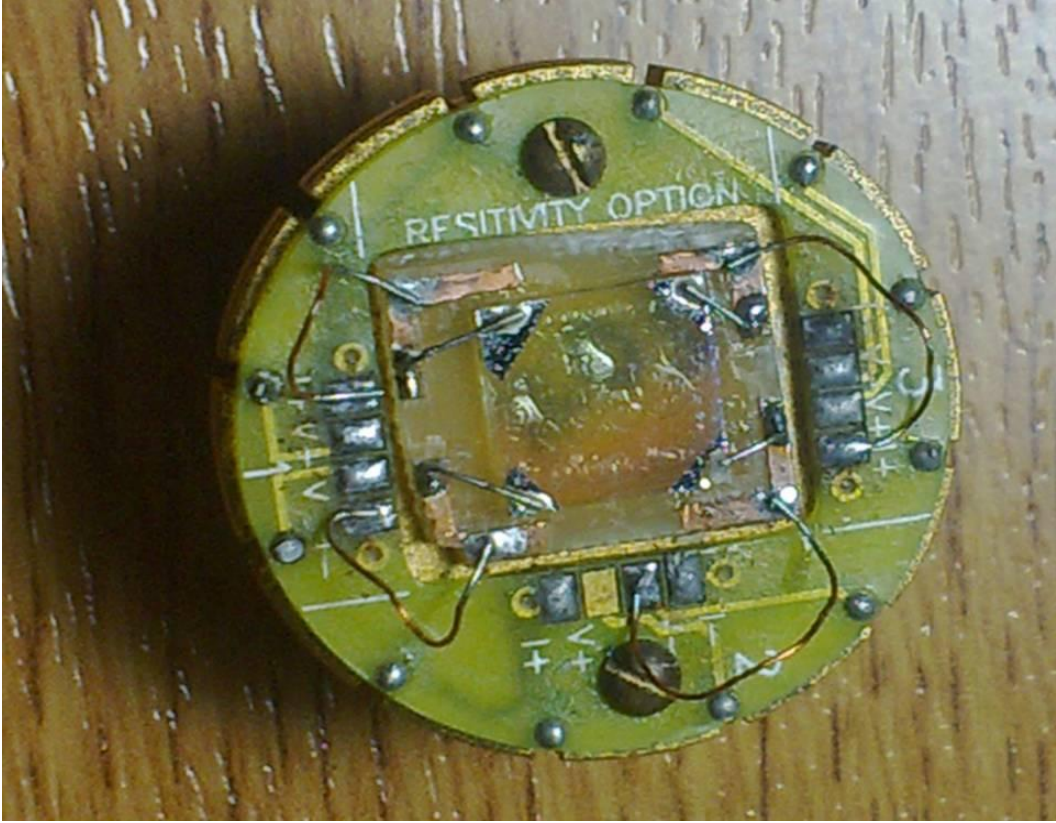
Hall ve direnç ölçümlerinde dikkat edilmesi hususlar:

- Ohmik kontakların kalitesi ve boyutu.
- Örneğin kalınlığı.
- Eşit olmayan sıcaklık nedeniyle termomanyetik etkiler.
- Karanlık ölçümler için fotoiletkenlik ve fotovoltaj ölçümlerinin minimize edilmesi.
- Ayrıca örneğin boyutları ohmik kontakların ve örneğin kalınlık boyutuna göre büyük olması gerekir.

ZnO: Ge nanokompozit ince filmlerin direnç ve Hall ölçümlerinde örneklerin yüzeyindeki kirliliklerden etkilenmemeleri için temizlendi. Örnekler aseton, alkol ve distile su ile sırasıyla ultrasonik temizleyicide temizlendi. Temizlenmiş olan ZnO: Ge örneklerinin direnç ve Hall ölçümlerinin yapılması için Bilkent Üniversitesi NANOTAM laboratuvarlarında Al ohmik kontaklar yapıldı. Ohmik kontaklar yapıldıktan sonra örneklerin Hall ve direnç ölçümleri Quantum Design marka (Physical Property Measurement System) PPMS'de alındı. Şekil (3.12)'de kullanılan PPMS sisteminin fotoğrafıdır. PPMS'in örnek tutucu bağlantıları Şekil (3.13)'deki gibi yapılarak yerleştirildi.



Şekil 3.12. Kullanılan PPMS sisteminin fotoğrafı.



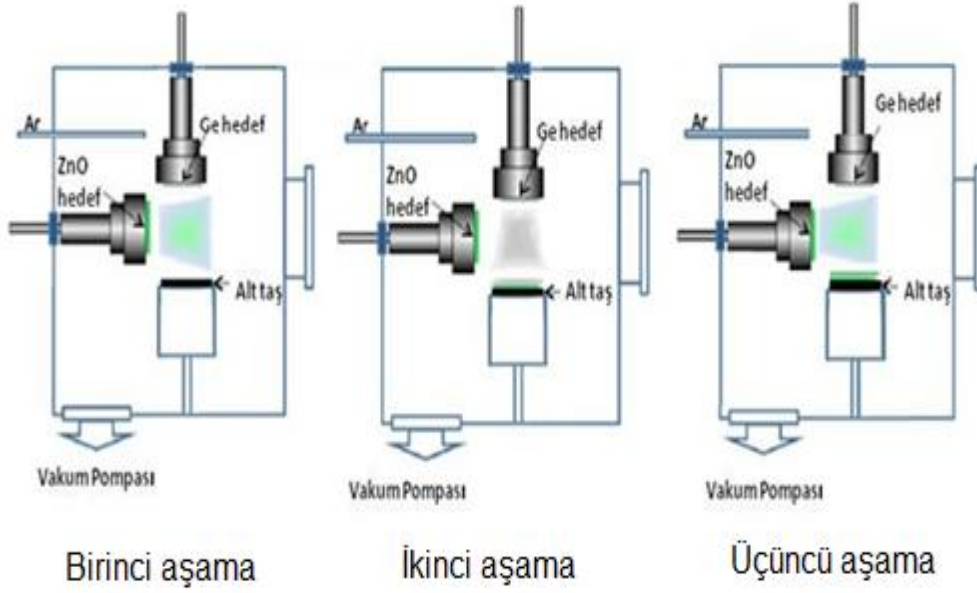
**Şekil 3.13.** PPMS ölçümlerinde kullanılan örnek tutucu ve bağlantısı.

Pak bağlantılarında kolaylık olması açısından örneklerin ilk önce (printed circuit board) PCB'ler ile bağlantıları yapıldı daha sonra PCB'ler ile pak bağlantıları yapıldı. Bu bağlantıları yapmak için PCB'lerin köşelerinde bulunan Şekil (3.11)'deki gibi bakırdan yapılmış baskılar yapıldı. Ölçüm parametreleri, oda sıcaklığında, manyetik alan değeri  $B = 1000 \text{ G}$  ve akım  $I = 10^{-6} \text{ A}$  alınarak yapıldı.

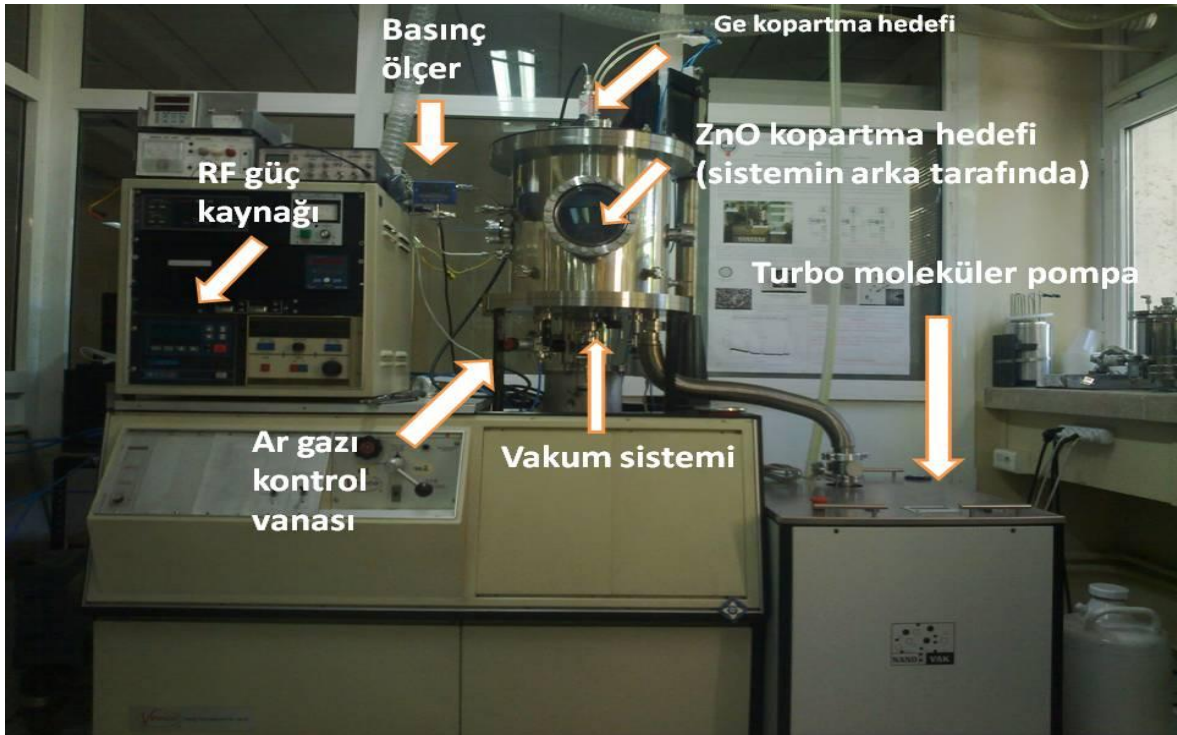
#### **3.4. ZnO: Ge Nanokompozit İnce Filminin Sentezi İçin Kullanılan Sistem**

Şekil (3.14)'de ZnO: Ge hazırlamada kullanılan sistemin şematik gösterimi ve Şekil (3.15)'de ise kullanılan sistemin fotoğrafı bulunmaktadır. Sistemin vakumu, alt tarafında bulunan vakum pompası ile sağlanmaktadır. Sistemin vakumdaki basınç değeri yaklaşık olarak 1 mTorr civarına düşmektedir. Kopartma tekniği için kullanılan Ar gazının basıncı sistem dışında bulunan basınç ölçer ile ölçülmektedir.





Şekil 3.14. ZnO: Ge hazırlanmasında izlenecek yöntemin şematik gösterimi.



Şekil 3.15. ZnO: Ge örneklerinin hazırlanmasında kullanılan sistemin fotoğrafı.

Sistemin sol tarafında ZnO hedefli kopartma tabancası, sistemin üst tarafında ise Ge hedefli kopartma tabancası bulunmaktadır. Sistemin orta kısmında bulunan alttaş tutucunun hedeflere olan uzaklığı ~10 cm olacak şekilde ayarlanmıştır. Sistem, RF güç kaynağı ile beslenmektedir. ZnO: Ge nanokompozit film büyütülmek istenilen alttaş, sistemin orta kısmında bulunan alttaş tutucuya yerleştirilir. ZnO: Ge nanokompozit ince filmleri büyütme için alttaş malzemesi olarak kuartz ve silikon alttaşlar kullanılmıştır ve örnek hazırlanırken alttaşlar oda sıcaklığında tutulmuştur.

### 3.5. Örneklerin Hazırlanması

Tablo (3.1)'de ZnO: Ge nanokompozit filmlerin hazırlanmasında takip edilen aşamalar görülmektedir. ZnO Ge nanokompozit ince film örneklerinin hazırlanması için kullanılan alttaşlar aseton ile ultrasonik temizleyicide temizlenmiştir.

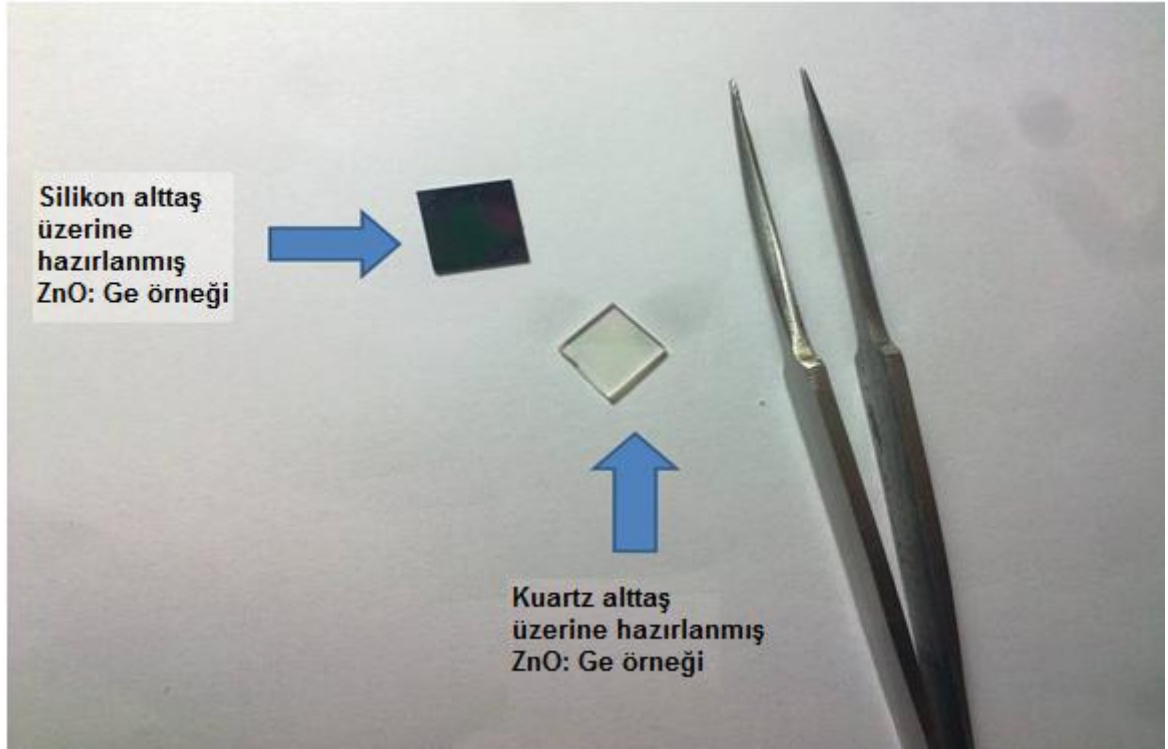
**Tablo 3.1.** ZnO: Ge ince filmlerin hazırlanmasında kullanılan deney şartları.

Katmanı büyütme aşaması	ZnO katmanı	Ge katmanı	ZnO katmanı
RF gücü (Watt)	100	100	100
$P_{Ar}$ (mTorr)	45	45	45
Uygulanma süresi (Dakika)	10	5	10

Daha sonra aynı işlem alkol ve saf su ile tekrarlanarak gerçekleştirilmiştir. Temizlenmiş olan alttaş sisteme yerleştirilip sistem kapatıldıktan sonra, vakuma alınması için önce mekanik pompa daha sonra da turbo moleküler pompalar devreye sokulmuştur. Sistemin basıncı  $10^{-3}$  Torr seviyesine düşüne kadar sistemin vakuma alınması devam edilmiştir. Basınç istenilen seviyeye düştükten sonra



soğutma suyu devreye sokulmuştur. Ar çalışma basıncı 45 mTorr'a ayarlanmıştır. İlk önce ZnO hedefli kopartma tabancasına RF güç kaynağı 100 Watt olacak şekilde güç uygulanmıştır. Kopartma işlemi gerçekleşirken kullanılan gazın özelliklerinden dolayı oluşan plazmanın rengi kırmızıya yakın bir renk almıştır. ZnO malzemesinin alttaş üzerinde birikme süresi 10 dk olarak ayarlanmıştır. Daha sonra ZnO kopartma tabancası kapatılıp Ge'a ait olan kopartma tabancası yine 45 mTorr Ar basıncı ve 100 Watt RF güç kaynağında, biriktirme süresi 5 dk olacak şekilde deneye devam edilmiştir. Bu işlem ZnO ve Ge katmanlarının 5 kez daha tekrarlanması ve en son katman ZnO olacak şekilde düzenlenmesi ile deney tamamlanmıştır. Hazırlanan örnekler, sistem havalandırıldıktan sonra basıncı hava basıncına ulaşır ve örnekler çıkartılmıştır. Hazırlanmış örneklerin görüntüleri Şekil (3.16)'da bulunmaktadır.



**Şekil 3.16.** Silikon ve kuartz alttaş üzerine hazırlanan örneklerin görüntüsü.

Bu işlemler altında hazırlanan bir seri ZnO: Ge örnekleri dört gruba ayrılmıştır. İlk iki gruptaki örnekler hava atmosferinde fırında ısıl işleme tabii tutulmuştur. Üçüncü ve dördüncü gruplara ise hızlı ısıl tavlama işlemi gerçekleştirilmiştir.

**Tablo 3.2.** Birinci Gruptaki kuartz alttaş üzerine büyütülmüş ZnO: Ge rneklelerinin hazırlanma koşulları.

<b>rnekler (1. Grup)</b>	<b>1.rnek ZnO: Ge</b>	<b>2. rnek ZnO: Ge</b>	<b>3. rnek ZnO: Ge</b>	<b>4. rnek ZnO: Ge</b>	<b>5. rnek ZnO: Ge</b>
<b>Tavlama Süresi (dakika)</b>	15	15	15	15	15
<b>Tavlama sıcaklığı (°C)</b>	400	500	600	700	800

Birinci gruptaki örneklerde tavlama süreleri Tablo (3.2)'de görüldüğü gibi sabit (15 dk) tutularak yapılmıştır. Isıl işlem sıcaklıkları (400°C, 500°C, 600°C, 700°C, 800°C) olacak şekilde her örnek farklı farklı sıcaklıkta tavlannmıştır.

**Tablo 3.3.** İkinci Gruptaki kuartz alttaş üzerine büyütülmüş ZnO: Ge rneklelerinin hazırlanma koşulları.

<b>rnekler (2. Grup)</b>	<b>1. rnek ZnO: Ge</b>	<b>2. rnek ZnO: Ge</b>	<b>3. rnek ZnO: Ge</b>	<b>4. rnek ZnO: Ge</b>
<b>Tavlama Süresi (dakika)</b>	Tavlannmamış	15	25	35
<b>Tavlama sıcaklığı (°C)</b>	yok	600	600	600

İkinci gruptaki örnekler ise ilk örnek üzerine herhangi bir ısıl işlem uygulanmamıştır. Geriye kalan rneklelerin ısıl işlem sıcaklığı 600°C'dir ama ısıl

işlem süreleri (15, 25 ve 35 dk) olacak şekilde her örnek için değiştirilmiştir (Tablo (3.3)).

