

T.C.
KAFKAS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI

GaSe İNCE FİLMLEİNİN BÜYÜTÜLMESİ
VE FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Murat DÖNMEZ

DANIŞMAN
Prof. Dr. Hasan MAMMADOV

EYLÜL – 2009
KARS

T.C. Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Murat DÖNMEZ'in Prof. Dr. Hasan MAMMADOV'un danışmanlığında yüksek lisans tezi olarak hazırladığı "GaSe İnce Filmlerinin Büyütülmesi ve Fiziksel Özelliklerinin Araştırılması" adlı bu çalışma, yapılan tez savunması sınavı sonunda jüri tarafından Lisansüstü Eğitim Yönetmeliği uyarınca değerlendirilerek oy ile kabul edilmiştir.

.... / /2009

Adı ve Soyadı

İmza

Başkan : Prof. Dr. Hasan MAMMADOV

Üye : Prof. Dr. Mevlüt KARABULUT

Üye : Prof. Dr. Gabil YAGUBOV

Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun/...../..... gün ve/.....sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Abdullah DOĞAN
Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışma, Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı, Katı Fizik Bilim Dalı yüksek lisans programında hazırlanmıştır.

Bu çalışmada GaSe ince filmi, Modifiye Kimyasal Banyo Depolama yöntemiyle farklı alt tabanlar üzerinde büyütüldü. GaSe ince filmlerinin fiziksel, optiksel ve elektriksel özellikleri araştırıldı.

Öncelikle çalışmalarında yardımlarını esirgemeyen danışman hocam Prof. Dr. Hasan MAMMADOV'a ve Bölüm başkanımız Prof. Dr. Mevlüt KARABULUT'a teşekkür ederim.

İnce filmlerin Modifiye Kimyasal Banyo Depolama yöntemiyle elde edilmesinde yardımcı olan, Arş. Görevlisi Hüseyin ERTAP'a teşekkür ederim.

GaSe ince filmlerinin soğurma spektrumu ölçümlerinde UV spektrofotometre cihazının temini için, Kafkas Üniversitesi Biyoloji Anabilim dalında Öğr. Görevlisi Yrd. Doç. Dr. Aysel GÜVEN'e ve GaSe ince filmlerinin XRD, SEM, EDX analizi için Erciyes Üniversitesi Fizik Anabilim dalında Arş. Görevlisi Gökhan KOÇAK ile Erciyes Teknopark'ta görev yapan Uzm. İhsan AKŞİT'e teşekkür ederim.

Ayrıca hem Lisans hem de Yüksek Lisans öğrenimim boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen aileme çok teşekkür ederim.

Kars, Eylül 2009

Murat DÖNMEZ

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖZET	vi
ABSTRACT	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
1.1 Fotovoltaik Teknolojisine Genel Bir Bakış	2
1.2 Türkiye'nin Fotovoltaik Alanındaki Çalışmaları	3
1.3 Türkiye'de Güneş Enerjisi ve Potansiyeli	4
1.4 Fotovoltaik Modüllerin Dünya Çapındaki Pazarı	5
2. YARIİLETKENLER	7
2.1 Katkısız Yarıiletkenler	8
2.2 Katkılı Yarıiletkenler	8
2.2.1 n-tipi yarıiletkenler	8
2.2.2 p-tipi yarıiletkenler	12
2.2.3 Katkılı yarıiletkenlerde elektron ve boşlukların denge dağılımı	15
2.2.4 p-n eklemleri	16
2.2.5 Yarıiletkenlerde iletkenlik tipinin belirlenmesi	18
2.2.6 Yarıiletken ince filmlerin kalınlığının belirlenmesi	20
2.2.7 Yarıiletkenlerde soğurma olayları	22
2.2.7.1 Temel soğurma	22
2.2.7.2 Serbest yük taşıyıcılarının soğurması	23
2.2.7.3 Katkı atomlarının soğurması	24
2.2.8 Yarıiletkenlerde yasak enerji aralığının bulunması	24
2.3 Lüminesans	25
2.4 Van der Waals bağları ve Van der Waals epitaksi	26
2.4.1 Van der Waals bağları	26
2.4.2 Van der Waals epitaksi	28
2.4.2.1 Tabakalı maddeler arasında Van der Waals epitaksi	30
2.5 Eksitonlar	31
2.5.1 Frenkel eksitonlar	33
2.5.2 Alkali halojen tuzlarda eksitonlar	33
2.5.3 Moleküler kristallerde eksitonlar	34
2.5.4 Zayıf bağlanma (Mott-Wannier) eksitonları	34
2.6 Heteroeklemler	34
2.6.1 Enerji bant aralığı	35
2.6.1.1 Enerji bant diyagramları	36
2.6.2 Akım-gerilim karakteristikleri	38
2.6.3 p-n heteroeklemlerli güneş pilleri	39
2.6.3.1 Güneş pillerinin çalışma prensibi	40
2.6.3.2 Güneş pillerinde fotovoltaik nitelikler	42
3. İNCE FİLM DEPOLAMA YÖNTEMLERİ	45
3.1 Kimyasal Banyo Depolama Yöntemi	46
3.1.1 Kimyasal banyo depolama yönteminin tarihine bir bakış	48

3.1.2 İnce film büyütme işlemi	48
3.1.3 Çekirdeklenme mekanizması	50
3.1.4 Çözelti kimyası	51
3.1.5 Metal iyon hidrolizi	51
3.1.6 Kimyasal çözelti depolamalarda basit reaksiyon tipleri	53
3.1.7 Kısaca kimyasal banyo depolama yöntemi	54
3.2 Modifiye Kimyasal Banyo Depolama Yöntemi	55
3.2.1 Modifiye kimyasal banyo depolama yöntemine etki eden faktörler	59
3.2.1.1 Alt taban etkisi	59
3.2.1.2 Çözelti konsantrasyonu etkisi	60
3.2.1.3 Taban sıcaklığı etkisi	61
3.2.1.4 pH etkisi	61
3.2.2 Tavlama işlemi	62
3.2.3 Elektrokromizm	63
3.2.4 Taban malzemesinin temizlenmesi	63
4. GALYUM SELEN (GaSe)	64
4.1 GaSe İnce Filminin Elektrokimyasal Metotla Büyütülmesi	68
4.2 GaSe İnce Filminin Kimyasal Metotla Büyütülmesi	69
4.3 CIGS İnce Filmleri ve CBD Yöntemi ile Büyütülmesi	70
5. MATERYAL METOT	72
5.1 Galyum Selenide İnce Filminin M-CBD Metoduyla Büyütülmesi	72
5.1.1 Alt tabanların hazırlanması	72
5.1.2 Anyonik çözeltinin hazırlanması	72
5.1.3 Katyonik çözeltinin hazırlanması	73
5.1.4 GaSe ince filminin büyütülmesi	73
6. BULGULAR	76
6.1 GaSe İnce Filminin Morfolojik Özellikleri	76
6.2 GaSe İnce Filminin Kristal Yapı Özellikleri	78
6.3 GaSe İnce Filminin Kalınlığının Hesaplanması	82
6.4 GaSe İnce Filminin Soğurma Spektrumu ve Yasak Enerji Aralığı	82
6.5 Alt Taban Olarak Kullanılan GaSe Kristalinin Soğurma Spektrumu	86
6.6 GaSe İnce Filminin I-V Karakteristiği	87
6.7 GaSe İnce Filminde İletkenlik Tipi	88
6.8 GaSe Kristalinde Elektrolüminesans ve Fotolüminesans Etkileri	88
7. SONUÇ VE ÖNERİLER	93
KAYNAKLAR	94
ÖZGEÇMİŞ	100

ÖZET

Bu çalışmada GaSe ince filmleri, Modifiye Kimyasal Banyo Depolama Yöntemi kullanılarak farklı alt tabanlar üzerinde elde edildi. GaSe, III-VI tabakalı yarıiletken ailesine mensuptur. Geniş yasak enerji aralığından dolayı GaSe kristali, optoelektronikte ve fotovoltajik aygıt üretiminde oldukça önemlidir. Büyütme metotları arasında Kimyasal Banyo Depolama Yöntemi (CBD) ve Modifiye Kimyasal Banyo Depolama Yöntemi (M-CBD), filmleri büyütmek için düşük maliyet, kısa zaman gibi üstün özelliklerinden dolayı oldukça tercih edilmektedir ve bu teknik kullanılarak filmlerin büyütülmesi diğerlerine göre kolaydır.

Bu yöntem, bir kimyasal çözeltiden depolama tekniğidir. Bu teknik, yarıiletken filmlerin her bir elementinin iyonlarını içeren çözeltiler içerisine, belli bir sıra ile taban malzeme daldırılarak, taban üzerine depolanmasıdır.

GaSe ince filmleri, 80 daldırma döngüsü kullanılarak 75mm×26mm×2mm boyutlu cam alt tabanlar üzerinde elde edildi. GaSe ince filminin kalınlığı 0,9 μm bulundu. Filmlerin yüzey morfolojik ve elektriksel özellikleri sırasıyla Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve iki nokta prob yöntemi kullanılarak incelendi. GaSe ince filminin SEM görüntüsünden, filmin GaSe nano-parçacıklarından oluşan adacıklardan meydana geldiği gözlemlendi. GaSe ince filmi p-tipi iletkenlik gösterdi. Filmlerin optiksel özellikleri, UV spektrometre cihazıyla ölçüldü. Soğurma spektrumundan filmlerin optiksel bant aralığı 1,87 eV olarak bulundu. İnce filmlerin yapısal karakterizasyonu, X-ışını kırınım (XRD) analizi ile belirlendi. XRD analizinden GaSe ince filminin, amorf olduğu görüldü. Ga ve Se'nin doğal birleşim oranı, enerji yayıcı X-ışını spektroskopisi (EDX) ile belirlendi. İnce filmin bileşimi $\text{Ga}_{0,06}\text{Se}_{0,03}$ olarak bulundu.

2009, 100 sayfa

Anahtar Kelimeler: GaSe, CBD, M-CBD, Güneş pilleri, İnce film

ABSTRACT

In this study, GaSe thin films were obtained on different substrates by using Modified Chemical Bath Deposition Technique. GaSe belongs to III-VI layered semiconductor family. Because of its wide band gap, GaSe crystal is important in optoelectronics and photovoltaic device fabrication. Chemical Bath Deposition Technique (CBD) and Modified Chemical Bath Deposition Technique (M-CBD) have been rather used because of the superior properties such as low cost, shorter times to grow films and it is relatively easy to grow films using this technique.

This method is a deposition technique from a chemical solution. In this technique, the semiconducting film are deposited on the substrate by inserting the substrate into the solutions containing the ions of each element in sequence.

GaSe thin films were obtained on glass substrates of 75mm×26mm×2mm dimension using 80 insertion cycles. The thickness of GaSe thin film is found to be 0,9 μm . Surface morphological and electrical properties of the thin films were investigated by scanning electron microscopy and two point probe method, respectively. From the SEM images of GaSe thin film, it is observed that the thin films are composed of islands which are containing GaSe nanoparticles. GaSe thin film exhibited p-type electrical conductivity. Optical properties of the films were measured by using UV spectrometer. From the absorption spectrum, the optical band gap of the films was found to be 1,87 eV. The structural characterization of the thin films was determined by X-ray diffraction (XRD) analysis. From the XRD analysis, GaSe thin film was shown to be amorphous. The ratio of Ga and Se elemental composition was determined by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX). The composition of the thin film was found to be $\text{Ga}_{0,06}\text{Se}_{0,03}$.

2009, 100 page

Key Words : GaSe, CBD, M-CBD, Solar cells, Thin film

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

1. Simgeler

E_F	Fermi enerjisi
E_g	Yasak enerji
λ	Dalga boyu
α	Soğurma katsayısı
ν	Frekans
k_b	Boltzmann sabiti
h	Planck sabiti
c	Işık hızı
T	Sıcaklık
E_p	Foton enerjisi
η	Verimlilik katsayısı
ρ	Özdirenç
ρ_s	Yoğunluk
P	Güç
M	Molar

2. Kısaltmalar

CBD	Kimyasal Banyo Depolama Yöntemi
M-CBD	Modifiye Kimyasal Banyo Depolama Yöntemi
CD	Kimyasal Depolama
MBE	Moleküler Demet Epitaksi
CVD	Kimyasal Buhar Depolama
PVD	Fiziksel Buhar Depolama
PV	Fotovoltaik
FF	Doyma faktörü