**Tablo 3.4.** Üçüncü Gruptaki silikon alttaş üzerine büyütülmüş ZnO: Ge örneklerinin hazırlanma koşulları.

<b>Örnekler (3. Grup)</b>	<b>1. örnek ZnO: Ge</b>	<b>2. örnek ZnO: Ge</b>	<b>3. örnek ZnO: Ge</b>
<b>Tavlama Süresi (dakika)</b>	15	25	35
<b>Tavlama sıcaklığı (°C)</b>	600	600	600

Tablo (3.4)'deki Üçüncü grup örneklere hızlı ısı işlem (600°C ) uygulanmıştır ama her bir örneğin ısı işlem süresi ( 15 dk, 25 dk, 35 dk ) olacak şekilde değiştirilmiştir.

Hazırlanan ZnO: Ge örneklerinin özelliklerini karşılaştırmak için saf ZnO ince filmi hazırlanmıştır. ZnO örneği kuartz alttaş üzerine ve ZnO: Ge örneklerinin prosedürü ile aynı olacak şekilde fakat Ge katkılanmadan hazırlanmıştır Tablo (3.5)'de görüldüğü üzere.

**Tablo 3.5.** kuartz alttaş üzerine büyütülmüş ZnO örneğinin hazırlanma koşulu.

<b>Örnek</b>	<b>ZnO</b>
<b>Tavlama Süresi (dakika)</b>	Tavlama yapılmamış
<b>Tavlama sıcaklığı (°C)</b>	Tavlama yapılmamış

**Tablo 3.6.** Dördünü Gruptaki kuartz alttaş üzerine büyütülmüş ZnO: Ge örneklerinin hazırlanma koşulları.

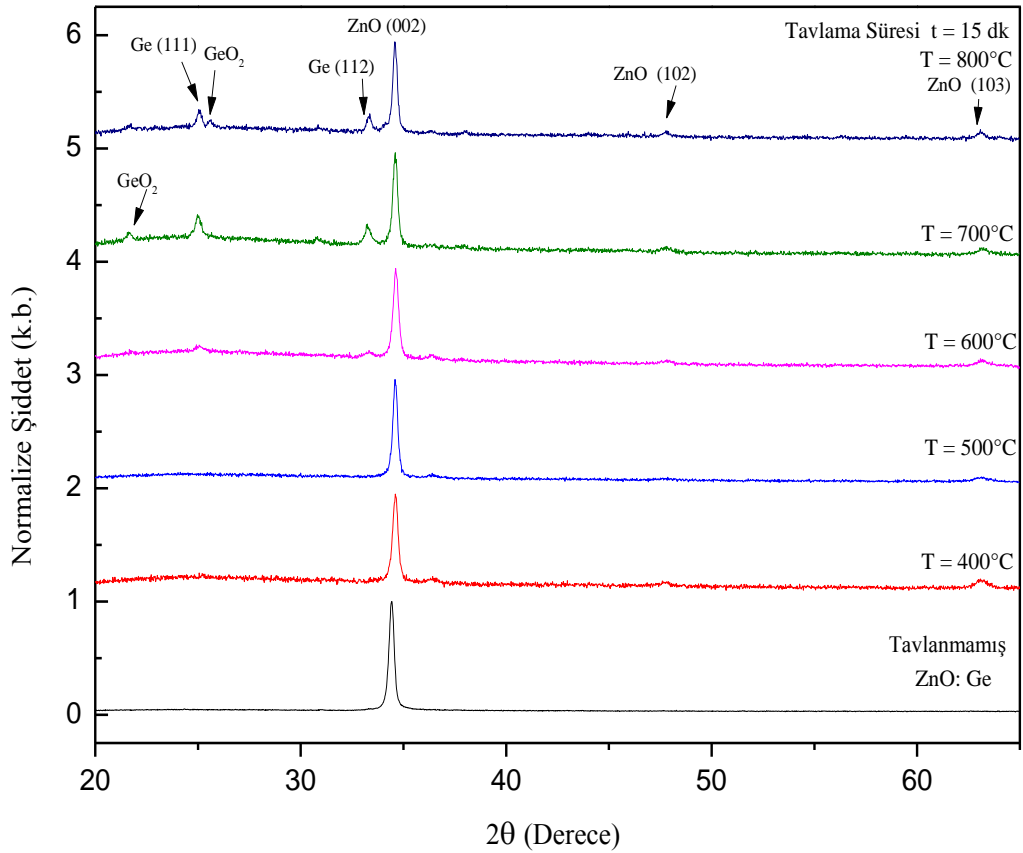
<b>Örnekler (3. Grup)</b>	<b>1. örnek</b>	<b>2. örnek</b>	<b>3. örnek</b>	<b>4. örnek</b>
<b>Tavlama Süresi (saniye)</b>	45	60	75	90
<b>Tavlama sıcaklığı (°C)</b>	600	600	600	600

Dördüncü gruptaki örnekler, Tablo (3.6)'deki gibi kuartz alttaş üzerine ZnO: Ge büyütülmesiyle elde edilmiştir. Örnekler hızlı işleme tabii tutuldular. Isıl işlem sıcaklıkları 600°C'de sabit tutularak fakat ısıl işlem süreleri (45, 60, 75 ve 90 s) olacak şekilde her örnek için değiştirilmiştir.

## 4. BULGULAR

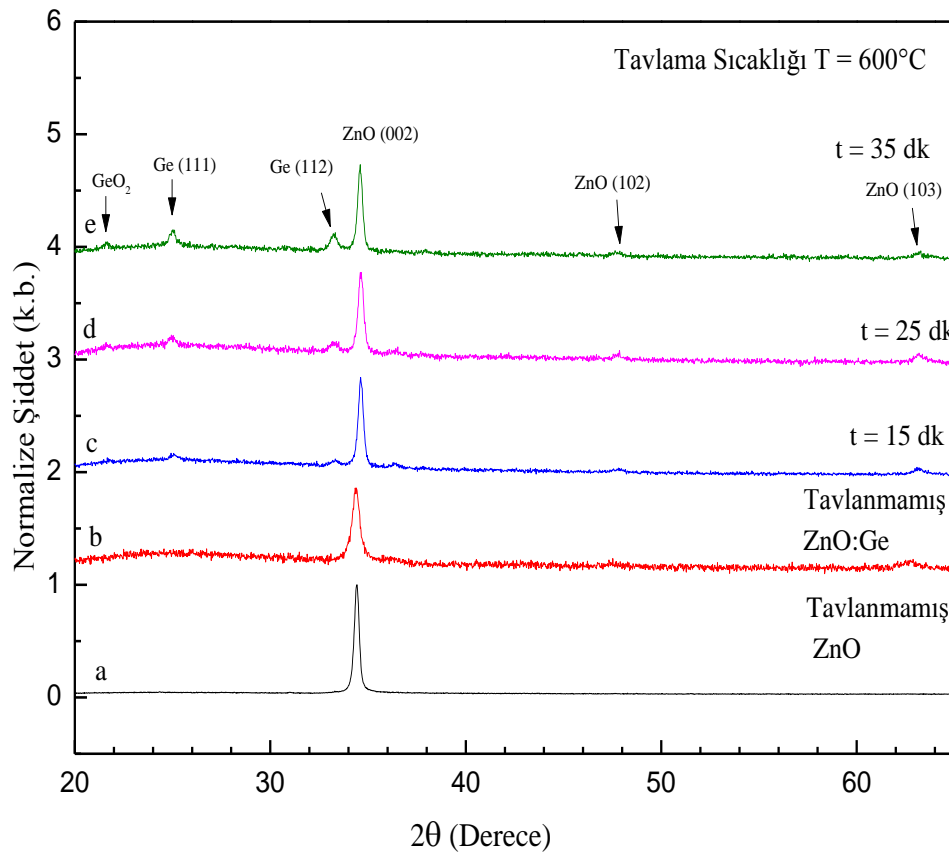
### 4.1. XRD Bulguları

Şekil (4.1)'deki XRD deseni JADE programı ile incelendiğinde. Kuartz alttaş üzerine hazırlanmış, tavlama sıcaklığı  $T = 400^{\circ}\text{C}$  ve  $T = 500^{\circ}\text{C}$  için ve tavlama süreleri ise  $t = 15$  dk olan ZnO: Ge nanokompozit ince filmlerin sadece hekzagonal yapıdaki ZnO'nun PDF#00-036-1451 kart numarasına ait (002) piki gözlenmiştir. Tavlama süresinin  $t = 15$  dk ve tavlama sıcaklığının artmasıyla hekzagonal yapıdaki ZnO'nun (002) pikinin yanı sıra (102) ve (103) pikleri de gözlenmeye başlanmıştır. Tavlama sıcaklığı  $T=600^{\circ}\text{C}$ 'den itibaren tetragonal yapıdaki Ge'un PDF #00-017-0900 kart numarasına ait (111) ve (112) pikleri belirginleşmiştir. Scherrer formülünden yararlanılarak Ge'a ait piklerin kristal büyüklükleri hesaplanmıştır.



**Şekil 4.1.** Tavlanmamış ve farklı sıcaklıklarda 15 dk süre ile tavlanmış olan ZnO: Ge nanokompozit ince filmlerin XRD deseni.

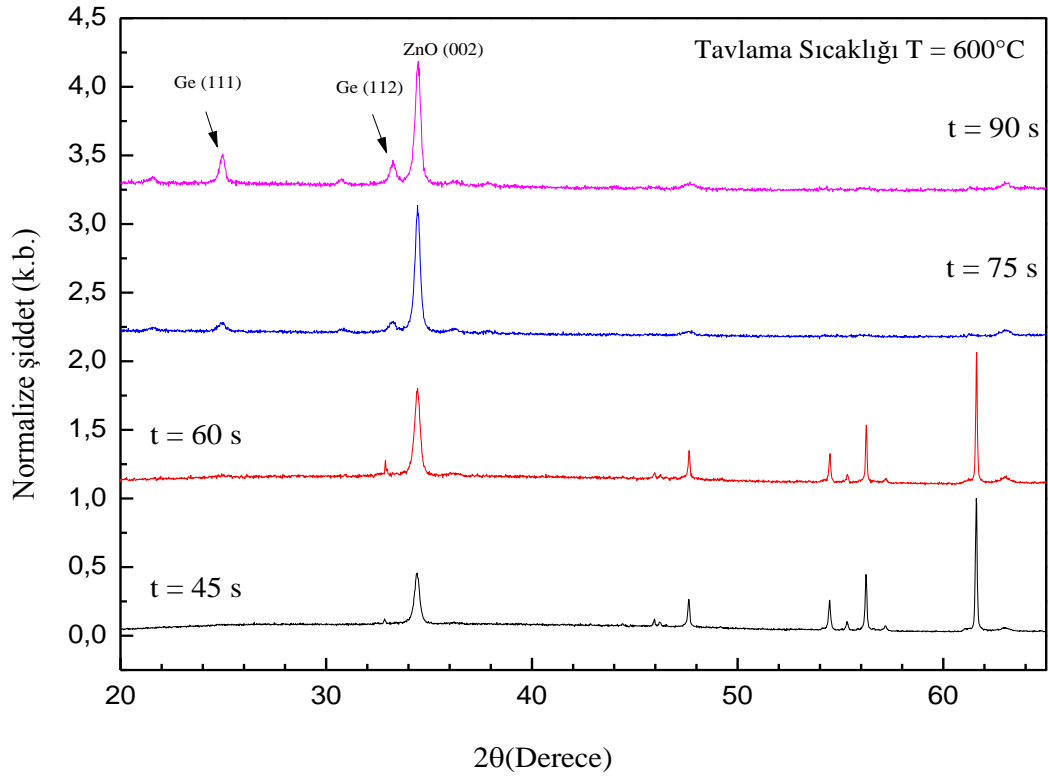
Ge'a ait en belirgin Ge (111) piklerinin kristal büyüklükleri,  $T=600^{\circ}\text{C}$  için sırasıyla 14,64 nm,  $T = 700^{\circ}\text{C}$  için 24,59 nm,  $T = 800^{\circ}\text{C}$  için ise 28,40 nm olarak hesaplanmıştır. Şekil (4.1) ve Şekil (4.2)'deki ZnO: Ge örneklerinin Ge'a ait (111) ve (112) piklerinin hesaplanan kristal büyüklüklerinde tavlama sıcaklığına bağlı olarak artış gösterdiği görülmektedir. Tavlama sıcaklığının artmasıyla  $\text{GeO}_2$  PDF#00-021-0902 kart numarasına ait pikler de belirginleşmiştir.



**Şekil 4.2.** (a) Tavlanmamış ZnO örneği; (b) Tavlanmamış olan ZnO: Ge örneği; (c), (d) ve (e) Tavlama sıcaklığı  $T = 600^{\circ}\text{C}$ 'de iken ZnO: Ge örneklerinin farklı tavlama süresindeki XRD desenleri.

Şekil (4.2)'de kuartz alttaş üzerine hazırlanan, tavlanmamış ZnO ile tavlanmamış ZnO: Ge ve tavlama sıcaklığı  $T = 600^{\circ}\text{C}$  iken tavlama süreleri değiştirilmiş ZnO: Ge nanokompozit ince filmlerin XRD desenleri JADE programıyla incelenmiştir. İncelenen desen de tavlanmamış olan ZnO: Ge örneğinde sadece ZnO'nun (002)

pikine rastlanmıştır.  $T = 600^{\circ}\text{C}$ 'de tavllanmış olan ZnO: Ge örnekleri ise tavlama sürelerinin artmasıyla Ge'a ait (111) ve (112) pikleri gözlenmeye başlanmıştır. Yine Scherrer formülünden yararlanılarak Ge (111) ve (112) piklerinin kristal büyüklükleri hesaplanmıştır. Ge (111) pikinden hesaplanan kristal büyüklükleri,  $T = 600^{\circ}\text{C}$ 'de  $t = 15$  dk için sırasıyla 14,64 nm,  $t = 25$  dk için 19,82 nm,  $t = 35$  dk için ise 20,55 nm olarak hesaplanmıştır.



**Şekil 4.3.** Tavlama sıcaklığı  $T = 600^{\circ}\text{C}$ 'de iken ZnO: Ge nanokompozit ince film örneklerinin farklı tavlama sürelerindeki XRD desenleri.

Silikon alttaş üzerine hazırlanmış ZnO: Ge örneklerinin  $T = 600^{\circ}\text{C}$ 'de ve farklı sürelerde hızlı tavlama işlemi uygulanmış örneklerin XRD desenleri Şekil (4.3)'de görülmektedir. Kuartz alttaş üzerine hazırlanmış ZnO: Ge örneklerindeki ZnO ve Ge'a ait pikler, silikon alttaş üzerine hazırlanmış olan örneklerde de gözlenmiştir. Tavlama süreleri  $t = 45$  s ve  $t = 60$  s'deki örneklerin Ge'a ait (111) ve (112) piklerinin çok belirgin olmaması, ZnO ve Ge piklerinin de yanı sıra silikon alttaşın yönelime bağlı olan pikler görüldü. Hızlı tavlama sıcaklığının artmasıyla Ge'un (111) ve (112) piklerinin Scherrer formülüyle hesaplanan kristal büyüklükleri de

artmaya başlamıştır. Tavlama süreleri  $t = 75$  s ve  $t = 90$  s'deki Ge'un (111) pikinin kristal büyüklüğü sırasıyla 19,80 nm ve 25,96 nm olarak hesaplanmıştır. Örneklerin XRD sonuçları Tablo (4.1) ve Tablo (4.2)'de özetlenmektedir.

**Tablo 4.1.** Standart tavlama işlemi uygulanmış örneklerin Ge(111) için XRD analiz sonuçları.

Tavlama Sıcaklığı(°C) t=15dk ve kuartz alttaş için	400	500	600	700	800
Ge(111) Kristal Büyüklüğü	-----	-----	14,64±0,03 nm	24,59±0,03 nm	28,40±0,02 nm
Tavlama süresi (Dakika) T=600°C ve kuartz alttaş için	Tavlan- mamış Saf ZnO	Tavlan- mamış	15	25	35
Ge(111) Kristal Büyüklüğü	-----	-----	14,64±0,03 nm	19,82±0,03 nm	20,55±0,02 nm

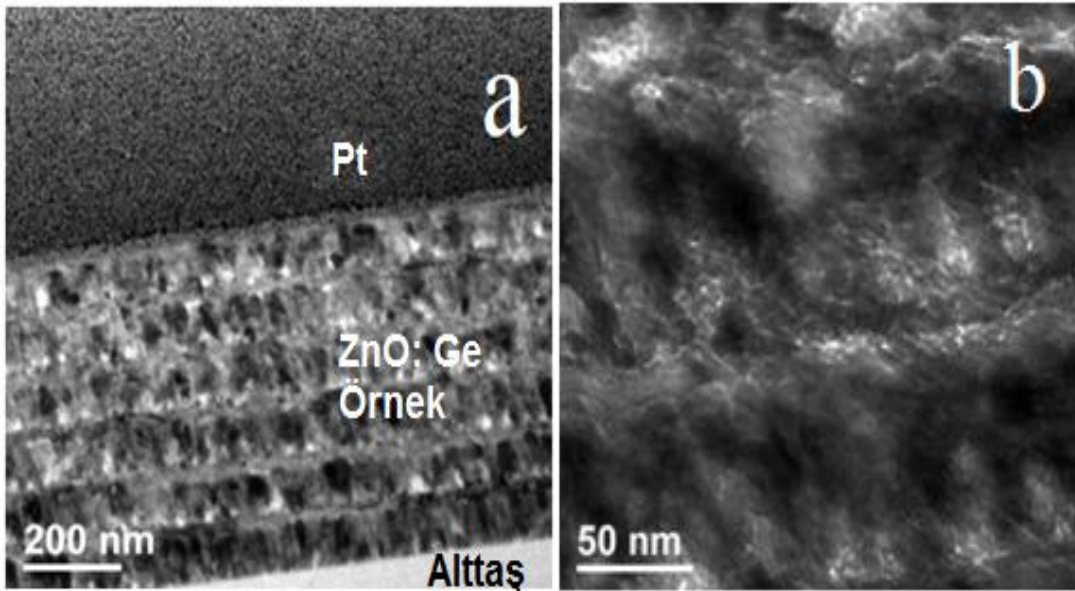
**Tablo 4.2.** Hızlı tavlama işlemi uygulanmış örneklerin Ge (111) için XRD analiz sonuçları.