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa No
Şekil 1.4.1 Materyallerin 2007 yılında güneş pili teknolojisindeki payı	5
Şekil 1.4.2 Dünyada artan PV modül kapasitesi	6
Şekil 1.4.3 Dünyada çapında yıllık PV modül kapasitesindeki artış miktarı	6
Şekil 1.4.4 Ülkelerin ve bölgelerin 2007 yılındaki PV modül üretim payı	6
Şekil 2.1 Oda sıcaklığında bazı katıların iletkenlikleri	7
Şekil 2.2.1.1 Saf yarıiletkende yüklerin hareketi	9
Şekil 2.2.1.2 a) Beş valans elektronu olan safsızlık atomu içeren yarıiletkenin iki boyutlu gösterimi b) Yarıiletkenin enerji bant diyagramı	9
Şekil 2.2.2.1 a) Üç valans elektronu olan safsızlık atomu içeren yarıiletkenin iki boyutlu gösterimi b) Yarıiletkenin enerji bandı diyagramı	13
Şekil 2.2.2.2 Bir yarı iletkenin alıcı seviyesi	14
Şekil 2.2.4.1 Bir p-n eklemi	16
Şekil 2.2.4.2 a) p-n eklem sınırında boşluk ve elektron yoğunluğunun değişimi b) Eklem sınırında oluşan elektrostatik potansiyel	17
Şekil 2.2.5.1 Termal EMK yöntemiyle (a) n-tipi ve (b) p-tipi yarıiletkenin iletkenlik tipinin belirlenmesi	20
Şekil 2.2.6.1 Elipsometri ölçümlerinde kullanılan deneysel düzenek	21
Şekil 2.2.7.1.1 Yarıiletkenlerde temel soğurma spektrumu	22
Şekil 2.2.7.2.1 Serbest yük taşıyıcılarının soğurması	24
Şekil 2.3.1 a) Floresans olayı b) Fosforesans olayı	26
Şekil 2.4.1.1 Van der Waals kuvvetleri	27
Şekil 2.4.2.1 Van der Waals epitaksi ile geleneksel epitaksinin karşılaştırılması	29
Şekil 2.4.2.2 a) Sarkan zincirler b) Van der Waals aralığı c) Kuazi Van der Waals aralığı	30
Şekil 2.5.1 Elektron boşluk çifti (eksiton)	32
Şekil 2.5.1.1 Alkali halojen kristali içinde Frenkel eksitonu	33
Şekil 2.6.1.1 Mutlak sıfırda saf yalıtıkta optiksel soğurma	36
Şekil 2.6.1.2 Doğrudan ve dolaylı bant geçişleri	36
Şekil 2.6.1.1.1 Heteroeklemlerde enerji bant aralıkları	37
Şekil 2.6.1.1.2 Heteroeklemlerde enerji bant aralıkları	37
Şekil 2.6.2.1 Bir heteroeklemlerde, elektronlar ve boşluklar için görülen engel yükseklikleri	38
Şekil 2.6.2.2 Elektronlar ve boşluklar için engel yükseklikleri	39
Şekil 2.6.3.1.1 p-n eklemının yapısı	41
Şekil 2.6.3.1.2 Bir fotonun yarıiletken tarafından soğurulması	42
Şekil 2.6.3.2.1 Fotovoltaik ölçümler için gerekli devre düzeneği	42
Şekil 3.1 Genel ince film depolama tekniklerinin sınıflandırılması	45
Şekil 3.1.2.1 İnce film büyütme temel modları	50
Şekil 3.1.5.1 Sudan pozitif katyona elektron geçişi	52
Şekil 3.2.1 M-CBD deney düzeneği	56
Şekil 3.2.2 M-CBD metodunun büyütme aşamaları	57
Şekil 3.2.3 M -CBD yönteminde çok döngülü bir büyütme için kullanılan sistem	58
Şekil 4.1 Galyum selenin yapısı	65
Şekil 4.2 GaSe'nin politipleri	66
Şekil 4.3 GaSe'nin öz direncinin sıcaklıkla değişimi	67

Şekil 4.4 GaSe ve InSe yarıiletkenlerinde termal iletkenliğin sıcaklık ile değişimi	67
Şekil 4.5 GaSe tabakalı yarıiletkende mobilitenin sıcaklık ile değişimi	68
Şekil 4.6 GaSe yarıiletkeninde termal genişlemenin sıcaklık ile değişimi	68
Şekil 4.3.1 CIGS ince filminin kristal yapısı	70
Şekil 4.3.2 Kimyasal Banyo Depolama deney düzeneği	71
Şekil 5.1.4.1 Galyum selen filminin büyütülmesindeki kimyasal mekanizma	74
Şekil 5.1.4.2 GaSe ince filminin M-CBD yöntemiyle elde edilmesi	75
Şekil 6.1.1 Cam üzerinde M-CBD yöntemiyle büyütülen GaSe ince filminin SEM görüntüsü	76
Şekil 6.1.2 Elektrokimyasal yöntemle büyütülen GaSe ince filminin SEM görüntüsü	77
Şekil 6.1.3 Cam üzerinde büyütülen GaSe ince filminin EDX spektrumu	78
Şekil 6.2.1 Laue yöntemi	79
Şekil 6.2.2 Bragg yansımasının gösterimi	80
Şekil 6.2.3 Cam üzerinde büyütülen GaSe ince filminin XRD spektrumu.	81
Şekil 6.2.4 Elektrokimyasal yöntemle büyütülen GaSe ince filminin XRD spektrumu	81
Şekil 6.4.1 Bir spektrofotometrenin temel bileşenleri	82
Şekil 6.4.2 80 devir sonucunda cam üzerinde büyütülen GaSe ince filminin $(\alpha h\nu)^2 \sim (h\nu)$ spektrumu	83
Şekil 6.4.3 60 devirsonucunda cam üzerinde büyütülen GaSe ince filminin $(\alpha h\nu)^2 \sim (h\nu)$ spektrumu	84
Şekil 6.4.4 120 devir sonucunda cam üzerinde büyütülen GaSe ince filminin $(\alpha h\nu)^2 \sim (h\nu)$ spektrumu	84
Şekil 6.4.5 80 devir sonucunda GaSe üzerinde büyütülen GaSe ince filminin $(\alpha h\nu)^2 \sim (h\nu)$ spektrumu	85
Şekil 6.4.6 Elektrokimyasal yöntemle büyütülen GaSe ince filminin $(\alpha h\nu)^2 \sim (h\nu)$ spektrumu	86
Şekil 6.5.1 GaSe kristalinde eksiton soğurma spektrumu	86
Şekil 6.6.1 Cam üzerinde büyütülen GaSe ince filminin I-V karakteristiği	87
Şekil 6.8.1 GaSe kristalinin normal, karanlık ve ışıklı ortamda I-V karakteristiği	89
Şekil 6.8.2 GaSe kristalinin 277-189 ⁰ K sıcaklıkları arasındaki I-V karakteristiği	89
Şekil 6.8.3 GaSe kristalinin 178-77 ⁰ K sıcaklıkları arasındaki I-V karakteristiği	90
Şekil 6.8.4 Farklı sıcaklıklarda GaSe kristalinin logI-logV grafiği	91
Şekil 6.8.5 GaSe kristalinin $\log \sigma - 10^3 / T$ grafiği	92

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa No
Çizelge 1.1.1 Güneş pilleri yapımında kullanılan materyaller ve verimlilikleri	2
Çizelge 1.3.1 Türkiye'nin aylık ortalama güneş enerjisi potansiyeli	4
Çizelge 1.3.2 Güneş enerjisi potansiyelinin bölgelere göre dağılımı	5
Çizelge 3.2.1 M-CBD metoduyla büyütülen farklı bileşiklerin devir sayıları	59
Çizelge 4.1 Galyum selen bileşiğinin element yüzdeleri	64
Çizelge 4.2 GaSe politiplerinin örgü parametreleri	66
Çizelge 6.1.1 Ga ve Se'nin element yüzdeleri	78

1. GİRİŞ

Yarıiletken teknolojisi, yüzyılımıza damgasını vuran ve yaşam koşullarının gelişimine pek çok yönde katkılar sağlayan, bilim ve teknolojinin gelişimine ön ayak olan öğelerden biri olarak karşımıza çıkmaktadır [1].

21.yüzyıla girdiğimizde yarıiletken nano yapılar elektronik, optoelektronik ve fotovoltaik alanlarında adeta devrim yaptı [2]. Günümüzde yarıiletken teknolojisi, dedektörler, lazerler, gaz analiz sensörleri, termal kameralar, gece görüş sistemleri, cep telefonları, bilgisayarlar, aydınlatma sistemleri gibi bir çok alanda kullanılmaktadır [3]. Ayrıca yarıiletken teknolojisinde, fotovoltaik olarak adlandırılan güneş pilleri günümüzde oldukça çok araştırılmakta ve her geçen gün daha önemli hale gelmektedir. Teknolojideki gelişmeler ve bilimin ilerlemesi, yeni malzemelerin gelişmesi için itici gücü oluşturmaktadır. Malzemelerde yenilikler ve keşifler, bilim adamlarının yüksek kalitede malzemelerin gelişimine odaklanmasına neden olmaktadır [4].

Yarıiletken teknolojisini araştırmak ve geliştirmek katıhal fiziğinde önemli bir yer tutar. Katıhal fiziğinin en fazla araştırma dalları arasında ince film teknolojisi ve bu filmlerin özellikleri önemini korumaktadır [5].

İnce film depolama, alt taban üzerine veya daha önce depolama yapılmış tabakalar üzerine materyallerin film olarak depolanması için kullanılan bir tekniktir. Materyal oluşumları için bir çok depolama tekniği vardır. Depolama teknikleri, öncelikle kimyasal veya fiziksel yöntemler olup olmadığına bağlı olarak iki geniş kategoriye ayrılır [6,7].

Depolama teknikleri arasında Kimyasal Banyo Depolama (Chemical Bath Deposition) tekniği, ince filmlerin depolanmasında son yıllarda oldukça popüler oldu. Ucuz bir teknik olup, ZnS, CdS, PbS, CdSe, PbSe, CuS₂, BiS₃, ve CoS içeren sülfidler ile selenitler gibi çoğu bileşiklerin filmlerinin elde edilmesinde kullanılmıştır [8].

Bu çalışmada, ince filmlerin büyütülmesinde kullanılan bir çok yöntemden biri olan Modifiye Kimyasal Banyo Depolama yöntemi kullanılarak, galyum selen (GaSe)

bileşiminin farklı tabanlar üzerinde ince filmleri elde edildi ve çeşitli heteroeklem yapıları oluşturularak yapısal, optiksel ve elektriksel özellikleri araştırıldı.

1.1 Fotovoltaik Teknolojisine Genel Bir Bakış

Fotovoltaikler veya PV olarak adlandırılan güneş fotovoltaik modüller, güneş ışığı enerjisini, elektrik enerjisine çeviren katı yarıiletken aygıtlardır. Fotovoltaik olay, 150 yıl önce Edmond Becquerel tarafından keşfedildi [9]. Becquerel, bir elektrolit çözeltisi içinde bulunan çinko oksit elektrotta ışık verildiğinde, bu elektrot ile elektrolit içinde bulunan ve ışık almayan bir başka metal elektrot arasında bir gerilim oluştuğunu ve bu elektrotlar bir iletken tel ile birleştirildiğinde, oluşan devrede akım geçtiğini gözlemledi (1839). 1883 yılında selen kullanılarak ilk katı fotovoltaik (PV) elemanı yapıldı. Fotovoltaik teknolojisi, Becquerel tarafından keşfedilmesine rağmen, 1954 yılında Pearson, Fuller ve Chaplin'in Bell laboratuvarında Silisyum kullanarak yaptıkları PV ile başladı. Silisyum ile yapılan bu PV'lerde %5, 1957 yılındaki çalışmalarda da % 8 verim elde ettiler. 1973 yılındaki petrol krizi, PV çalışmalarını hızlandırdı. Yeni üretim teknolojileri ile % 16'ya varan verimler ve maliyetlerde önemli ucuzlamalara erişildi. 1990' lı yılların teknolojik şartlarında % 24 verim elde edildi [10].

Bir çok organik, inorganik ve biyolojik maddede fotovoltaik dönüşüm gözlenmesine rağmen, verimlilik bakımından yarıiletkenler kullanılmaya daha elverişlidir. Bunların en önemlileri ise Si, Ge, GaAs, CdS ve CdTe'dir [11]. Günümüzde güneş pilleri yapımında en çok kullanılan materyaller ve verimlilikleri Çizelge 1.1.1'de verilmiştir [12].

Çizelge 1.1.1 Güneş pilleri yapımında kullanılan materyaller ve verimlilikleri [12].