Tavlama süresi (Saniye) T=600°C ve Silikon alttaş için	45	60	75	90
Ge (111) Kristal Büyüklüğü	-----	-----	19,80±0,03nm	25,96±0,02nm



## 4.2. SEM Bulguları

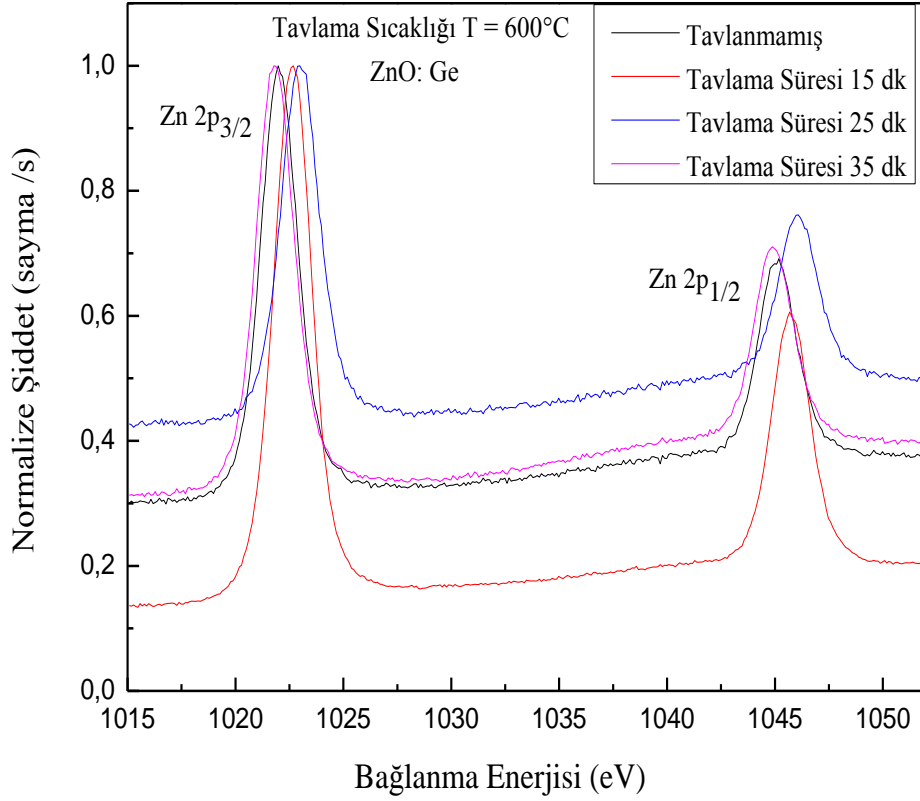
Hazırlanan ZnO: Ge nanokompozit ince filmlerin ara kesitlerinin alınmasıyla çok katmanlı yapıyı görebilmek için SEM görüntüleri alınmıştır. Şekil (4.4), Tavlama sıcaklığı  $T = 600^{\circ}\text{C}$  ve tavlama süresinin  $t = 15$  dk'daki kuartz alttaş üzerine hazırlanmış olan ZnO: Ge örneğinin SEM (Cross Sectional Sem) görüntüleridir. SEM görüntülerini almak için ZnO: Ge örnekleri Platinyum (Pt) geçiş metali olan malzeme ile kaplanmıştır. Görüntülerden örneklerin çok katmanlı yapıları ve örnek kalınlığının  $\sim 540$  nm civarı olduğu görülmektedir.



**Şekil 4.4.** (a) ve (b) Kuartz alttaş üzerine hazırlanmış, tavlama sıcaklığı  $T = 600^{\circ}\text{C}$  ve tavlama süresi  $t = 15$  dk'daki ZnO: Ge nanokompozit ince filminin SEM görüntüleri.

## 4.3. XPS Bulguları

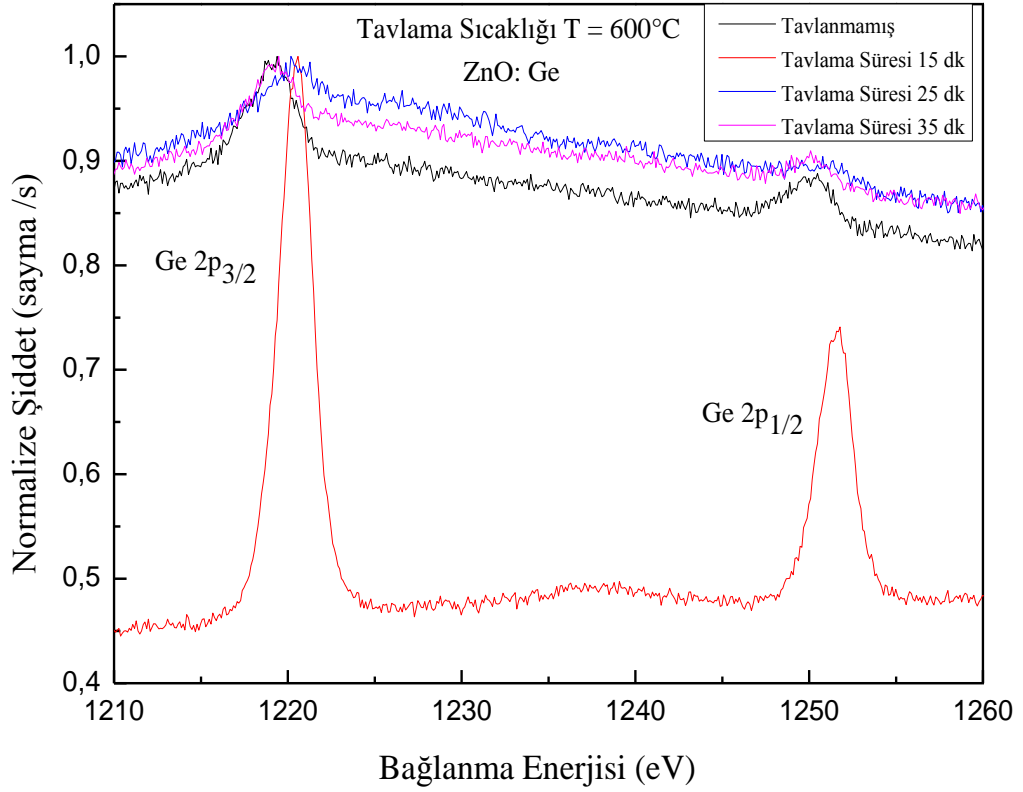
Şekil (4.5) Kuartz alttaş üzerine hazırlanmış,  $T = 600^{\circ}\text{C}$  de ve farklı sürelerde tavllanmış olan ZnO: Ge örneklerinin Casa XPS programı yardımıyla normalize edilmiş şiddete karşı bağlanma enerjileri görülmektedir. Örneklerin 90 s aşındırılmadan sonra, Zn 2P orbitaline ait  $2P_{3/2}$ ,  $2P_{1/2}$  piklerin Tablo (4.3)'te bağlanma enerjileri verilmektedir.



**Şekil 4.5.** Kuartz alttaş üzerine ve T = 600°C'de farklı sürelerde tavlansak hazırlanmış ZnO: Ge nanokompozit ince film örneklerinin Zn 2P<sub>1/2</sub> ve Zn 2P<sub>3/2</sub> XPS ölçümleri.

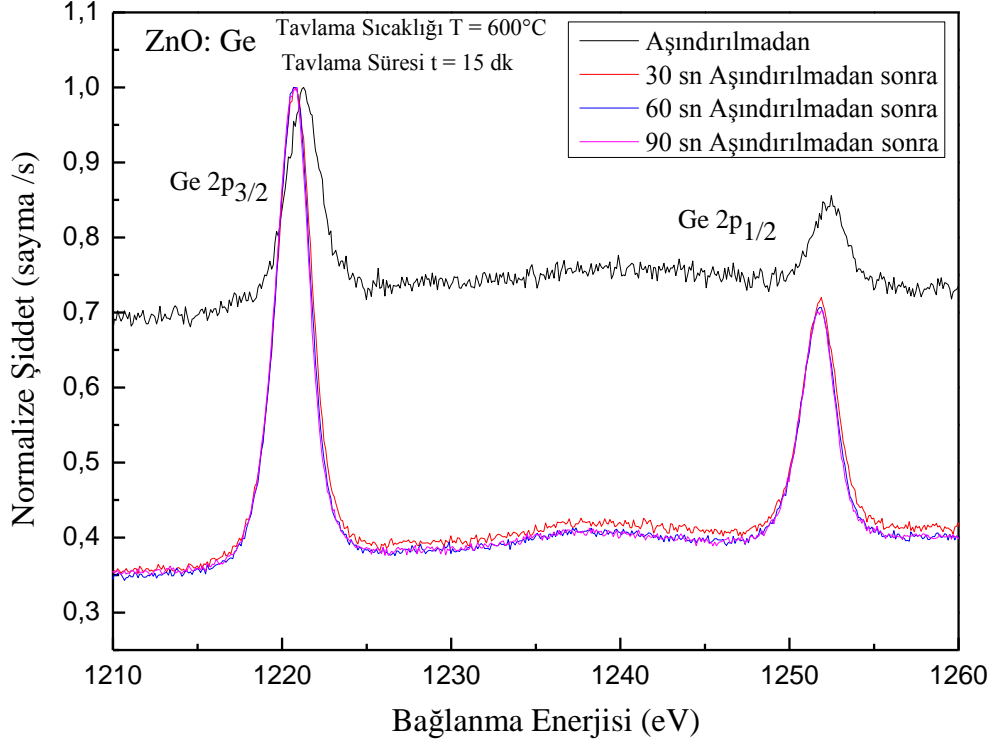
**Tablo 4.3.** Farklı sürelerde tavlansak ZnO: Ge örneğinin Zn 2P<sub>1/2</sub> ve Zn 2P<sub>3/2</sub> piklerinin bağlanma enerjileri.

Örnekler	Zn 2P <sub>3/2</sub> (eV)	Zn 2p <sub>1/2</sub> (eV)
Tavlansakmamış ZnO: Ge	1022,7	1045,7
15 dk Tavlansakmış	1022,1	1045,2
25 dk Tavlansakmış	1021,9	1044,9
35 dk Tavlansakmış	1022,1	1046,1



**Şekil 4.6.** Kuartz alttaş üzerine ve T = 600°C’de farklı sürelerde tavlansak hazırlanmış ZnO: Ge nanokompozit ince film örneklerinin Ge 2P<sub>3/2</sub> ve Ge 2P<sub>1/2</sub> XPS ölçümleri.

Şekil (4.6) ise kuartz alttaş üzerine hazırlanmış, T = 600 °C’ de ve farklı sürelerde tavlansak olan ZnO: Ge örneklerinin 90 s aşındırılma yapıldıktan sonra Casa XPS programı yardımıyla Ge 2P orbitaline ait 2P<sub>3/2</sub> 2P<sub>1/2</sub> pikleri, bağlanma enerjileri sırasıyla ~1221 eV ve ~1252 eV civarında gözlenmiştir. Tavlama süresi t = 15 dk olan örneğin dışındaki örneklerde Ge 2p orbitaline ait pikler çok belirgin çıkmadığı görülmektedir.



**Şekil 4.7.** Kuartz alttaş üzerine hazırlanmış, tavlama sıcaklığı  $T = 600^{\circ}\text{C}$  ve tavlama süresi  $t = 15$  dk olan ZnO: Ge nanokompozit ince film örneğinin Ge  $2P_{3/2}$  ve Ge  $2P_{1/2}$  XPS ölçümleri.

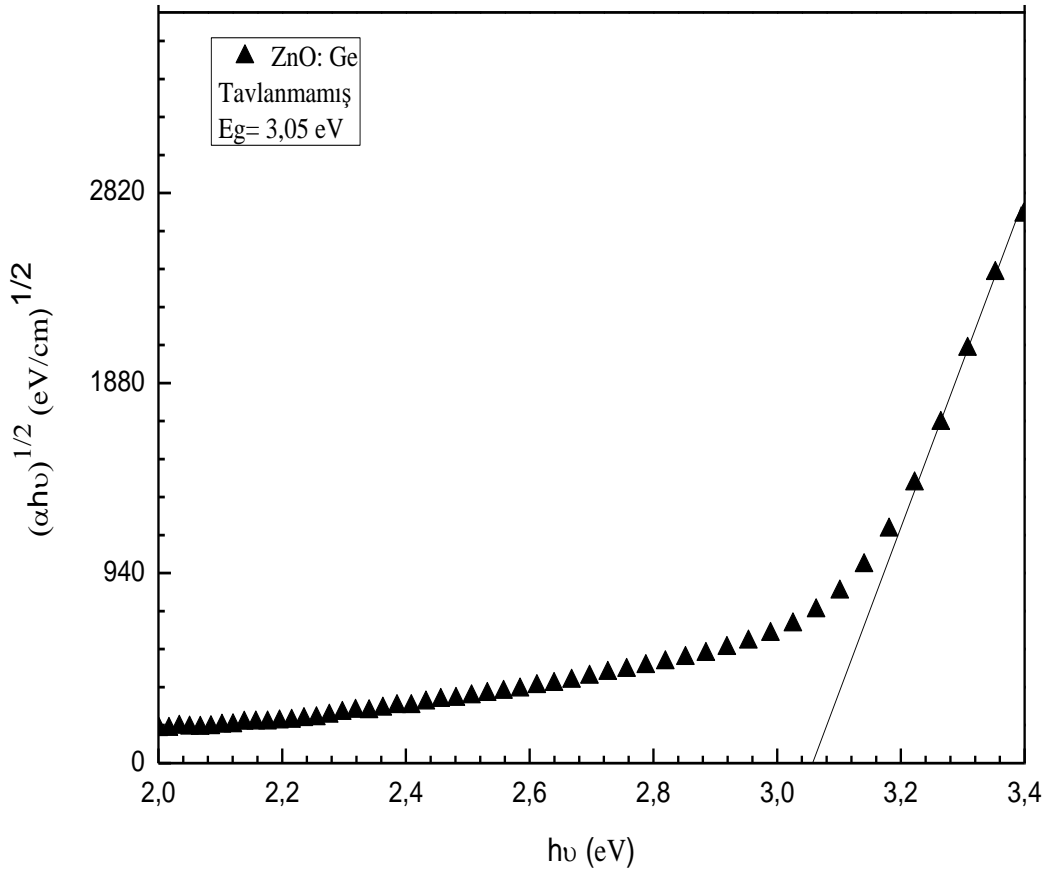
**Tablo 4.4.**  $T = 600^{\circ}\text{C}$ 'de  $t = 15$  dk tavllanmış olan ZnO: Ge örneğinin yüzey aşındırılması yapılmadan ve yapılarak ölçülen bağlanma enerjileri.

Örnekler	Ge $2P_{3/2}$ (eV)	Ge $2p_{1/2}$ (eV)
ZnO: Ge aşındırılmamış	1221,3	1252,3
ZnO: Ge 90 s aşındırılmış	1220,7	1251,7

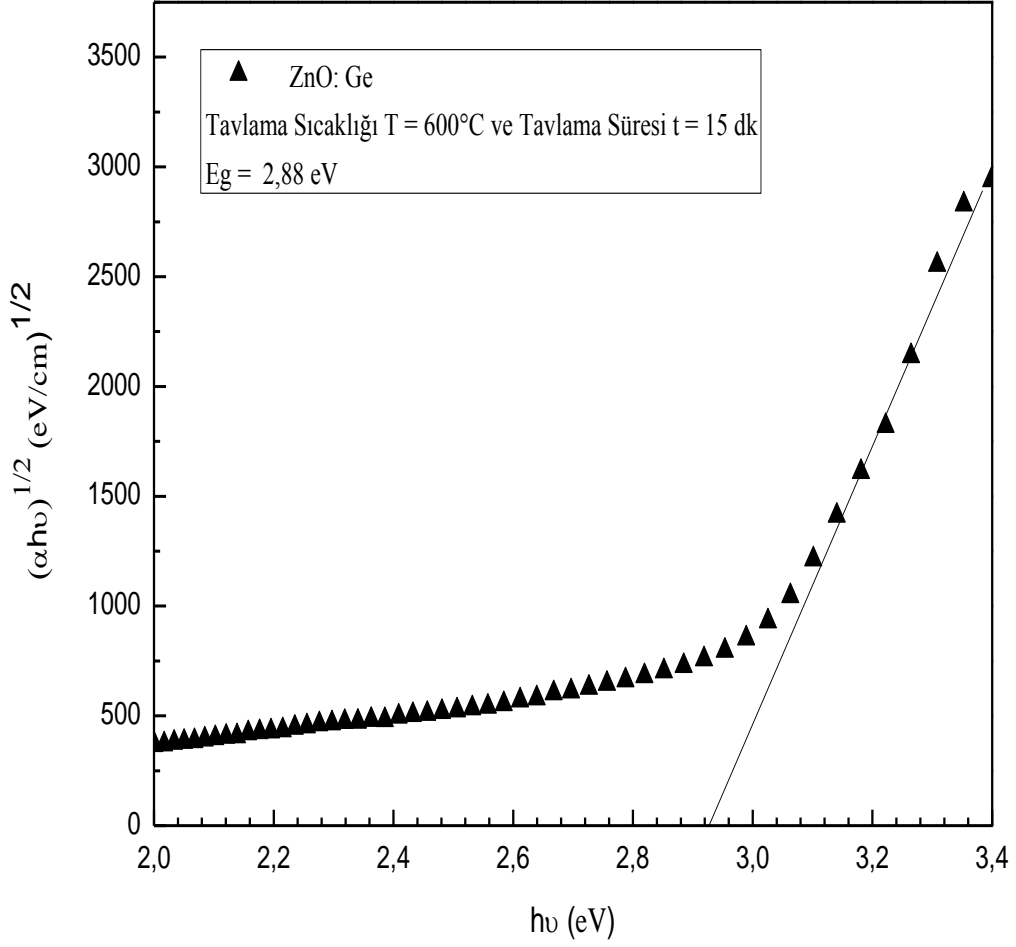
$T = 600^{\circ}\text{C}$  ve tavlama süresi  $t = 15$  dk olan ZnO: Ge nanokompozit ince film örneğinin belirli sürelerde yüzeyi aşındırılarak XPS ölçümleri alınmıştır. Alınan ölçümler örnek yüzeyinin aşındırılmadan ve (30, 60 ve 90 s) aşındırılarak alınmıştır. Elde edilen verilerin Ge'un  $2P_{3/2}$  ve  $2P_{1/2}$  gözlenmiştir. Örneğin aşındırılmadan alınan ölçümünde ise şiddetinin daha düşük olduğu da görülmektedir.