PV Elemanı	Lab. Şartlarındaki Verimlilikleri (%)	Ticari Modüllerindeki Verimlilikleri (%)
Tek kristal Si	24	15
Polikristal	18	14
GaAs	25-28	
GaAs Heteroeklem Yapıları	30	
Amorf Si	10	5-7
CdTe	16	7
CuInSe ₂	17,7	10,2

Son zamanlarda CIGS olarak adlandırılan Cu(In,Ga)Se_2 bileşiklerinin PV uygulamalarındaki araştırmaları oldukça dikkate değerdir. CIGS bileşikleri, direkt bant aralığına ve yüksek soğurma katsayısına sahip olmasından dolayı güneş enerji d6n6ř6mleri için, y6ksek potansiyele sahiptirler. Bu materyallerin soğurma tabakalarına dayanan cihazları %17'den daha fazla verimlilik g6stermektedir [13].

1.2 T6rkiye'nin Fotovoltaik Alanındaki alışmaları

G6n6m6zde d6nya n6fusundaki artış ve buna bağlı olarak enerji ihtiyacındaki y6kseliş, alternatif yakıtlara daha fazla 6nem verilmesine ve buna bağlı olarak daha fazla zaman ve para harcanmasına neden olmaktadır. Var olan fosil yakıt kaynaklarının ortalama 100 yıllık bir 6mr6 kaldığı ve enerji 6retimi sırasında da s6lf6r, azot, oksitler gibi bazı zararlı kimyasalları 6reterek çevreye verdiği zararlar da d6ř6n6ld6ę6nde, verilen 6nemin artmasının normal olduğu g6r6lmektedir. Bu kapsamda alternatif enerji kaynaklarından, güneşle termal ısıtma, güneş pilleri ve yakıt pilleri sahip oldukları pek çok olumlu 6zellik ile 6n plana çıkmaktadır [14].

6lkemizde güneş enerjisi araştırma ve geliştirme konularında Elektrik İşleri Et6t İdaresi'nin yanında T6BİTAK Marmara Araştırma Merkezi ve 6niversiteler (Ege 6niversitesi G6neş Enerjisi Araştırma Enstit6s6, Muğla 6niversitesi, ODT6, Kocaeli 6niversitesi, Fırat 6niversitesi) alışmalar yapmaktadır. G6neş enerjisi verilerinin 6l6lmesi konusunda Devlet Meteoroloji İşleri Genel M6d6rl6ę6 faaliyet g6stermektedir.

6lkemizde çoğunluğu, Orman G6zetleme Kuleleri, T6rk Telekom, deniz fenerleri ve otoyol aydınlatmasında, Elektrik İşleri Et6t İdaresi Genel M6d6rl6ę6, Muğla 6niversitesi, Ege 6niversitesi gibi kamu kuruluşlarında olmak 6zere k66k g6lerin karşılanması ve araştırma amaçlı kullanılan güneş pili kurulu g6c6 1 MW'a ulaşmıştır [12].

1.3 Türkiye’de Güneş Enerjisi ve Potansiyeli

Ülkemiz, coğrafi konumu nedeniyle sahip olduğu güneş enerjisi potansiyeli açısından birçok ülkeye göre şanslı durumdadır. Devlet Meteoroloji İşleri Genel Müdürlüğü’nde (DMI) mevcut bulunan 1966-1982 yıllarında ölçülen güneşlenme süresi ve ışıyım şiddeti verilerinden yararlanarak EİE tarafından yapılan çalışmaya göre Türkiye'nin ortalama yıllık toplam güneşlenme süresi 2640 saat (günlük toplam 7,2 saat), ortalama toplam ışıyım şiddeti 1311 kWh/m²-yıl (günlük toplam 3,6 kWh/m²) olduğu tespit edilmiştir. Aylara göre, Türkiye'nin güneş enerji potansiyeli ve güneşlenme süresi Çizelge 1.3.1’de verilmiştir.

Çizelge 1.3.1 Türkiye’nin aylık ortalama güneş enerjisi potansiyeli [12].

AYLAR	AYLIK TOPLAM (Kcal/cm ² -ay)	GÜNEŞ ENERJİSİ (kWh/m ² -ay)	GÜNEŞLENME SÜRESİ (Saat/ay)
OCAK	4,45	51,75	103,0
ŞUBAT	5,44	63,27	115,0
MART	8,31	96,65	165,0
NİSAN	10,51	122,23	197,0
MAYIS	13,23	153,86	273,0
HAZİRAN	14,51	168,75	325,0
TEMMUZ	15,08	175,38	365,0
AĞUSTOS	13,62	158,40	343,0
EYLÜL	10,60	123,28	280,0
EKİM	7,73	89,90	214,0
KASIM	5,23	60,82	157,0
ARALIK	4,03	46,87	103,0
TOPLAM	112,74	1311	2640
ORTALAMA	308,0 cal/cm ² -gün	3,6 kWh/m ² -gün	7,2 saat/gün

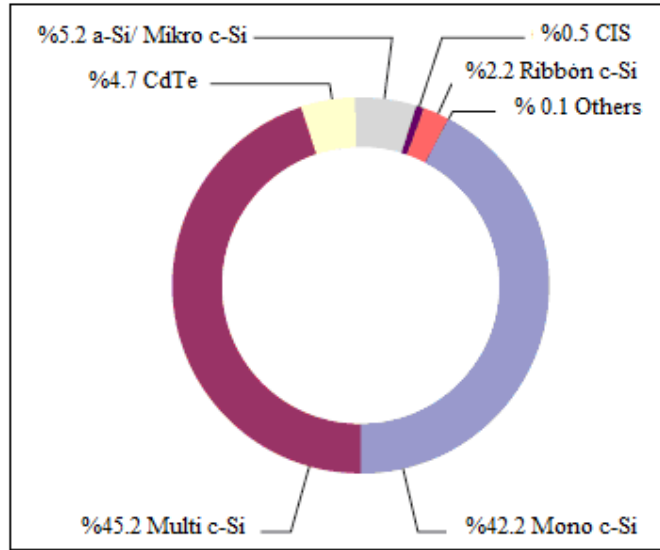
Türkiye’nin yıllık güneş enerjisi potansiyelinin bölgelere göre dağılımı Çizelge 1.3.2’de verilmiştir [12].

Çizelge 1.3.2 Güneş enerjisi potansiyelinin bölgelere göre dağılımı [12].

BÖLGE	TOPLAM GÜNEŞ ENERJİSİ (kWh/m²-yıl)	GÜNEŞLENME SÜRESİ (Saat/yıl)
G.DOĞU ANADOLU	1460	2993
AKDENİZ	1390	2956
DOĞU ANADOLU	1365	2664
İÇ ANADOLU	1314	2628
EGE	1304	2738
MARMARA	1168	2409
KARADENİZ	1120	1971

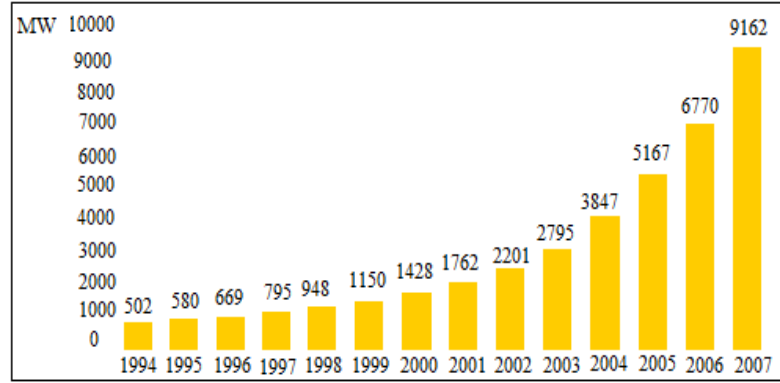
1.4 Fotovoltaik Modüllerin Dünya Çapındaki Pazarı

Fotovoltaik teknolojilerin üretiminde Şekil 1.4.1’de görüldüğü gibi çoklu c-Si ve tekli c-Si açık ara öndedir.

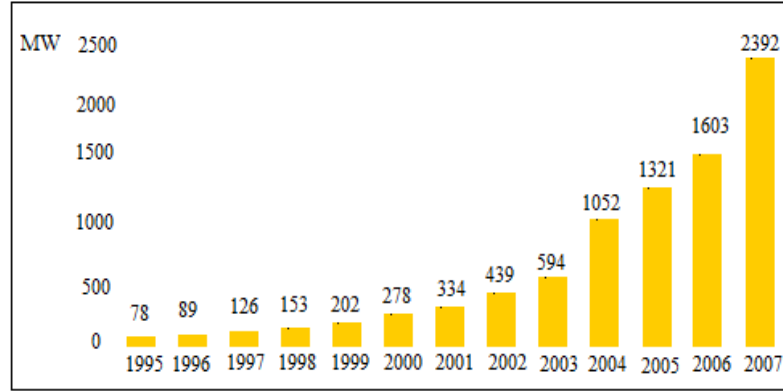


Şekil 1.4.1 Materyallerin 2007 yılında güneş pili teknolojisindeki payı [15].

Enerji kaynaklarının azalmasından dolayı dünya çapında artan PV modül kapasitesi Şekil 1.4.2’de ve yine yıllık PV pazarı Şekil 1.4.3’te verilmiştir.

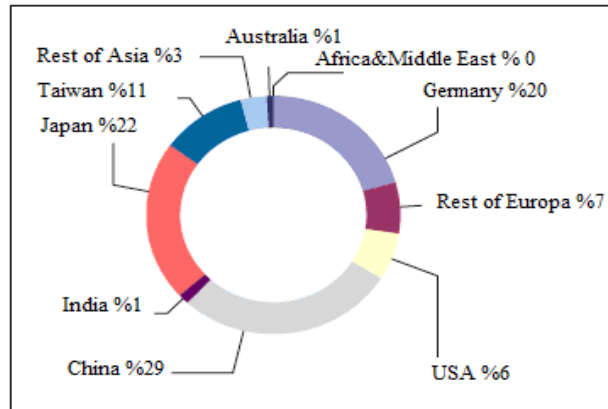


Şekil 1.4.2 Dünyada artan PV modül kapasitesi [15].



Şekil 1.4.3 Dünyada çapında yıllık PV modül kapasitesindeki artış miktarı [15].

2007 yılında, fotovoltaik pillerin üretiminin dünya çapındaki bölgesel ve ulusal payı Şekil 1.4.4’de verilmiştir [15].



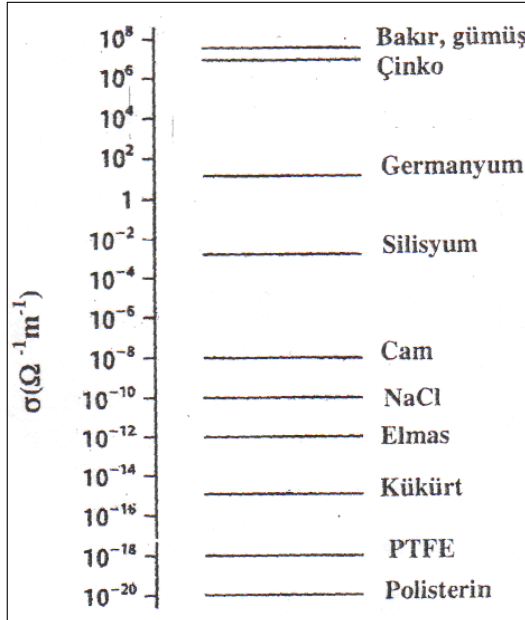
Şekil 1.4.4 Ülkelerin ve bölgelerin 2007 yılındaki PV modül üretim payı [15].

2. YARIİLETKENLER

Yarı iletkenler, katıların en ilginç ve önemli bir sınıfını oluşturur. Bunlar, metallere uzanan bölgeyi kapsayan geniş bir olaylar zincirini sergilerler ve geniş uygulama alanlarına sahiptirler. Mutlak sıfır sıcaklığında, yarıiletken maddelerin saf ve mükemmel kristalleri yalıtkan özelliği göstermektedir.

Bir yarıiletkenin elektriksel iletkenliği, sıcaklığa sıkıca bağlıdır. Sıcaklık yükseltildiğinde bir yarıiletkenin öz direncinin küçülmesi, onun en belirgin özelliğidir. Yarıiletkenlerdeki yabancı madde konsantrasyonu arttıkça, öz direnç küçülmektedir. Metallerde ise yarıiletkenlerin aksine, saflık arttıkça öz direnç küçülmektedir [16].