#### 4.4. Optik Bulgular

Isıl işlem uygulanmadan kuartz alttaşı üzerine hazırlanmış olan ZnO: Ge nanokompozit ince film örneğinin (Tauc eğrisi)  $(\alpha h\nu)^{1/2} - h\nu$  karşı grafiği, Şekil (4.8)'de görülmektedir.  $(\alpha h\nu)^{1/2} - h\nu$  (foton enerjisi)'ne karşı grafik, soğurma kenarının  $h\nu$  ekseninde doğrusal olarak kestiği değer dolaylı geçiş bant aralığını vermektedir. Tavlama yapılmamış olan ZnO: Ge örneğinin  $E_g = 3,05$  eV olarak ölçülmüştür.

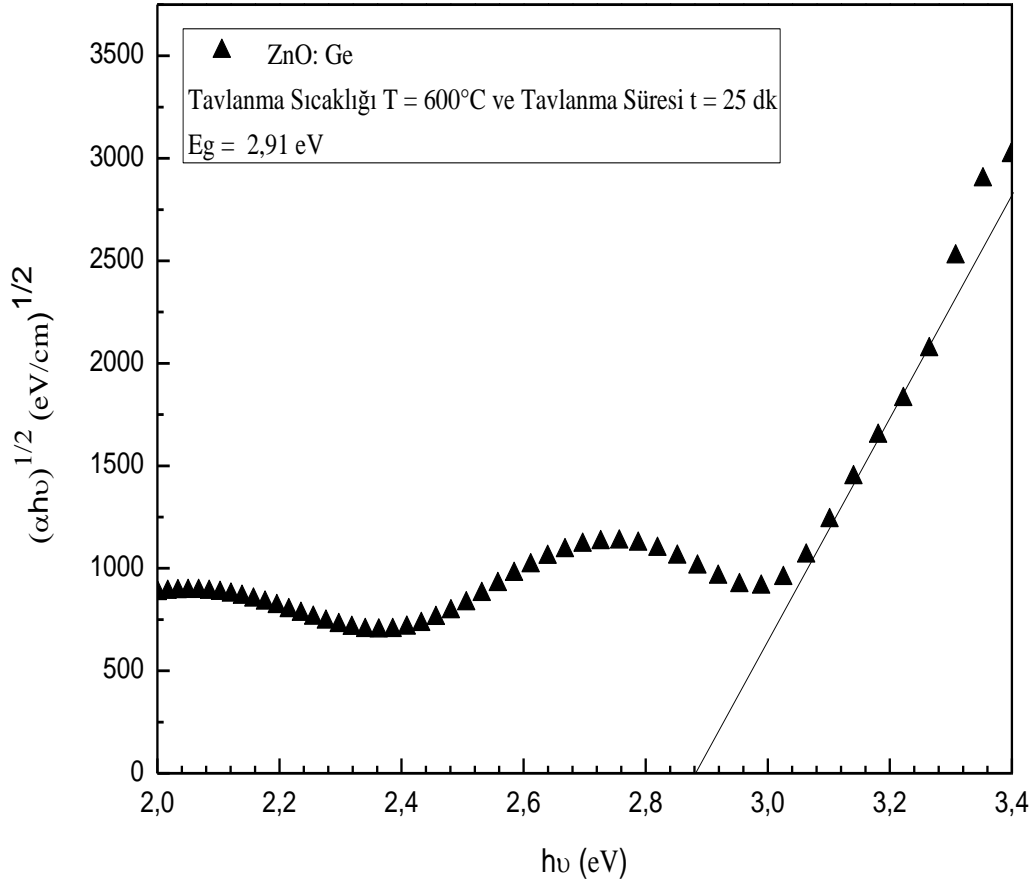


**Şekil 4.8.** Isıl işlem uygulanmadan kuartz alttaşı üzerine hazırlanmış olan ZnO: Ge nanokompozit ince film örneğinin (Tauc eğrisi)  $(\alpha h\nu)^{1/2} - h\nu$  grafiği.



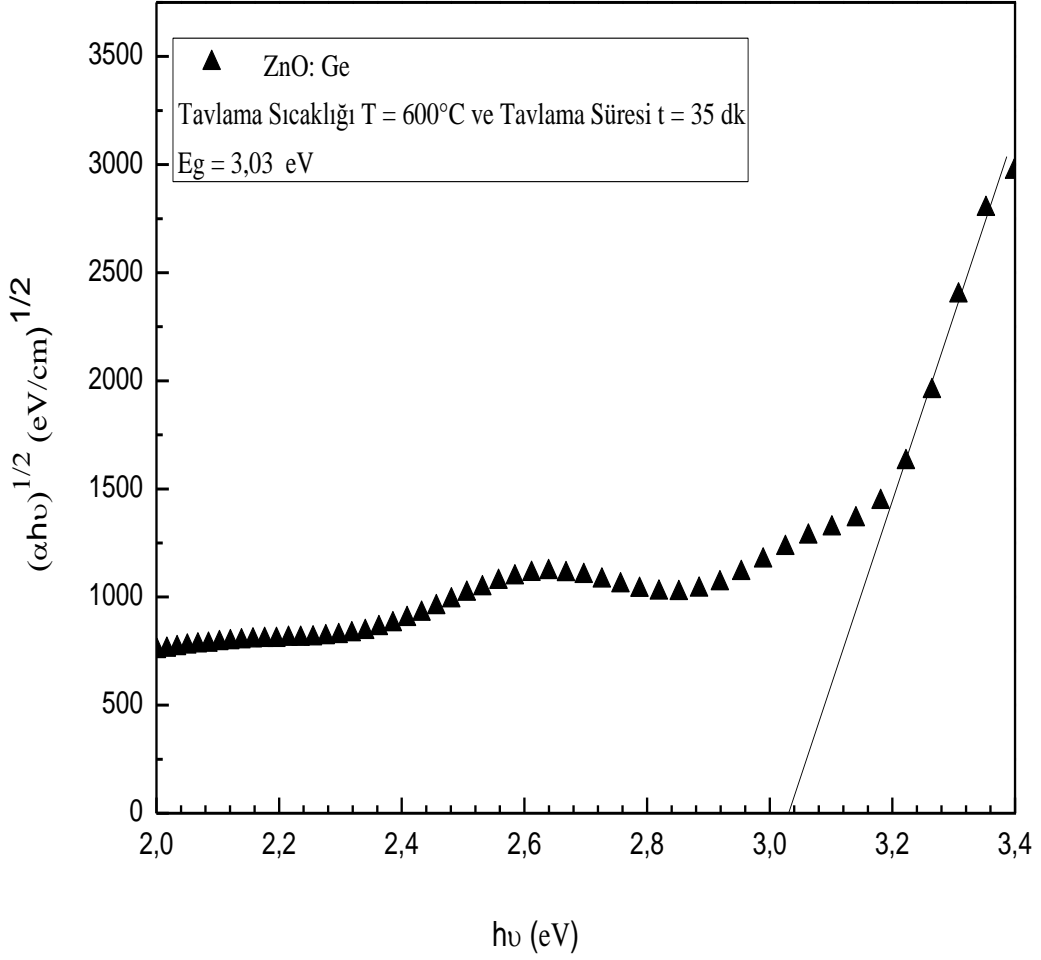
**Şekil 4.9.**  $T = 600^\circ\text{C}$ 'de ve  $t = 15$  dk süre ile tavllanmış ve kuartz alttaş üzerine hazırlanmış olan ZnO: Ge nanokompozit ince film örneğinin (Tauc eğrisi)  $(\alpha h\nu)^{1/2} - h\nu$  grafiği.

Şekil (4.9)'da kuartz alttaş üzerine hazırlanmış olan  $T = 600^\circ\text{C}$ 'de ve  $t = 15$  dk süre ile tavllanmış ZnO: Ge örneğinin  $E_g = 2,88$  eV olarak ölçülmüştür.



**Şekil 4.10.** T = 600°C’de ve t = 25 dk süre ile tavllanmış ve kuartz alttaş üzerine hazırlanmış olan ZnO: Ge nanokompozit ince film örneğinin (Tauc eğrisi)  $(\alpha h\nu)^{1/2} - h\nu$  grafiği.

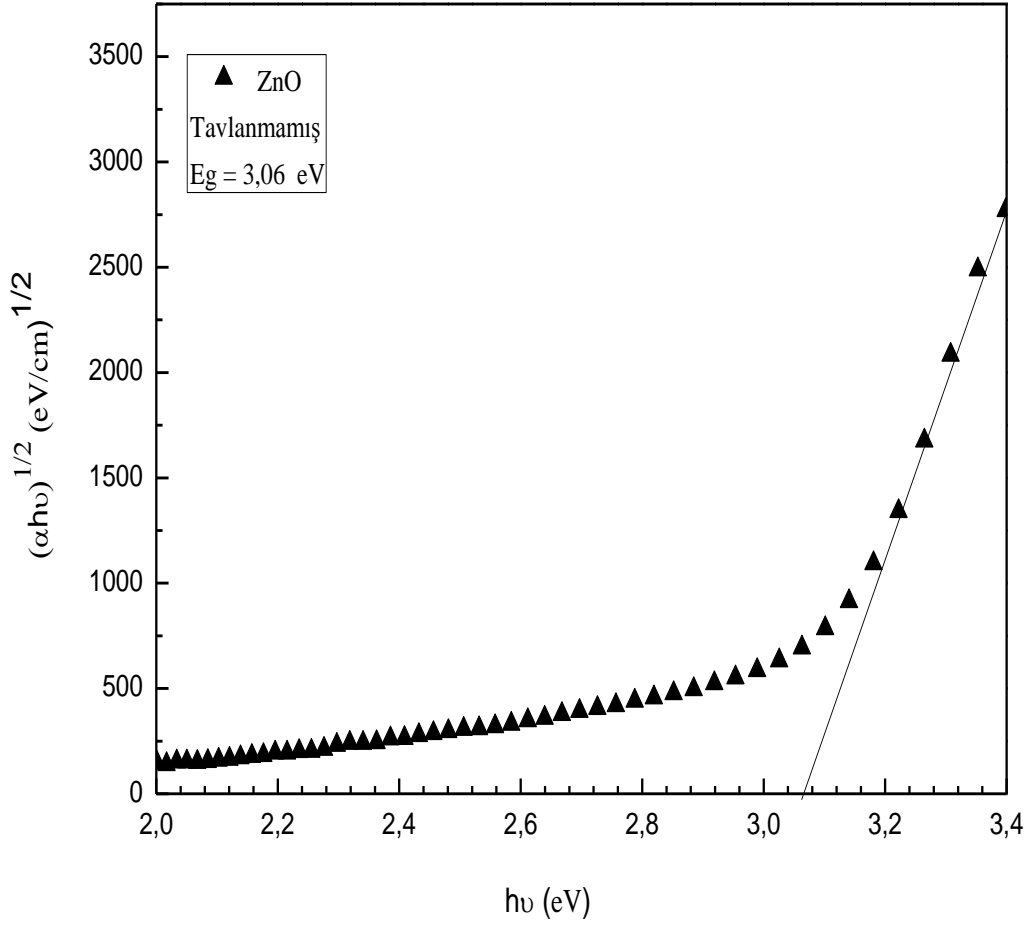
Şekil (4.10)’da kuartz alttaş üzerine hazırlanmış olan T = 600°C’de ve t = 25 dk süre ile tavllanmış ZnO: Ge örneğinin  $E_g = 2,91$  eV olarak ölçülmüştür. Örneğin Tauc eğrisinin dalgalı davranış gösterdiği görülmektedir. Bu dalgalanmalar örneklerin çok katmanlı yapısından kaynaklanmaktadır.



**Şekil 4.11.** T = 600°C'de ve t = 35 dk süre ile tavllanmış ve kuartz alttaş üzerine hazırlanmış olan ZnO: Ge nanokompozit ince film örneğinin (Tauc eğrisi)  $(\alpha h\nu)^{1/2} - h\nu$  grafiği.

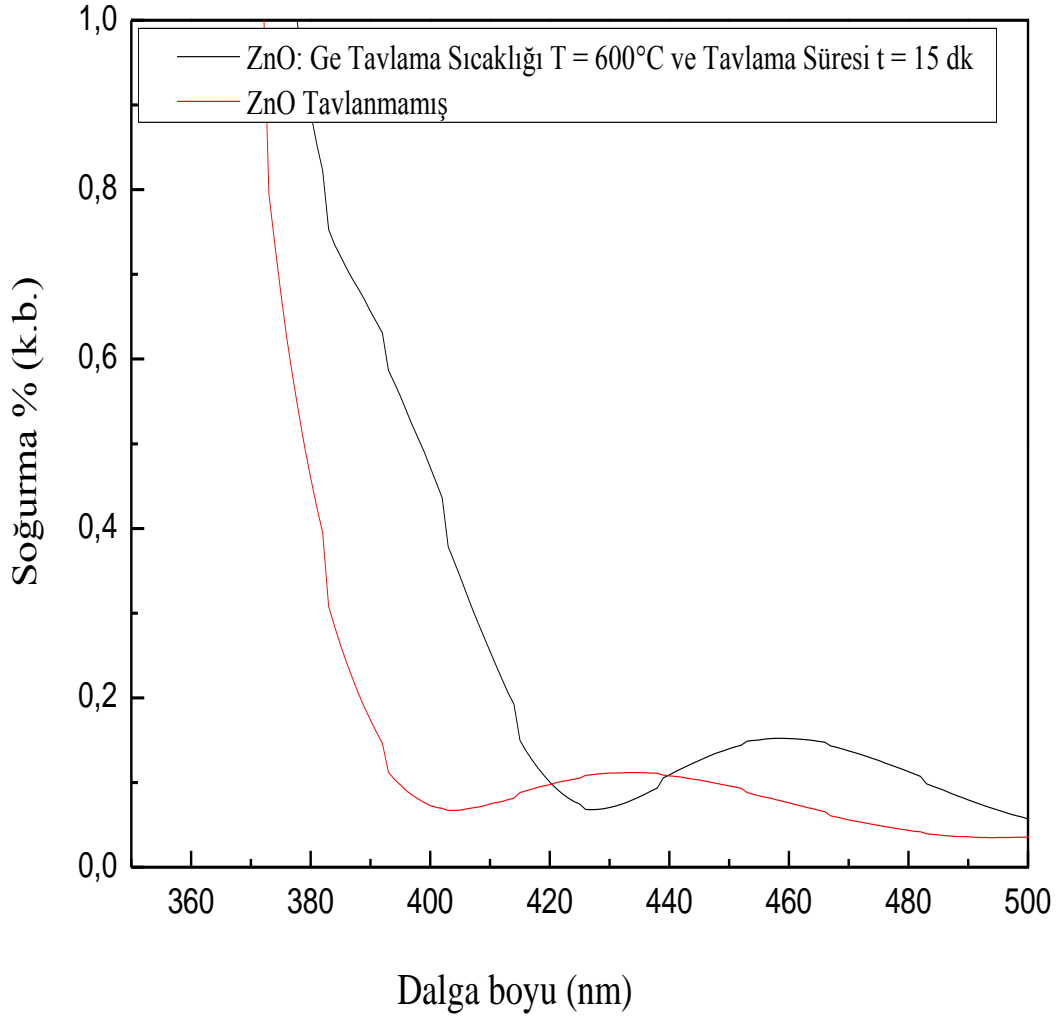
Şekil (4.11)'de kuartz alttaş üzerine hazırlanmış T = 600°C'de ve t = 25 dk süre ile tavllanmış ZnO: Ge örneğinin E<sub>g</sub> = 3,03 eV olarak ölçülmüştür.





**Şekil 4.12.** Kuartz alttaş üzerine hazırlanmış ve tavlama yapılmamış olan ZnO ince film örneğinin (Tauc eğrisi)  $(\alpha h\nu)^{1/2} - h\nu$  grafiği.

Şekil (4.12)'de kuartz alttaş üzerine hazırlanmış ve tavlınmamış olan ZnO ince film örneğinin  $E_g = 3,06$  eV olarak ölçülmüştür.