Katıların elektriksel iletkenliğinde en önemli hususlardan biri, iletkenlik aralığının fevkalade genişliğidir. Şekil 2.1’de görüldüğü gibi, bakır ve gümüş gibi en iyi iletken ile Kükürt gibi en iyi yalıtkan arasındaki iletkenlik oranı 10^{24} ’den daha büyüktür. Bu oran oldukça büyük bir aralıktır. Bu bir gezegenin yörüngesinin çapı ile atom etrafında dönen elektronun yörüngesinin kıyaslanmasına benzemektedir [17].



Şekil 2.1 Oda sıcaklığında bazı katıların iletkenlikleri. Değerin çok büyük aralığı kaplamasından dolayı logaritmik skala kullanılmıştır [17].

2.1 Katkısız Yarıiletkenler

Saf bir yarıiletkende elektron ve delik (boşluk) konsantrasyonları eşittir. Çünkü değerlik bandındaki bir delik, sadece bir elektronun iletkenlik bandına uyarılmasıyla oluşturulabilir. Bu nedenle,

$$n_i = p_i = (N_C N_V)^{1/2} e^{-E_G/2K_B T} \quad (2.1.1)$$

i indisi katkısız taşıyıcı konsantrasyonlarını ifade eder ve böyle adlandırılır. Çünkü bunlar saf yarıiletkenin katkısız bir özelliğidir.

$$np = n_i^2(T) \quad (2.1.2)$$

yazılabilir. Burada $n_i(T)$ aynı sıcaklıktaki katkısız taşıyıcı konsantrasyonudur [18].

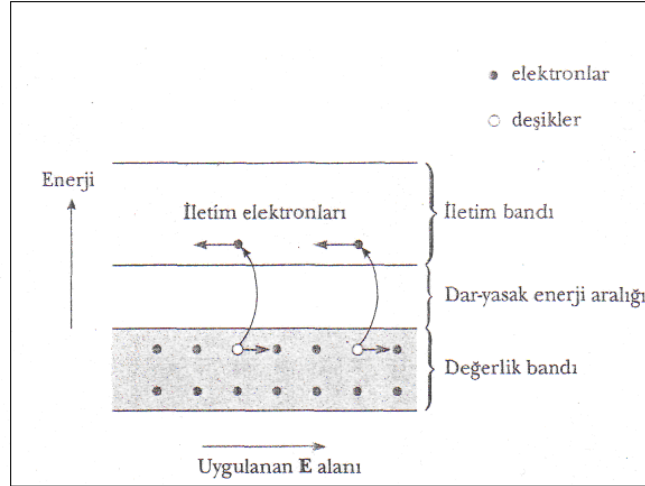
2.2 Katkılı Yarıiletkenler

Asal yarıiletken, kristal içinde kirlilik atomlarının mevcut olmadığı bir yarıiletkendir. Bir katkılı yarıiletken ise özel katkı veya kirlilik atomlarının kontrollü bir miktarının ilave edilmiş olduğu bir yarı iletken olarak tanımlanır. Bu yüzden termal dengede elektron ve boşlukları boşluk konsantrasyonları asal taşıyıcı konsantrasyonundan farklıdır. Katkılı yarıiletkende taşıyıcının bir tipi baskın olacaktır [19].

2.2.1 n-tipi yarıiletkenler

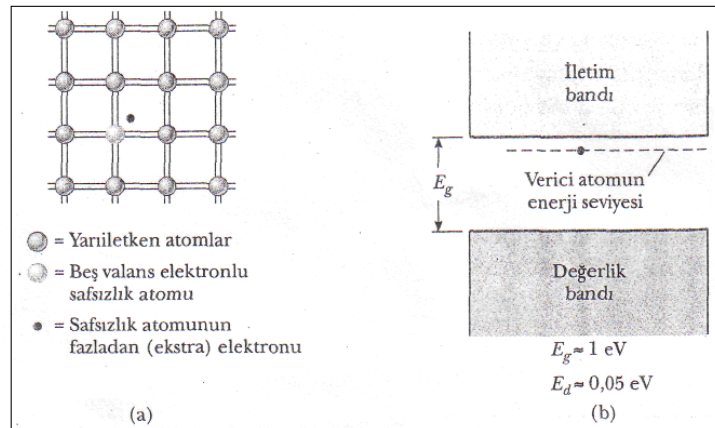
Yarıiletkenlere katkı atomları (safsızlıklar) katılırsa, bant yapıları ve dirençleri değişir. Safsızlıkları katma işlemine **aşılama** denir. Aşılama işlemi malzeme yapımında ve farklı iletkenlik bölgelerine sahip yarıiletkenleri üretmek için önemlidir. Bir yarıiletkende uygulanan elektrik alanın etkisiyle, elektronların ve boşlukların hareketleri Şekil 2.2.1.1'de verilmiştir. Arsenik gibi beş değerlik elektronuna sahip bir atom Şekil 2.2.1.2-a'da görüldüğü gibi bir yarıiletkene ilave edildiğinde, dört değerlik elektronu kovalent bağa katılır ve bir elektron boşta kalır. Bu fazla elektron hemen hemen

serbesttir ve Şekil 2.2.1.2-b’de görüldüğü gibi iletkenlik bandının hemen altında bir enerji bandına yerleşir.



Şekil 2.2.1.1 Saf yarıiletkenin yüklerin hareketi [20].

Böylece beş değerlik elektronu olan atom, yapıya bir elektron verir. Buna **verici (donor) atom** denir. Verici seviyeleri ile iletkenlik bandı arasındaki enerji aralığı çok küçüktür (yaklaşık 0.05 eV). Bundan ötürü küçük bir ısı enerjisi, bu düzeydeki bir elektronu iletkenlik bandına geçirebilmektedir (oda sıcaklığında bir elektronun ısısal enerjisi $k_B T = 0.025 \text{ eV}$). Verici atomlarla katkılandırılan yarıiletkenlere **n-tipi yarıiletkenler** denir [20].



Şekil 2.2.1.2. a) Beş valans elektronu olan safsızlık atomu içeren yarıiletkenin iki boyutlu gösterimi b) Yarıiletkenin enerji bant diyagramı [20].