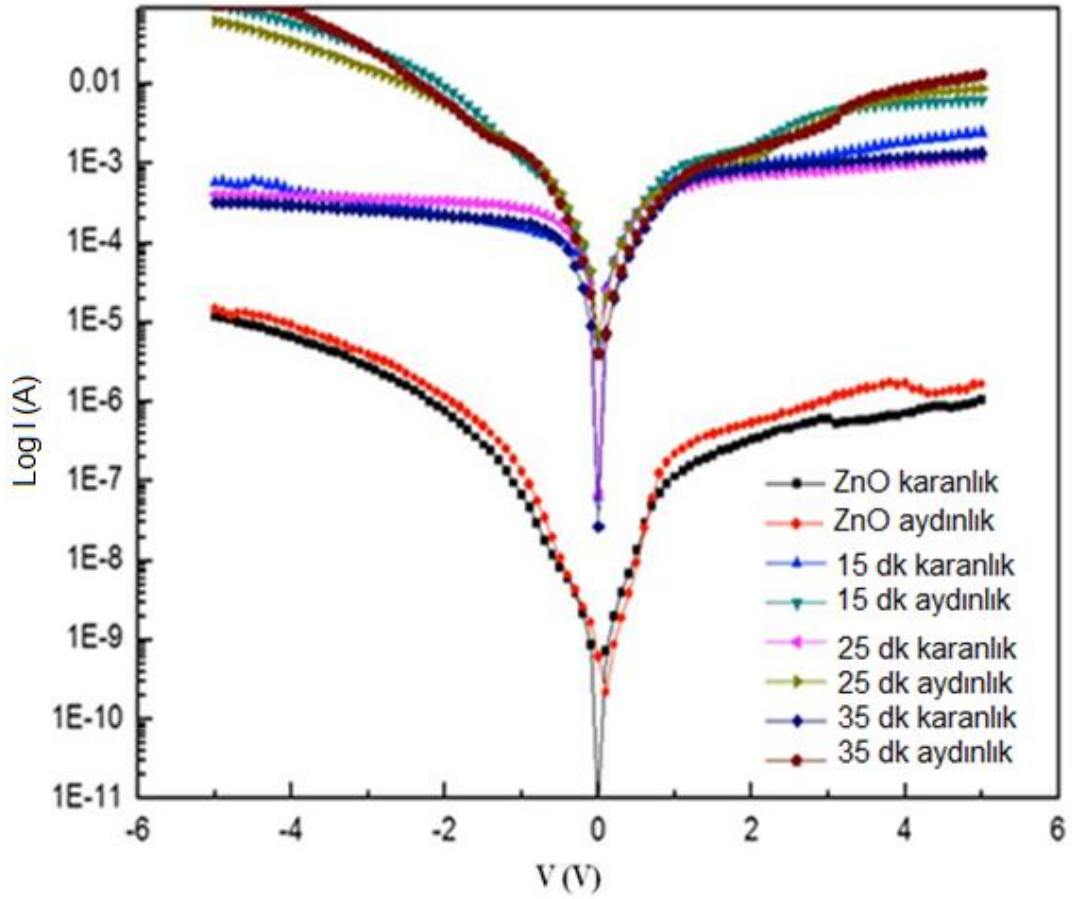


**Şekil 4.13.** T = 600°C’de ve t = 15 dk tavlansmış olan ZnO: Ge nanokompozit ince film örneği ile tavlama yapılmamış ZnO örneğinin optik soğurma spektrumu.

T = 600°C’de ve t = 15 dk tavlansmış olan ZnO: Ge nanokompozit ince film örneği ile tavlama yapılmamış ZnO örneğinin optik soğurma spektrumu Şekil (4.13)’te görölmektedir. Tavlama yapılmamış olan ZnO örneğinin soğurma kenarının ~390nm iken 15 dk 600°C’de tavlansmış olan ZnO: Ge örneğinin soğurma kenarı ~425nm civarındadır ve ZnO örneğinden daha yüksek soğurma kenarına sahip olduğu görölmektedir.

#### 4.5. I- V Bulguları

Şekil (4.14)'dan ZnO örneğinin aydınlık ve karanlık koşulundaki I- V eğrileri arasında benzer davranışlar vardır. Ancak farklı sürelerde tavllanmış olan ZnO: Ge örneklerinde ise aydınlık ve karanlık koşulları arasında fark olduğu görülmektedir. Aydınlık ve karanlık koşulları arasındaki fotoakım farkı yaklaşık olarak 10 katlık bir fark olduğu belirlenmiştir. Saf ZnO ile ZnO: Ge örnekleri arasındaki fotoakım farkı ise  $10^3$  mertebesindedir.



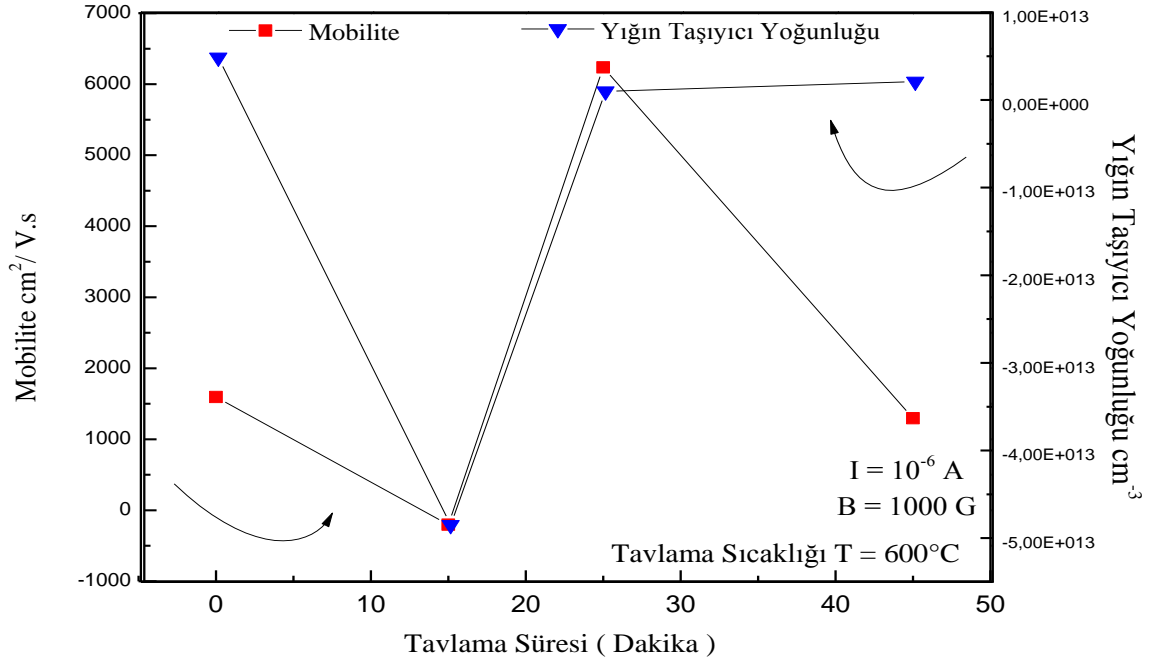
**Şekil 4.14.** Silikon alttaş üzerine hazırlanmış olan ZnO: Ge nanokompozit ince film örneklerinin aydınlık ve karanlık koşullarda I- V eğrileri.

#### 4.6. Direnç ve Hall Bulguları

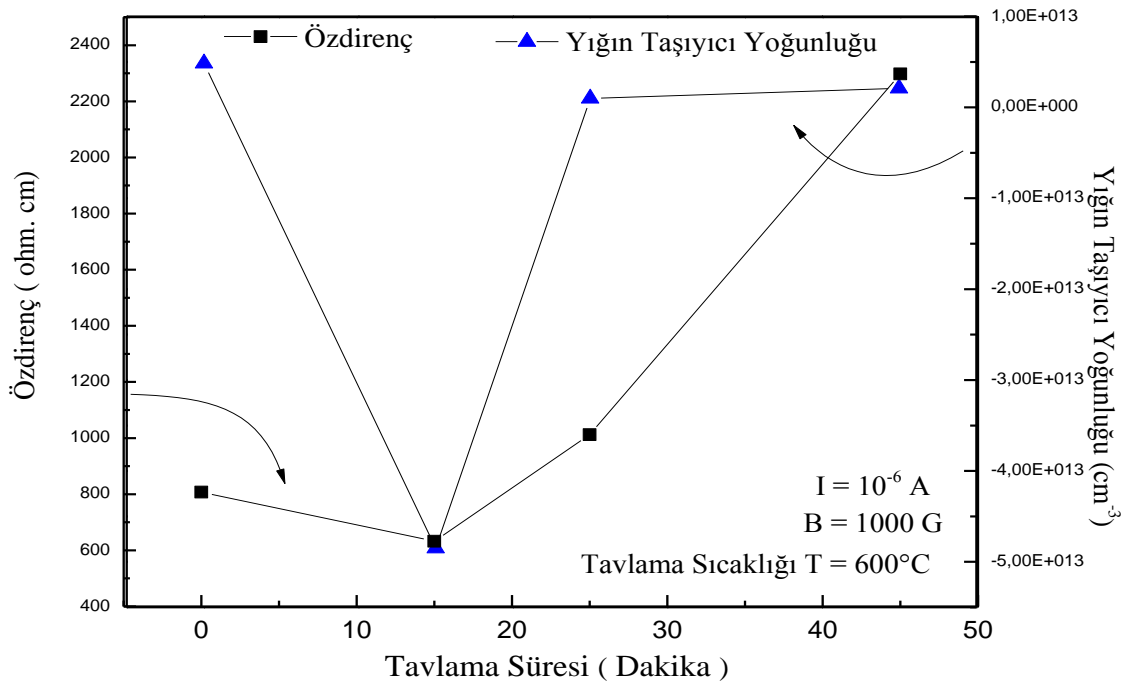
Tablo (4.5)'te kuartz alttaş üzerine hazırlanmış,  $T = 600^{\circ}\text{C}$ 'de ve farklı sürelerde tavllanmış olan ZnO: Ge nanokompozit ince film örneklerinin akım değeri  $I = 10^{-6}$  A ve uygulanan manyetik alan  $B = 1000$  G iken direnç ve Hall değerleri Van Der Pauw tekniği kullanılarak ölçülmüştür. Örneklerin tavlama süreleri arttıkça direnç ve öz direnç değerleri de artmıştır, neredeyse iki katına çıkmıştır. Tavlama süresi  $t = 15$  dk olan örnek dışında diğer tüm örnekler P tipi olarak ölçülmüştür. Taşıyıcı yük yoğunlukları ise tavlama süresi  $t = 15$  dk olan örnek N tipi olduğu için negatif değerli diğerlerinin ise pozitif değerli ölçülmüşlerdir. Hem levhasal ve yığın yük taşıyıcı yoğunlukları hem de mobilitenin örneklerin tavlama sürelerinin artmasıyla düzenli bir davranış sergilememiştir.

**Tablo 4.5.** kuartz alttaş üzerine hazırlanmış  $T = 600^{\circ}\text{C}$ 'de ve farklı sürelerde tavllanmış olan ZnO: Ge nanokompozit ince film örneklerinin direnç ve Hall ölçümleri.

Tavlama Süresi (Dakika)	Direnç ( $\text{ohm}/\text{cm}^2$ )	Özdirenç ( $\text{ohm.cm}$ )	Tip	Levhasal Taşıyıcı Yoğunluğu ( $\text{cm}^{-2}$ )	Yığın Taşıyıcı Yoğunluğu ( $\text{cm}^{-3}$ )	Mobilite ( $\text{cm}^2/\text{v.s}$ )
Tavlansmamış	$1,61 \times 10^7$	807,44	P	$2,43 \times 10^8$	$4,85 \times 10^{12}$	1595,02
15	$1,26 \times 10^7$	632,33	N	$-2,43 \times 10^9$	$-4,85 \times 10^{13}$	-203,50
25	$2,02 \times 10^7$	1011,96	P	$4,95 \times 10^7$	$9,89 \times 10^{11}$	6236,61
35	$4,59 \times 10^7$	2297,87	P	$1,05 \times 10^8$	$2,09 \times 10^{12}$	1295,33



**Şekil 4.15.** T = 600°C'de tavllanmış olan ZnO: Ge nanokompozit ince film örneklerinin mobilite ile yığın taşıyıcı yoğunluklarının tavlama süresine bağlı değişimi.



**Şekil 4.16.** T = 600°C'de tavllanmış olan ZnO: Ge nanokompozit ince film örneklerinin Özdirenç ile yığın taşıyıcı yoğunluklarının tavlama süresine bağlı değişimi.

Şekil (4.15),  $T = 600^{\circ}\text{C}$ 'de tavllanmış olan ZnO: Ge nanokompozit ince film örneklerinin tavlama süresine bağlı olarak mobilite ve yığın taşıyıcı yoğunlukları değişimini göstermektedir. Her ne kadar mobilitenin değişimi çok düzenli olmasa da yığın taşıyıcı yoğunluğu değişimi ile benzerlik göstermektedir. Şekil (4.16)'da ise özdirencin ve yığın taşıyıcı yoğunluğunun tavlama süresi ile olan değişimini göstermektedir. Özdirencin tavlama süresinin artmasıyla artmıştır; fakat yığın taşıyıcı yoğunluğunun davranışı düzenli olmadığı görülmektedir.

## 5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

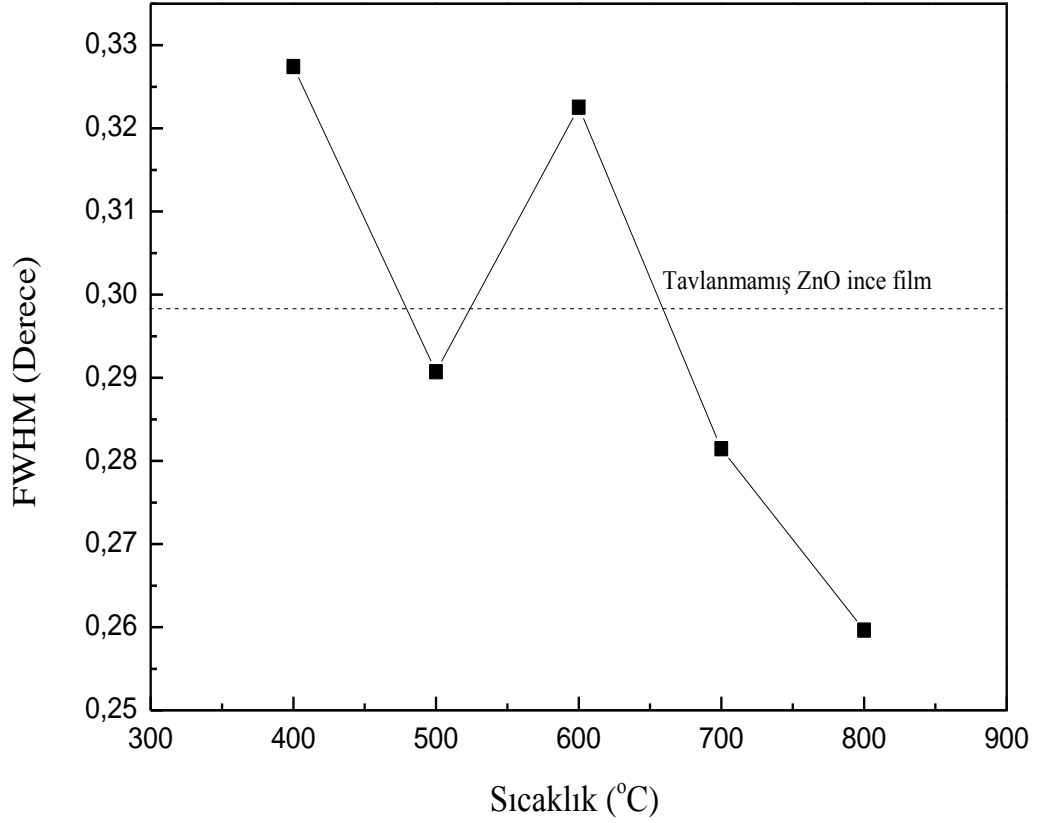
Ara bant güneş pili yapımında kullanılma potansiyeline sahip olan ZnO: Ge nanokompozit ince filmlerin sentezlenmesi örnek hazırlama kesiminde bahsedilmişti. Örnekler hazırlanma parametreleri değiştirilerek üç farklı grupta hazırlandı. Birinci gruptaki örnekler kuartz alttaş üzerine sabit tavlama süresi  $t = 15$  dk ve tavlama sıcaklıkları her örnek için değiştirilerek hazırlandı. İkinci gruptaki örnekler ise yine kuartz alttaş üzerine hazırlandı fakat tavlama sıcaklığı  $T = 600$  °C iken tavlama süreleri değiştirilerek hazırlandı. Üçüncü Gruptaki örnekler silikon alttaş üzerine ve yine  $T = 600$  °C' de tavlama süreleri değiştirilerek hızlı tavlama işlemi gerçekleştirilerek hazırlandı. Bu örneklerin özelliklerinin karşılaştırılması için kuartz alttaş üzerine tavlama yapılmamış saf ZnO örneği hazırlandı.

Şekil (4.1)'de ilk gruptaki ZnO: Ge örneklerinin XRD desenleri incelenirken, örneklerin wurtzite kristal yapıdaki ZnO'ya ait (002) en şiddetli piklerinin tavlama sıcaklığının artmasıyla birlikte FWHM değerleri azalmıştır.  $T = 800$  °C sıcaklığında tavllanmış olan örneğin FWHM değeri  $\sim 0,25^\circ$  civarında hesaplanmıştır. Tavlama sıcaklığının artmasıyla birlikte örneklerin ZnO'ya ait (002) piklerinin şiddetleri de artmıştır. Piklerin şiddetlerinin artmasıyla da FWHM değeri azalmış dolayısıyla da örneklerin kristal kusurlarının da azalması anlamına gelmiştir [37,45]. Kristal yapıdaki kusurlarının azalmasıyla birlikte örnekler daha düzenli yapıya doğru gitmektedirler [38].

Literatürde buna benzer davranış gösteren farklı malzemelerden hazırlanmış örnekler bulunmaktadır. RF magnetron kopartma yöntemi ile hazırlanmış Alüminyum katkılanan ZnO'da [37,40] ve indiyum katkılanmış ZnO'da [39] gözlenmiştir. Tavlama sıcaklığının  $T = 800$  °C ve üzeri çıktığı zaman örneğin yapısındaki oluşmuş olan oksitler giderek azalacağı için örneğin kristal yapısı daha düzenli olmaya başlamaktadır. Dolayısıyla XRD'den elde edilen desenlerdeki piklerin şiddetlerinin artmasıyla birlikte FWHM değerleri azalmaktadır.

ZnO: Ge örneklerinin FWHM değerlerinin saf ZnO ile karşılaştırılması Şekil (5.1)'de görülmektedir. Şekil (5.1) ZnO: Ge örneklerindeki ZnO (002) piklerinin tavlama sıcaklığına bağlı FWHM grafiği görülmektedir. Örneklerin tavlama

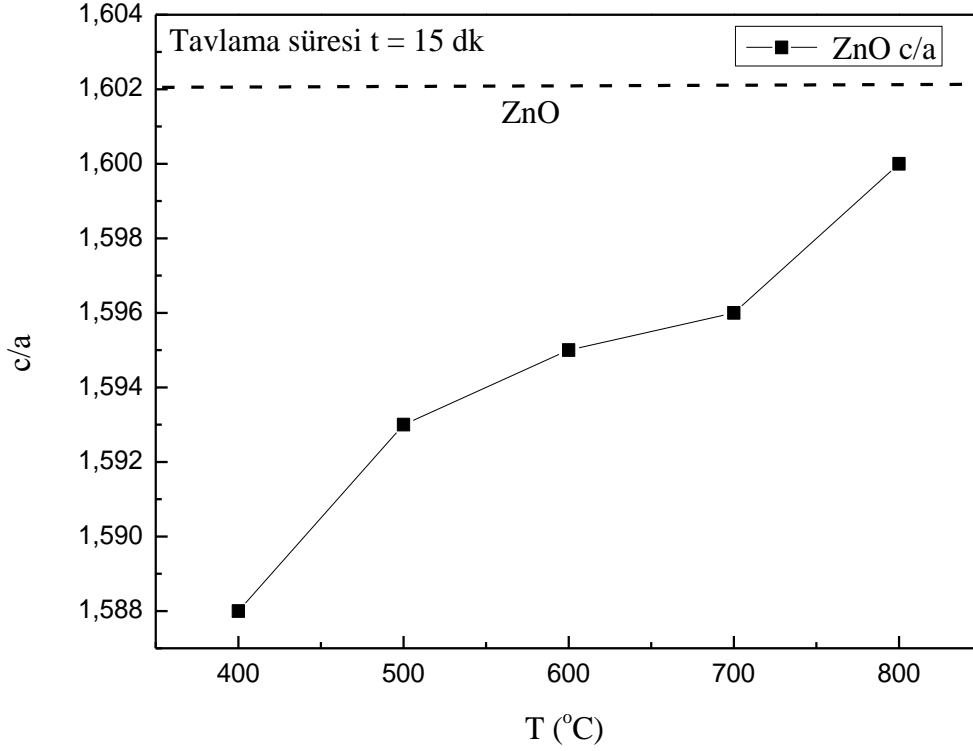
sıcaklıklarının artmasıyla FWHM değerinin azaldığı ve tavlama yapılmamış olan saf ZnO örneğinin FWHM değeri görülmektedir.



**Şekil 5.1.** Tavlama yapılmamış ZnO (002) piki ile kuartz alttaş üzerine tavlama süresi  $t = 15$  dk ve farklı tavlama sıcaklığı için hazırlanmış ZnO: Ge nanokompozit ince filmlerin ZnO (002) piklerinin FWHM değerinin tavlama sıcaklığına bağlı grafiği.

Diğer yandan, sabit bir tavlama sıcaklığı için, tavlama süresinin artmasıyla birlikte örneklerin kristal yapıları düzenli olmaya başlamaktadırlar. Tavlama sürelerinin kuartz alttaş üzerine hazırlanmış örnekler için değişimi 10 dk aralıklarla ve silikon alttaş üzerine hazırlanmış örneklerin ise 15 s aralıklarla olduğundan dolayı örneklerin ZnO (002)'ye ait piklerin FWHM değerlerinde çok büyük oranlarda olmamasına rağmen azalma gözlenmiştir.





**Şekil 5.2.** ZnO: Ge nanokompozit ince film örneklerindeki ZnO (002) piklerinin tavlama sıcaklığı değişimine karşı (c/a) oranları.

Örneklerin hekzagonal yapıdaki ZnO (002)'ye ait piklerinin c/a örgü parametrelerinin tavlama sıcaklığının artmasıyla birlikte arttığı Şekil (5.1)'de görülmektedir. Örneklerin ZnO(002) piklerinin c/a oranının tavlama sıcaklığının artmasından dolayı kristal yapısındaki kusurlar azalmaya başlamış ve örgü parametreler T = 800°C'de neredeyse saf ZnO'nun c/a değerine ulaşmıştır. Literatürde hekzagonal Wurtzite yapıdaki saf ZnO(002) pikinin c/a = 1,633 olarak verilmektedir fakat Şekil (5.2)'de değeri 1,602 olarak görülmektedir çünkü hazırlanmış saf ZnO örneğinin ısı tavlama işlemine tutulmamış olması yapısındaki oluşmuş kusurlardan dolayı örgü parametrelerinin oranlarında azalmalardan kaynaklanmaktadır.

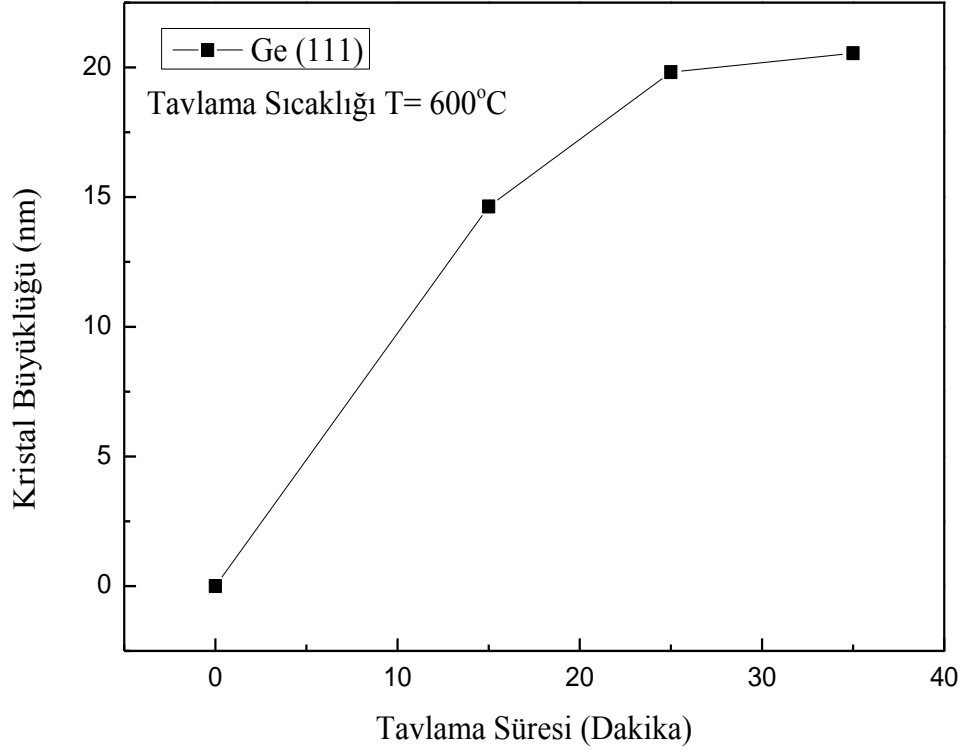
ZnO: Ge nanokompozit ince filmlerin elde edilmesi için çok katmanlı ince filmler hazırlanmıştır. ZnO ince filmlerine Ge'ların nanoparçacıklar katılabilmesi için örnekler çok katmanlı yapıda hazırlandıktan sonra ısı tavlama işlemi uygulanarak

Ge'lerin topaklanmasını ve nanoparçacık formuna getirilmesine dayanmaktadır. Ge nanoparçacıklarının tavlama sıcaklığına ve tavlama süresine bağlılığı XRD desenleriyle incelenmiştir. Şekil (4.1)'de ZnO: Ge nanokompozit ince filmlerin kuartz alttaş üzerine hazırlanması ve tavlama sıcaklığına bağlılığını göstermektedir. Örneklerde Ge nanoparçacıkların XRD desenlerinde belirli sıcaklık değerlerine kadar ( $T = 600^{\circ}\text{C}$ ) amorf yapıda oldukları pik gözlenmemiştir. Bunun nedeni ZnO: Ge örneklerin hazırlanması aşamasında Ge'un katkılanma miktarlarının az olması ve ısı işlem uygulanmadığı için kristalleşmemesinden kaynaklanmaktadır. Ancak tavlama sıcaklığının  $T = 600^{\circ}\text{C}$ 'den itibaren ve kristal yapısı tetragonal olan Ge'a ait (111) ve (112) pikleri görünmeye başlamıştır [49]. Kuartz alttaş üzerine hazırlanmış Ge ince filmleri incelendiğinde ise ısı işlem uygulanmadığı halde Ge (111) pikinin yanı sıra elmas yapıya ait Ge (220) ve Ge (311) gözlenmiştir [50,52].

Tavlama sıcaklığının da artmasıyla birlikte Ge parçacıklarının topaklanması artmıştır bu da XRD desenlerindeki Ge (111) piklerinden hesaplanan kristal büyüklüklerinin artmasıyla gözlenmiştir [47]. Tavlama sıcaklığı  $T=600^{\circ}\text{C}$ 'den  $T=800^{\circ}\text{C}$ 'e tavlama süresi sabit  $t = 15$  dk olacak şekilde artırıldığında Ge (111) pikinin hesaplanan kristal büyüklüğü sırasıyla 14,64 nm'den 28,40 nm'ye neredeyse 2 katı büyüklüğe ulaşmıştır.

Şekil (4.2)'den tavlama yapılmamış olan ZnO: Ge örneğinin amorf yapıda bulunmaktadır. Kuartz alttaş üzerine hazırlanmış ZnO: Ge örneğinin tavlama sıcaklığını  $T = 600^{\circ}\text{C}$ 'de sabit tutarak tavlama süresi değiştirildiğinde ise tavlama süresinin artışına bağlı olarak Ge (111) pikinden hesaplanan kristal büyüklükte artmaya başlamıştır. Tavlama süresi  $t = 15$  dk için 14,64 nm,  $t = 35$  dk için 20,55 nm olarak hesaplanmıştır. ZnO: Ge örneğindeki Ge nanoparçacıklarının silikon alttaş ve hızlı tavlama işlemi uygulanan örneklerin XRD analizlerinde, örneklerin tavlama süreleri çok kısa olmasına rağmen sistematik bir şekilde Ge (111) pikine ait nanoparçacıkların kristal büyüklükler  $t = 75$  s için 19,80 nm ve  $t = 90$  s için 25,96 nm olarak arttığı hesaplanmıştır. Silikon alttaş üzerine hazırlanmış örneklerin Ge (111)'e ait hesaplanan kristal büyüklükleri kuartz üzerine hazırlanmış örneklerden daha büyük hesaplanmıştır çünkü belirli bir yönelime sahip silikon alttaşın üzerine hazırlanmış örneklerin epitaksiyel büyümesinden dolayı daha düzenli yapıda oluşturmaktadırlar [46].

Ge'un kristal büyüklüklerinin bağlı olduğu diğer bir parametre ise hazırlanma sırasında Ge biriktirme zamanına bağlıdır [48]. Biriktirme zamanı arttıkça Ge'un kristal büyüklükleri malzeme miktarı artmasıyla artmıştır [48].



**Şekil 5.3.** kuartz alttaş üzerine hazırlanmış ZnO: Ge nanokompozit ince film örneklerinin, tavlama sıcaklığı  $T = 600^{\circ}\text{C}$  iken Ge (111) pikinin kristal büyüklüklerinin tavlama süresine karşı grafiği.

Tavlama sıcaklığının  $T = 600^{\circ}\text{C}$  için ve tavlama süresinin de artmasıyla Ge nanoparçacıklarının kristal büyüklüklerinin Ge (111) için  $t = 15$  dk'da 14,64 nm'den  $t = 35$  dk için 20,35 nm'ye arttığını şekil (5.3)'te görüyoruz.

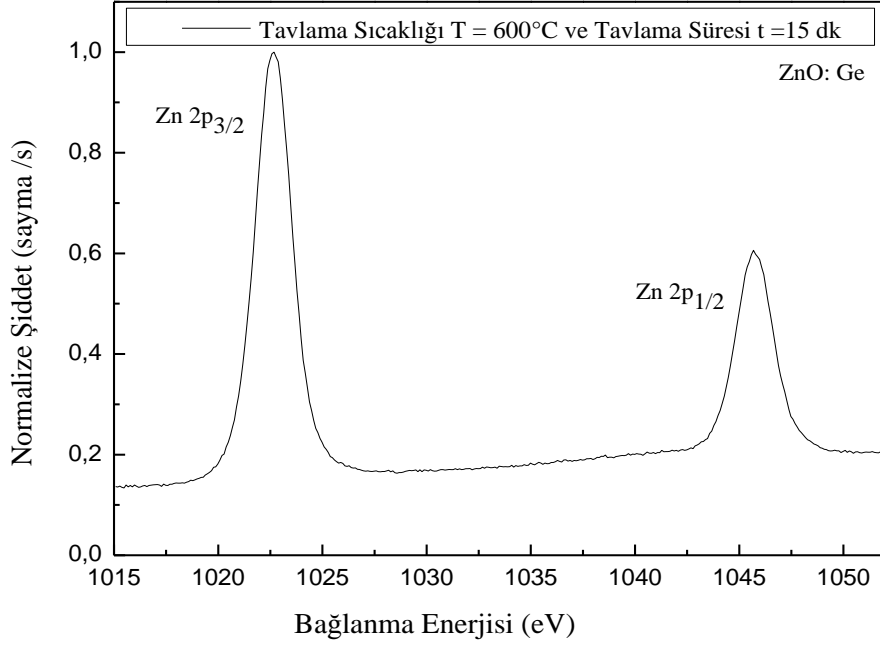
Yapılan bir çalışmada, ZnO'ya katılan Ge miktarının artmasıyla ZnO (002)'ye ait FWHM değeri artmıştır [42,43]. Aslında aynı etkiyi hazırlamış olduğumuz ZnO: Ge örneklerinin tavlama süresinin artmasıyla Ge nanoparçacıklarının hesaplanan kristal büyüklükleri artmasıyla gözlemiştir.

ZnO: Ge örneklerini reaktif gaz ( $O_2$ ) kullanmadan hazırlandı fakat literatürde reaktif gaz kullanılarak hazırlanmış olan örneklerde ZnO'nun c örgü parametresi daha küçük değerlere doğru gittiği gözlenmiştir [41]. Bunun da neden ZnO ve Ge'un iyonik yarıçapları  $Ge^{4+}$  (0,53 Å),  $Zn^{2+}$  (0,74 Å) ve bağ uzunlukları farklarının Ge-O (1,74 Å), Zn-O (1,95 Å) olmasından kaynaklanmaktadır [41]. Ayrıca reaktif gaz basıncının artmasıyla oksijen boşlukları artmaktadır dolayısıyla ZnO (002) pikinin daha küçük Bragg açılara kaymasına neden olmuştur [41]. Benzer etkiye reaktif gaz olmadan hazırladığımız ZnO: Ge örneklerinde rastlanmıştır. Tavlama sıcaklığının artmasıyla oksitlenmenin azalmasından dolayı ZnO (002) pikinin Bragg açıları artmıştır. Başka bir çalışmada ise oksijen basıncının artmasıyla örneklerin kristal kalitesi düştüğü için FWHM değerleri artmış ve kristal büyüklükleri de azalmıştır [44].

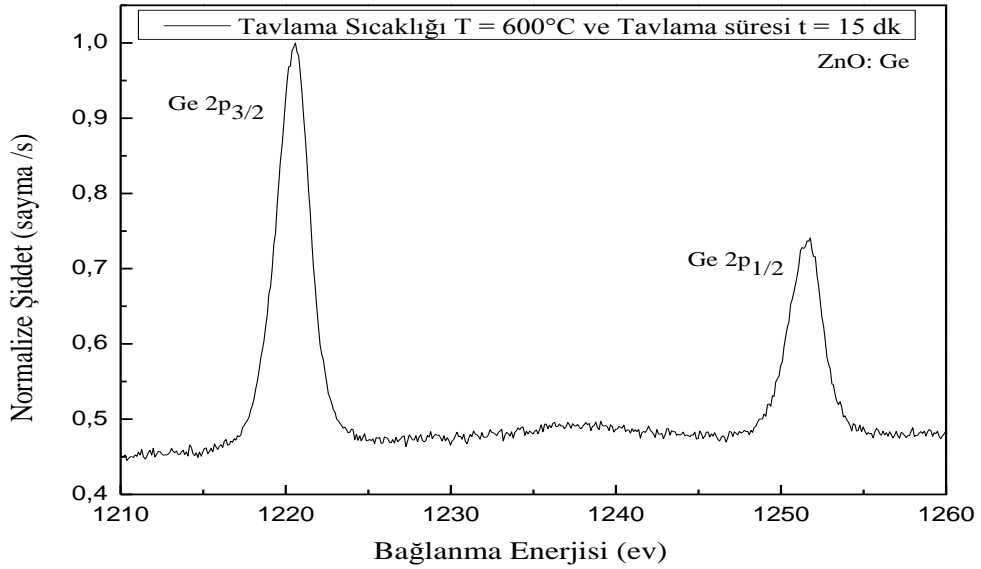
Geniş bant aralıklı ZnO'ya katılan Ge nanoparçacıklarının boyutlarını Ge'un Bohr yarıçapı ile kıyaslanabilir bir değere ulaştığı zaman kuantum sınırlanma etkisi medya gelmeye başladığını söylemiştik [47,51]. XRD analizlerinden elde edilen kristal büyüklük değerleri nanoparçacıkların çaplarıdır. Bu parçacıkların boyutunu Ge'un Bohr yarıçapı olan 24 nm civarına düşürdüğümüzde geniş yasak enerji aralıklı malzemenin yasak enerji aralığında nanoparçacıklar ara bantlar oluşturmaya başlamaktadır. Bu ara bantlar farklı dalga boylarını soğurarak malzemenin ışığın görünür bölgede gelen katkı spektral tepkisinin arttırmaya yardımcı olmaktadır.

Kuartz alttaş üzerine hazırlanmış olan ZnO: Ge örneklerinin  $T = 600^\circ C$ 'de farklı sürelerde tavllanmış olan örneklerin yüzeyinden 90 s aşındırılma yapıldıktan sonra alınan ölçümlerin XPS analizleri sonucunda, Zn ve Ge 2p orbitallerine ait

bağlanma enerjileri ölçülmüştür. Şekil (4.5) ve Şekil (4.6)'da ölçülen Zn'ye ait  $2P_{3/2}$  ve  $2P_{1/2}$  ile Ge'a ait  $2P_{3/2}$ ,  $2P_{1/2}$  piklerinin bağlanma enerjileri Casa XPS programı sonucu elde edilen değerlerle 2009 yılına ait Casa XPS Manual 2.3.15 Rev 1.2 değerleri ile uyum sağlamaktadır. Ede edilen sonuçlara göre Zn piklerinin ZnO yapısından ve Ge piklerinin de metalik Ge piklerine ait olduğu gözlenmiştir. Örneğin tavlama işlemi sonrasında XPS ile belirlenen düzeyde GeO oluşmadığı anlaşılmıştır Şekil (5.4) ve Şekil (5.5)'te görülmektedir.



**Şekil 5.4.** Kuartz alttaş üzerine ve  $T = 600^{\circ}\text{C}$ 'de 15 dk tavlamanın hazırlanmış ZnO: Ge nanokompozit ince film örneklerinin Zn  $2P_{1/2}$  ve Zn  $2P_{3/2}$  XPS ölçümleri.

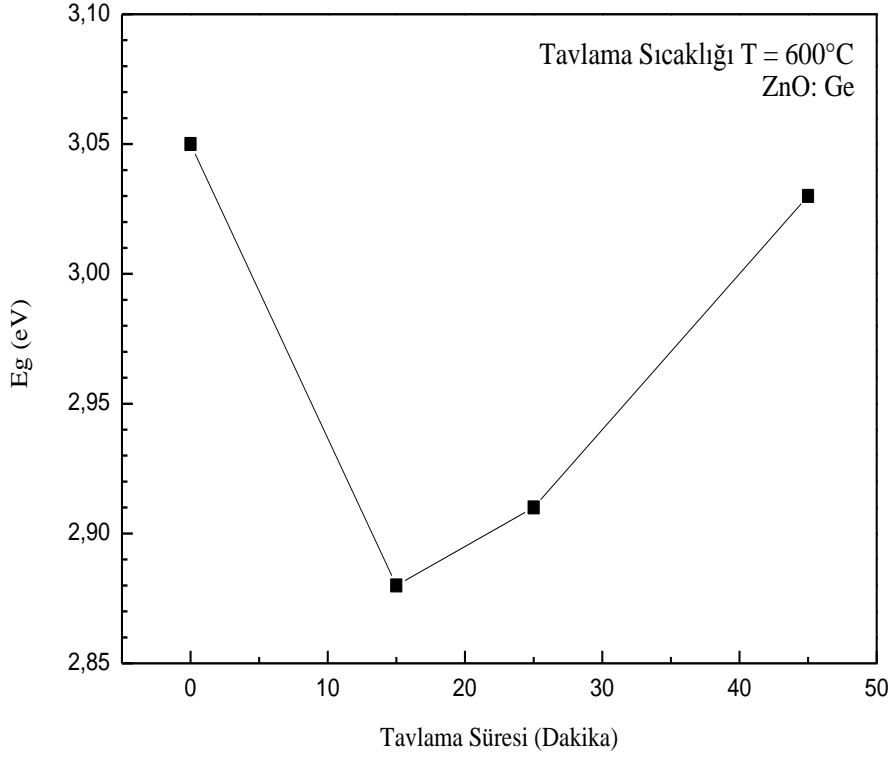


**Şekil 5.5.** Kuartz alttaş üzerine ve  $T = 600^{\circ}\text{C}$ 'de 15 dk tavlamanın hazırlanmış ZnO: Ge nanokompozit ince film örneklerinin Ge  $2P_{3/2}$  ve Ge  $2P_{1/2}$  XPS ölçümleri.

Ge ait  $2P_{3/2}$ ,  $2P_{1/2}$  piklerinin belirgin olduğu  $T = 600^\circ\text{C}$ 'de  $t = 15$  dk tavllanmış olan örneğin yüzeyi aşındırılarak ve aşındırılmadan alınan veriler incelendiğinde aşındırılmamış olan verilerde piklerin şiddetlerinin örneğin yüzeyinin oksitlenmesinden dolayı daha düşük olduğu gözlenmiştir [53]. Bu kaymanın nedeni Ge'un 4 valans elektronu vardır ve her bir elektron bir oksijen ile bağ yapabiliyor olmasındandır. Fotoelektron akış bariyeri  $\Delta E_0$ 'a kadar artar ve bu artış Ge'un O ile bağ yapmasına bağlıdır. Dolayısıyla her bir Ge atomu Ge-O bağlı olarak 5 farklı oksit düzeyine sahip olur [53]. Ge  $n^+$  ait  $E_n = E_0 + \Delta E_0$  bağıntı ile verilmektedir.  $n$  değeri (0-4) aralığında değişmektedir.  $E_0$  oksitlenmemiş Ge'un bağlanma enerjisidir.  $\Delta E_0 = (0,8-0,85)$  eV aralığında değişmektedir [53]. Bu bağıntıya dayanarak aşındırılmadan elde edilen bağlanma enerjisi  $\text{Ge}^{1+}$ 'ye ait olduğunu söylenebilir [54].

ZnO ile Ge arasındaki  $\Delta E_v$  değeri Kraut formülü  $\Delta E_v = \Delta E_{CL} + [E_{\text{Ge}3d}^{\text{Ge}} - E_{\text{VBM}}^{\text{Ge}}] - [E_{\text{Zn}3d}^{\text{ZnO}} - E_{\text{VBM}}^{\text{ZnO}}]$  ile hesaplanabilir [55].  $\Delta E_{CL}$  Ge 3d ile Zn 3d arasındaki enerji farkı.  $[E_{\text{Ge}3d}^{\text{Ge}} - E_{\text{VBM}}^{\text{Ge}}] - [E_{\text{Zn}3d}^{\text{ZnO}} - E_{\text{VBM}}^{\text{ZnO}}]$  ise Ge 3d ve Zn 3d'nin Valans bandı maksimumu arasındaki farkla belirlenmektedir. Örneklerimizde Ge 3d'ye ait bağlanma enerjileri çok küçük olduğu için bu hesaplamayı yapılmamıştır.

Örneklerin optik ölçüm analizleri için  $(\alpha h\nu)^{1/2} - h\nu$  Tauc eğrilerinden yararlanılarak yasak enerji hesabında kullanılmıştır. Fakat Tauc eğrilerinin yüzey bağımlılığının olmasından dolayı film kalınlığı önemlidir. Bu etkiyi elimine etmek için Cody eğrilerinden  $(\alpha/h\nu)^{1/2} - h\nu$  yararlanılmaktadır [56]. Film kalınlığının azalmasıyla bağımlılık azaldığı için Tauc eğrilerinden elde edilen sonuçta doğru gitmektedir. ZnO: Ge örneklerinin kalınlığı  $\sim 540$  nm civarında olmasından dolayı her iki bağıntıdan da elde edilen sonuç aynı olmuştur.

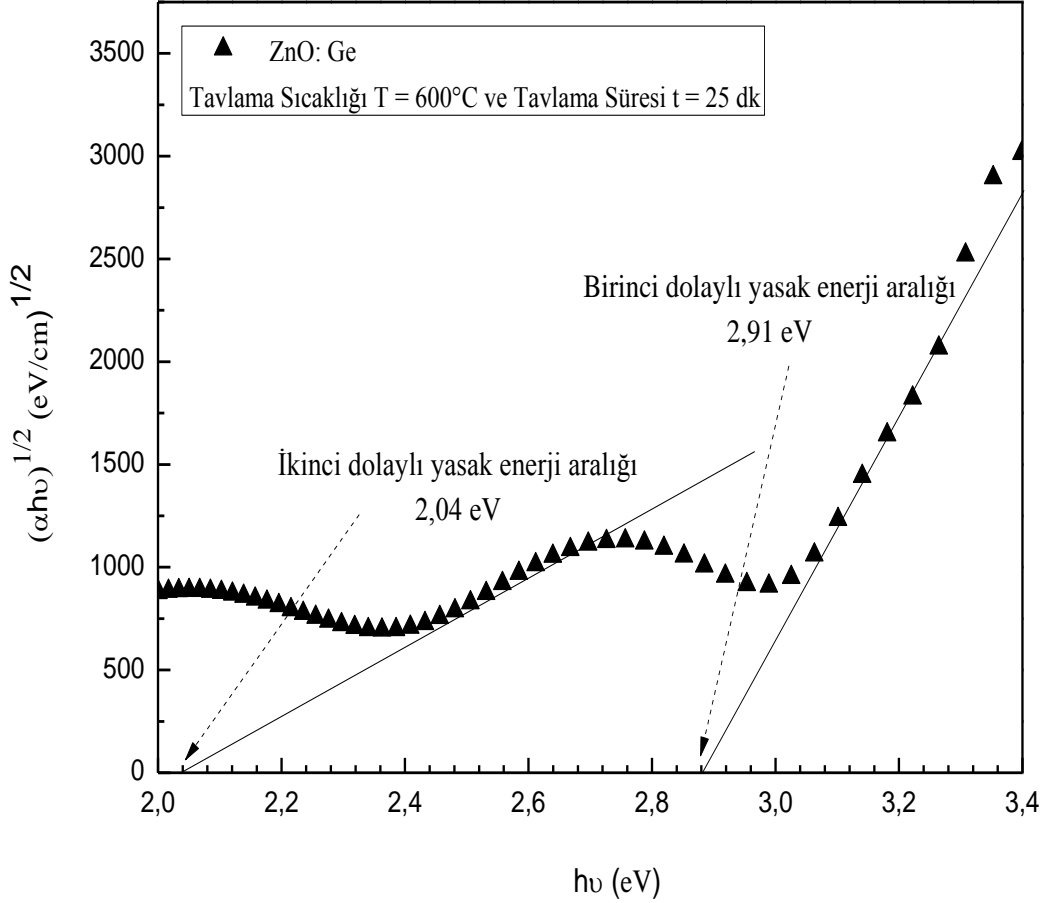


**Şekil 5.6.** T = 600°C'de tavllanmış olan ZnO: Ge nanokompozit ince film örneklerinin E<sub>g</sub>'ye bağlı tavlama süresi değişim grafiği.

Şekil (5.6)'de T = 600°C'de tavllanmış olan ZnO: Ge nanokompozit ince film örneklerinin tavlama sürelerine bağlı olarak E<sub>g</sub> değişimleri görülmektedir. Tavlama sürelerinin değişmesiyle yasak enerji aralığı da değişmektedir [27]. Tavlama süresi t = 15 dk olan ZnO: Ge örneğinin en düşük E<sub>g</sub>'ye sahip 2,88 eV olduğu da görülmektedir. Yapılan çalışmalarda kuartz alttaşa hazırlanmış ZnO: Ge örneğinin T = 600°C'ye kadar tavlama sıcaklığının artmasıyla yasak enerji aralığı da artmıştır [27].

Daha önce de bahsedildiği gibi, örneklerin tavlama sıcaklığının artmasıyla Ge parçacıklarının kristal büyüklükleri de artmıştır. Ge'un kristal büyüklüklerinin Bohr yarıçapından küçük değerlere ulaştığında kuantum sınırlanma etkisi meydana getirmektedir. Bu nedenle nanoparçacıkların boyutu küçüldükçe yasak enerji aralığı  $E_1 = E_g + h^2/8\mu R^2$  bağıntısına göre artmaktadır. E<sub>1</sub> eksitonun en düşük enerjisi, E<sub>g</sub> yığın haldeki yarı iletkenin bant genişliği,  $\mu$  taşıyıcının etkin kütlesi, R

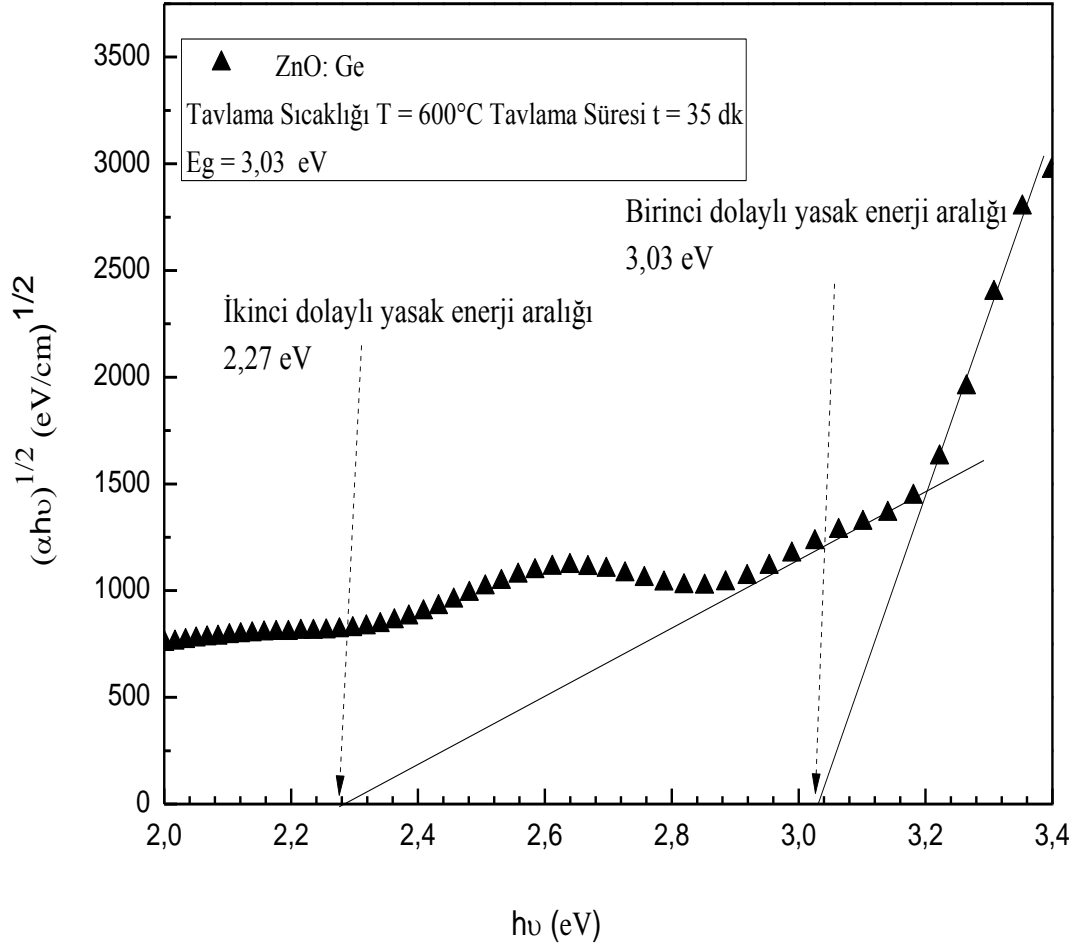
nanoparçacığın yarıçapıdır. Bağintıdan görüldüğü gibi, nanoparçacığının boyutu azaldıkça yasak enerji aralığı artmaktadır.



**Şekil 5.7.** T = 600°C'de ve t = 25 dk süre ile tavllanmış ve kuartz alttaş üzerine hazırlanmış olan ZnO: Ge nanokompozit ince film örneğinin (Tauc eğrisi).

Tauc eğrilerindeki dalgalanmalar örneğin dolaylı yasak enerji aralıkları hakkında bilgi vermektedir [57]. Şekil (5.7)'de T = 600°C'de ve t = 25 dk tavllanmış olan örneğin birinci dolaylı yasak enerji aralığı 2,91 eV iken ikinci dolaylı yasak enerji aralığı 2,04 eV civarındadır.





**Şekil 5.8.** T = 600°C'de ve t = 35 dk süre ile tavllanmış ve kuartz alttaş üzerine hazırlanmış olan ZnO: Ge nanokompozit ince film örneğinin (Tauc eğrisi).

Şekil (5.8)'de T = 600°C'de ve t = 25 dk tavllanmış olan örneğin birinci dolaylı yasak enerji aralığı 3,03 eV iken ikinci dolaylı yasak enerji aralığı 2,27 eV civarındadır. Yapılan bir literatür çalışmasında TiO<sub>2</sub>'de katılan Ge miktarının artmasıyla dolaylı geçiş enerji değerleri de artmıştır [57]. Çalışmalardan bir diğeri ise Al: ZnO örneklerinde film kalınlığının artmasıyla yasak enerji aralığının arttığı gösterilmiştir [37]. Tavlama sürelerinin artmasıyla 1. Ve 2. Dolaylı geçişlerin artmış olduğunu görüyoruz. Diğer örneklerde sadece 1. dolaylı yasak enerji aralığı değerleri olduğu için karşılaştırma yapılmamıştır. Bu artmanın Ge'ların tavlama süresinin artmasıyla topaklanma miktarları da artacağı için nanoparçacıkların boyutları da artmasından kaynaklandığını düşünmekteyiz.

Al: ZnO hazırlanan başka bir çalışma da RF güç kaynağının gücünü belirli bir değere kadar artırılmasıyla yasak enerji arttığını daha fazla arttırıldığında ise azalmaya başlamıştır. Aynı şekilde Ar basıncının yasak enerji bağımlılığı incelenmiştir, basıncın artmasıyla yasak enerji aralığı azalıyor fakat belirli bir değerden sonra daha fazla artmasıyla yasak enerji aralığı azalmaya başlamaktadır [33]. Literatürde reaktif olarak ZnO: Ge hazırlandığında oksijen basıncının yasak enerji aralığı bağımlılığı bulunmaktadır [41]. Basınç değeri arttıkça yasak enerji aralığı değeri azalmıştır [41]. Oksijenin kısmi basıncının artmasıyla örneklerin geçirgenliği artmıştır dolayısıyla soğurma eğrisinde azalma eğimli göstermiştir. Geçirgenliğin azalması örneklerdeki oksijen boşluklarının oluşmasından dolayı kusurlu yapıların artmasından kaynaklanmaktadır.

Şekil (4.14)'te silikon alttaş üzerine hazırlanan ZnO: Ge örneklerin aydınlık ve karanlık koşullardaki I- V ölçümleri incelenmiştir. Saf ZnO örneğinin I- V ölçümünde aydınlık ve karanlık koşulları arasında fotoakım değerinde çok fark yoktur fakat Ge katkılanan ZnO örneklerinde tavlama süresinin artışına bağlı olarak aydınlık ve karanlık koşulları arasında 0,1 A'lik fotoakım farkı gözlenmiştir. Bunun yanı sıra saf ZnO ve ZnO: Ge arasında aydınlık ve karanlık koşullarında  $10^3$ 'lük fark gözlenmiştir. Bu artışın nedeni, gelen ışığın katkılanan Ge nanoparçacıklara bağlı olarak yarı iletken saf ZnO'ya göre daha fazla elektron boşluk çifti oluşturarak fotoakıma katkıda bulunmuştur fakat grafikteki eğrilerin davranışından, oluşan bu elektron boşluk çiftlerinin daha kısa sürelerde geri birleştikleri görülmektedir. Elde ettiğimiz sonuçlar örneklerin fotovoltaik uygulamalarda kullanılabilirliğinin bir göstergesi olarak kabul edilir.

Son olarak örneklerin elektriksel özelliklerinin incelenmesinde direnç ve Hall ölçümlerinden yararlanıldı. Ölçümlerin düzenli sonuçlar vermesi için Van Der Pauw tekniğinde kullanılan bağlantıların ohmik olması önemlidir. Ayrıca örnek yüzeyindeki nem kirlilik gibi diğer etkenlerden dolayı elektriksel özellikler olumsuz yönde etkilenmektedir. N Tipi ZnO örneğine uygun olan ohmik kontakların Alüminyum ya da altın gibi malzemelerden yapılması gerekir [59].

Şekil (4.15) ve Şekil (4.16)'da yığın taşıyıcı yoğunluğunun, mobilitenin ve öz direncin tavlama süresine bağımlılığını incelenmiştir. Tavlama süresinin artmasıyla öz direnç değerleri artmıştır çünkü tavlama süresinin artmasıyla

örneklerin yüzeyindeki kirlilikler örnek içerisine difüz etmektedir dolayısıyla örneğin saflığının bozulmasına neden olmaktadır ayrıca örneklerde oluşan oksitlerin artmasıyla da öz direncin artmasına neden olmaktadır. Yığın taşıyıcı yoğunluğu ve mobilitenin tavlama süresine bağlı olarak düzenli bir davranış sergilememiştir. Benzer olarak reaktif bir şekilde hazırlanmış olan ZnO: Ge örneğinde oksijen basıncının artmasıyla öz direnci de artmıştır ve yığın taşıyıcı yoğunluğu ile mobilite de azalmıştır [41]. Reaktif gazın basıncının artması yapıdaki oksijen boşlukların oluşturduğu kusurlu yapılar artmıştır. Kusurlu yapıların artması örnekteki Ge parçacıklarının taşıyıcı yoğunluğuna katkıları azalmıştır dolayısıyla iletkenliği azalarak öz direnç değerleri artmaktadır.

Bir diğer çalışmada katkılanan % Ge miktarının artmasıyla öz direnç değeri %3 civarına kadar düşüş göstermiştir. Katkılanmanın daha da artmasıyla öz direnç değeri de artmaya başlamıştır [42]. ZnO'ya Al katkıldığında ise tavlama sıcaklığının artmasıyla örneklerin öz direnci azalmış diğer taraftan yığın taşıyıcı yoğunluğu ve mobilite de artmaya başlamıştır [60]. Aynı şekilde başka bir çalışmada da tavlama sıcaklığının 600°C'ye kadar öz direnç azalmış ve yığın taşıyıcı yoğunluğu ile mobilite artmıştır fakat 600°C aşıldıktan sonra ters etki yaratmıştır [37]. Saf ZnO hazırlanma sırasındaki sıcaklığının artmasıyla öz direncinin azaldığını ve taşıyıcı yoğunluğunun arttığı gözlenmiştir [59].

Yapılan bu tez çalışması sonucunda, ZnO: Ge nanokompozit ince filmler RF magnetron kopartma tekniği ile farklı tavlama süreleri ve tavlama sıcaklıkları için hazırlanmıştır. Fotovoltaik uygulamalar açısından ZnO: Ge örneklerinin karakterizasyonların önem taşımaktadır. Dolayısıyla örneklerin yapısal ve optik özellikleri incelenmiştir. Tavlama sıcaklığının artmasıyla katkılanan Ge nanoparçacıklarının kristal büyüklükleri Ge'un Bohr yarıçapına kadar artmıştır. Ayrıca sabit tavlama sıcaklığı ve farklı süreler için tavlama yapıldığına aynı sonuç gözlemlendi. T=600°C tavlama sıcaklığı için tavlama süresinin artmasıyla Ge parçacıklarının kristal büyüklükleri de artmıştır. Optik sonuçlar da ise katkılanan Ge parçacıklarının kristal büyüklükleri artmasıyla yasak enerji aralığı da artmıştır. Sonuç olarak Ge parçacıklarının kristal büyüklükleri kuantum sınırlanma etkisinin meydana gelebilmesi ve ara bant güneş pillerinde kullanılabilmesi için önem taşımaktadır. Parçacık büyüklüğünün Bohr yarıçapı altına inilmesi ile de malzemenin yasak enerji aralığı artmıştır. Geniş yasak enerji aralığında katkılanan

parçacıklarının büyüklüğüne göre oluşan ara bantlar sayesinde farklı dalga boylarını soğurabilmektedirler dolayısıyla malzemenin görünür bölgedeki ışığa karşı spektral tepkisi artmasına yardımcı olmuştur. Örneklerin öz direnç ve yük taşıyıcı yoğunluklarının ise düzenli bir davranış sergilemeleri için elektriksel ölçümlerin tekrarlanması gerekmektedir. Elde ettiğimiz bu sonuçlar, hazırladığımız ZnO: Ge nanokompozit ince filmlerin fotovoltaik ara bant güneş pilleri yapımında kullanılabilir olması için bize umut vermiştir.

## KAYNAKLAR

- [1] Cembrero, J., Elmanouni, A., Hartiti, B., Mollar, M., Mari, B, Nanocolumnar ZnO films for photovoltaic applications. *Thin Solid Films*,451-452,198-202, **(2004)**.
- [2] Chopra, K., Paulson, P. and Dutta<sup>1</sup>, V., Thin- Film Solar Cells: An Overview. *Progress in Photovoltaics*,12, 69-92, **(2004)**.
- [3] Ying G., Porter A.L., Huang L., Nanotechnology- Enhanced thin- Film solar cells: Analysis of global research activities with future prospects.
- [4] Nozik A.J., Quantum dot solar cells, *physica E*, 14, 115- 120, **(2002)**.
- [5] Singha, R., Rangarib, V., Sanagapallia, S., Jayaramana, V., Mahendraa, S., Singha, V., Nano- Structured CdTe, CdS and TiO<sub>2</sub> for thin film solar cell applications. *Solar nergy Materials& Solar Cells*, 82, 315-330, **(2004)**.
- [6] Zhao, J., Wang, A., Green, M.A., *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 66, 27–36, **(2001)**.
- [7] Honsberg C., Bowden S., PVCDROM, **(2013)**, <http://www.pveducation.org/pvcdrom/introduction>.
- [8] King R. R., Boca A., Hong W., Liu X.-Q., Bhusari D., Larrabee D., Edmondson K. M., Law D. C., Fetzer C. M., Mesropian S., Karam N. H., in 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference (Hamburg, Germany), 55–61, **(2009)**.
- [9] Sista S., Park M., Hong Z., Wu Y., Hou J., Kwan W.L., Li G., Yang Y., Highly efficient tandem polymer photovoltaic cells, *advanced materials*, 22, 30-383, **(2010)**.

- [10] Lewis N. S., Crabtree G., Nozik A. J., Wasielewski M. R., Alivisatos P., Basic Research Needs for Solar Energy Utilization, US DOE ([http://www.sc.doe.gov/bes/reports/files/SEU\\_rpt.pdf](http://www.sc.doe.gov/bes/reports/files/SEU_rpt.pdf)), **(2005)**.
- [11] Canovas E., Martí A. ´, Fuertes- Marro´n D., Antolin E., G.-L. P., Luque A., in Proc. 23th European Photovoltaic Conference (WIP, Valencia), 298–303, **(2008)**.
- [12] Luque A., Will we wceed 50 % efficiency in photovoltaics?, *Jornal of Applied Physics*, 110, 031301, **(2011)**.
- [13] Gratzel M., Dye- Sensitized solar cells, *Jornal of photochemistry and photobiology C: photochemistry Reviews*, 4, 145-153, **(2003)**.
- [14] White M. S., Olson D. C., Shaheen S. E., Kopidakis N., Ginley D. S., *Applied Physics Letters*, 89, 143517, **(2006)**.
- [15] Golego N., Studenikin S. A., Cocivera M., *Physics Review B*, 61, 8262, **(2000)**.
- [16] Rühle S., Shalom M., Zaban A., Quantum- Dot- Sensitized Solar Cells, *ChemPhysChem*, 11, 2290-2304, **(2010)**.
- [17] Meng Q.B., Takahashi K., Zhang X.T., Sutanto I., Rao T.N., Sato O., Fujishima A., Watanabe H., Nakamori T., Uragami Langmuir  
19, 3572–3574, **(2003)**.
- [18] Fox M., *Optical Properties of Solids*, Oxford University Press,**(2001)**.
- [19] Snaith H. J., Schmidt- Mende L., *Advanced Materials*, 19, 3187 –3200, **(2007)**.
- [20] Wasa K., Kitabatake M., Thin Film Materials Technology sputtering of compound Materials, William Andrew Publishing, **(2004)**.
- [21] Krischbrown J., RF/DC magnetron sputtering, **(2007)**.

- [22] O. Glatter and O. Kratky. Small Angle X- Ray Scattering. Academic Press, 111 Fifth Avenue, New York, NY 10003, **(1982)**.
- [23] Kelly P.J., Arnell R.D., Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications, *Vacuum*, 56, 159-172, **(2000)**.
- [24] Milnes A. G., Feucht D. L., *Heterojunctions and Metal- Semiconductor Junctions* \_Academic, New York, **(1972)**.
- [25] Kanemitsu Y., Uto H., Masumoto Y., Maeda Y., *Applied Physics Letters*, 61, 2187, **(1992)**.
- [26] Özgür Ü., Alivov Ya.I., Liu C., Teke A., Reshchikov M. A., A comprehensive review of ZnO materials and devices, *Journal of Applied Physics*, 98, 041301, **(2005)**.
- [27] Pal U., Cararrubias Segura G., Zarate Corona O., Preparation of Ge/ZnO nanocomposites by radio frequency alternate sputtering, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 76, 305-312, **(2003)**.
- [28] Mendoza- Galván A. and Trejo- Cruz C., Lee J. and Bhattacharyya D., Metson J., Evans P. J., Pal U., Effect of metal-ion doping on the optical properties of nanocrystalline ZnO thin films, *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* 99, 014306 **(2006)**.
- [29] Rau U., Schmidt M., *Thin Solid Films*, 387, 141, **(2001)**.
- [30] Zhu H., Yang D., G. Yu, Zhang H., Yao K., *Nanotechnology* 17 2386, **(2006)**.
- [31] Segent N., Gelin P., Perrier L., Pralraud H., Thomas G., *Sensors and Actuators B*, 84, 76, **(2002)**.
- [32] Bhagwat M., Shah P., Ramaswamy V., *Materials Letters*, 57, 1604, **(2003)**.

- [33] Takeuchi K., Ichimura M., Arai E., Yamazaki Y., *Solid Energy Materials Solar Cells*, 75, 427, **(2003)**.
- [34] Pankove J. I., *Optical Processes in Semiconductors*, Prentice- Hall Inc., Englewood Cliffs, NJ, **(1971)**.
- [35] Look D. C., Review of Hall effect and magnetoresistance measurements in GaAs materials and devices, *physics Faculty Publications*, **(1990)**.
- [36] Hao L., Diao X., Xu H., Gu B., Wang T., *Applied Surface Science*, 254, 3504, **(2008)**.
- [37] Wang F., Wu M. Z., Wang Y. Y., Yu Y. M., Wu X. M., Zhuge L. J., Influence of thickness and annealing temperature on the electrical, optical and structural properties of AZO thin films, *Vacuum*, 89, 127-131, **(2013)**.
- [38] Dong BZ, Fang GJ. Effect of thickness on structural, electrical and optical properties of ZnO:Al films deposited by pulsed laser deposition, *J Applied Physics*, 101:033713, **(2007)**.
- [39] Peng L.P., Fang L., Yang X.F., Li Y.J., Huang Q.L., Wu F., Kong C.Y., Effect of annealing temperature on the structure and optical properties of In- doped ZnO thin films, *Jornal of Alloys and Compounds*, 484, 575-579, **(2009)**.
- [40] Guillen C, Herrero J. Optical, electrical and structural characteristics of Al:ZnO thin films with various thicknesses deposited by DC sputtering at room temperature and annealed in air or vacuum. *Vacuum* ,84:924e9, **(2010)**.
- [41] Kim D. J., Lee M. H., Park J. S., Do D., Lee W., Kim M. H., Song T. K., Effect of Oxygen pressure on electrical properties of Ge- Doped ZnO thin films grown by using plused laser depositon, *Jornal of the Korean Physical Society*, 61, 920-923, **(2012)**.



- [42] Arita M., Yamaguchi M., Masuda M., Electrical and optical properties of Germanium- Doped Zinc Oxide thin films, *Materials Transactions*, 11, 1380-3183, **(2004)**.
- [43] Lu Y. M., Chang C. M., Tsai S. I. and Wey T. S., *Thin Solid Films* 447–448, 56–60, **(2004)**.
- [44] Camacho J. M., Castro- Rodriguez R., Iribarren A., Chen y Diaz E., Duarte- Moller A., Sanchez Santiago P., Structural, optical and electrical properties of ZnO thin films grown by radio frequency (rf) sputtering in Oxygen atmosphere, *international Journal of the Physical Sciences*, 6(29), 6660- 66663, **(2011)**.
- [45] Anil Kumar G., Ramana Reddy M. V., Reddy K.N., Effect of annealing on ZnO thin films grown on quartz substrate by RF magnetron sputtering, *Journal of Physics: Conference Series*, 365, 012031, **(2012)**.
- [46] Li C., Furuta M., Matsuda T., Hiramatsu T., Furuta H., Hiaro T., Effects of substrate on the structural, electrical and optical peroperties of Al-Doped ZnO films prepared by radio frequency magnetron sputtering, *Thin Solid Films*, 517, 3265-3268, **(2009)**.
- [47] Ceylan A., M.ALi J., Ozcan S., Synthesis of ZnO: Ge nanocomposite thin films by plasma gas condensation, 16, 424-428, **(2013)**.
- [48] Shrestha S., Liu J., Structural properties of germanium nanocrystals deposited with RF sputtering, School of photovolltaic and Renewable Energy Engineering, The University of New South Wales, Sydney NSW 2052 AUSTRALIA, **(2012)**.
- [49] B. Zhang, S. Shrestha, P. Aliberti, M. A. Green and G. Conibeer, *Nanoscale Photonic and Cell Technologies for Photovoltaics II*, 7411, 741103, **(2009)**.

- [50] Zhang B., Shrestha S., Huang S.J., Aliberti P., Green M.A., Conibeer G., Structural studies of multilayered Ge nanocrystals embedded in SiO<sub>2</sub> matrix fabricated using magnetron sputtering, *Energy Procedia*, 2, 243-250, **(2010)**.
- [51] Nakayama Y., Matsuda I., Hasegawa S., Ichikawa M., Quantum regulation of Ge nanodot state by controlling barrier of the interface layer, *Applied Physics Letters*, 88, 253102, **(2006)**.
- [52] Fan D. H., Ning Z.Y., Jiang M.F., Characteristics and luminescence of Ge doped ZnO films prepared by alternate radio frequency magnetron sputtering, *Applied Surface Science*, 245, 414-419, **(2005)**.
- [53] Borodin V. A., Heinig K. H., Schmidt B., Oswald S., Oxidation of Ge implanted into SiO<sub>2</sub> layers: Modeling and XPS, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 178, 115-119, **(2001)**.
- [54] Sahari S. K., Murakami H., Fujioka T., Bando T., Ohta A., Makihara K., Higashi S., Miyazaki S., Native Oxidation grown on Ge(111) and Ge(100) surfaces, *Japanese Journal of Applied Physics*, 50, 04DA12, **(2011)**.
- [55] Singh S. D., Ajimsha R. S., Sahu V., Kumar R., Mirsa P., Band alignment and interfacial structure of ZnO/Ge heterojunction investigated by photoelectron spectroscopy, *Applied Physics Letters*, 102, 012111, **(2013)**.
- [56] Mok T. M., O'Leary S. K., The dependence of the Tauc and Cody optical gaps associated with hydrogenated amorphous silicon on the film thickness: αl Experimental limitations and the impact of curvature in the Tauc and Cody plots, *Journal of Applied Physics*, 102, 113525, **(2007)**.
- [57] Slav A., Optical characterization of TiO<sub>2</sub>- Ge nanocomposite films obtained by reactive magnetron sputtering, *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 6, 915-920, **(2011)**.

- [58] Zhu B. L., Wang J., Zhu S. J., Wu J., Zeng D. W., Xie C.S., Optimization of sputtering parameters for deposition of Al- Doped ZnO films by rf magnetron sputtering in Ar + H<sub>2</sub> ambient at room temperature, *Rhin Solid Films*, 520, 6963-6969, **(2012)**.
- [59] Bang S., Lee S., Park J., Park S., JEong W., Jeon H., Investigation of the effects of interface carrier concentration on ZnO thin film transistors fabricated by atomic layer deposition, *Jornal of Applied Physics*, 42, 235102, **(2009)**.
- [60] Kim Y., Lee W., Jung D. R., Kim J., Nam S., Kim H., Park B., Optical and electronic properties of post annealed ZnO:Al thin films, *Applied Physics Letters*, 96, 171902, **(2010)**.

## ÖZGEÇMİŞ

### Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı : JANAN M.ALİ

Doğum Yeri : IRAK/ ERBİL

Medeni Hali : Bekar

E- posta : jananmali@hotmail.com

Adresi : Hacettepe Üniversitesi Beytepe Öğrenci Evleri/ Çankaya/ ANKARA

### Eğitim

Lise : Midya Fen Lisesi (IRAK)

Lisans : Hacettepe Üniversitesi, Fizik Mühendisliği Bölümü.

### Yabancı Dil ve Düzeyi

Türkçe, Arapça, İngilizce : İleri

### İş Deneyimi

Medicana International Hastaneler ANKARA/ 2010 (staj)

Hacettepe Üniversitesi X- Işınları Laboratuvarı/ 2011

Hacettepe Üniversitesi Süperiletkenlik ve Nanoteknoloji Grubu (STNG)/ 2011-2013

### Deneyim Alanları

-----

### Tezden Üretilmiş Projeler ve Bütçesi

Bu tez TÜBİTAK tarafından desteklenmiştir ( Proje numarası 109T722 ).

### Tezden Üretilmiş Yayınlar

Ceylan A., M.ALİ J., Ozcan S., Synthesis of ZnO: Ge nanocomposite thin films by plasma gas condensation, 16, 424-428, (2013).

### Tezden Üretilmiş Tebliğ ve/veya Poster Sunumu İle Katıldığı Toplantılar

-----