Termal dengede elektron konsantrasyonu,

$$n(E) = g_c(E) f_F(E) \quad (2.2.1.1)$$

$$n_0 = \int g_c(E) f_F(E) dE \quad (2.2.1.2)$$

Fermi enerji seviyesinin yasak enerji bant aralığının içinde olduğu kabul edilir. İletkenlik bandındaki elektronlar için $E > E_c$ dir. Eğer $(E > E_c) \gg kT$ ise $(E > E_F) \gg kT$ olur. Böylece Fermi dağılım fonksiyonu, aşağıdaki gibi Boltzmann yaklaşımına indirgenir.

$$f_F(E) = \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{(E - E_F)}{kT}\right]} \approx \exp\left[\frac{-(E - E_F)}{kT}\right] \quad (2.2.1.3)$$

$$n_0 = \int_{E_c}^{\infty} \frac{4\pi(2m_n^*)^{3/2}}{h^3} \sqrt{E - E_c} \exp\left[\frac{-(E - E_F)}{kT}\right] dE \quad (2.2.1.4)$$

$$\eta = \frac{E - E_c}{kT} \quad (2.2.1.5)$$

gama dönüşümü kullanılarak,

$$n_0 = \frac{4\pi(2m_n^*kT)^{3/2}}{h^3} \exp\left[\frac{-(E_c - E_F)}{kT}\right] \int_0^{\infty} \eta^{1/2} \exp(-\eta) d\eta \quad (2.2.1.6)$$

$$\int_0^{\infty} \eta^{1/2} \exp(-\eta) d\eta = \frac{1}{2} \sqrt{\pi} \quad (2.2.1.7)$$

$$n_0 = \frac{2(2\pi m_n^* kT)^{3/2}}{h^2} \exp\left[\frac{-(E_c - E_F)}{kT}\right] \quad (2.2.1.8)$$

$$N_c = \frac{2(2\pi m_n^* kT)^{3/2}}{h^2} \quad (2.2.1.9)$$

$$n_0 = N_c \exp\left[\frac{-(E_c - E_F)}{kT}\right] \quad (2.2.1.10)$$

Asal yarıiletkenler için Fermi enerji seviyesi asal Fermi enerji seviyesi olarak adlandırılır. Yani $E_F = E_{Fi}$ 'dir.

$$n_0 = n_i = N_c \exp\left[\frac{-(E_c - E_F)}{kT}\right] \quad (2.2.1.11)$$

denklemini elde edilir [18,19].

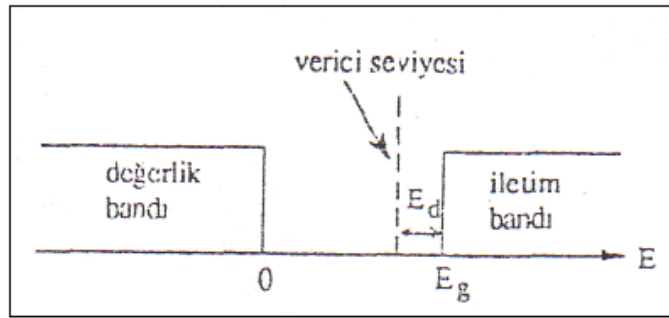
Bir kovalent kristalin statik dielektrik katsayısı ϵ olsun. Elektron, safsızlık iyonunun $\frac{e}{(\epsilon\tau)}$ potansiyeli içinde hareket eder. Yarıiletken kristalin perdelemesi yüzünden, Coulomb etkileşmesi oldukça zayıftır. Bohr atom modeli kullanılarak bağlanma enerjisi hesaplanabilir. Yarıiletken için e^2 yerine e^2/ϵ ve m yerine m_e^* etkin kütlesi alınarak, CGS sisteminde,

$$E_d = \frac{e^4 m_e^*}{2\epsilon^2 \hbar^2} \quad (2.2.1.12)$$

SI sisteminde,

$$E_d = \frac{e^4 m_e^*}{2(4\pi\epsilon_0 \epsilon \hbar)^2} \quad (2.2.1.13)$$

alınır. Bu, yarıiletkenin verici iyonlaşma enerjisi veya vericinin taban durumuna karşı gelen bağlanma enerjisidir. Vericinin elektronunu iletim bandına çıkarmak için gerekli E_d enerjisi Şekil 2.2.1.3'de verilmiştir.



Şekil 2.2.1.3 Bir yarıiletkenin verici enerji seviyesi [16].

Vericinin enerji seviyesi yasak enerji bant aralığı içinde , iletim bandının hemen altında bulunur. Bu seviye, iletim bandına oldukça yakın bir konumda bulunduğu için, bütün vericiler oda sıcaklığında iyonlaşırlar. Yani, beşinci elektronları iletim elektronu haline geçecek şekilde uyarılır.

$$E_d = + \frac{1}{\epsilon^2} \left(\frac{m_e^*}{m_o} \right) \frac{e^4 m_o}{2(4\pi\epsilon_0 \hbar)^2} \quad (2.2.1.14)$$

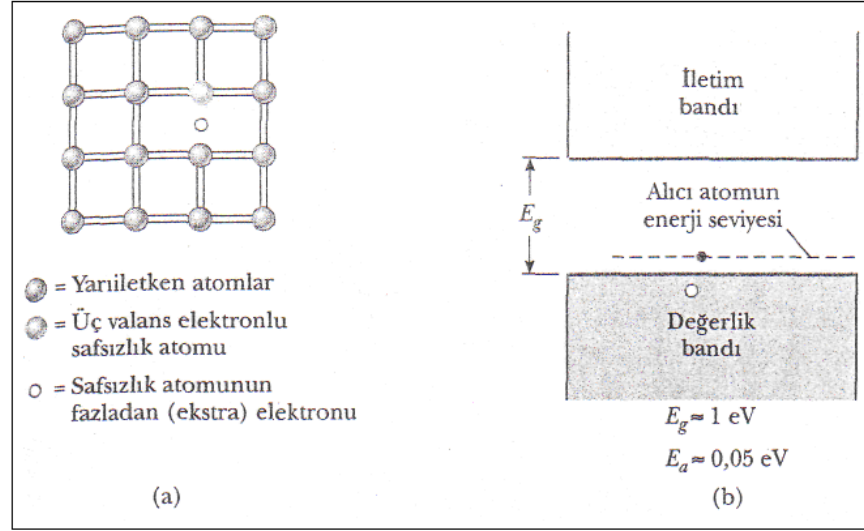
şeklinde yazılır. Son çarpan, hidrojen atomunun bağlanma enerjisini gösterir ve bunun büyüklüğü $E_H = 13.6$ eV dur. Böylece 2.2.14 eşitliği,

$$E_d = + \frac{1}{\epsilon^2} \left(\frac{m_e^*}{m_o} \right) E_H \quad (2.2.1.15)$$

şeklinde yazılabilir. Bu duruma göre, vericinin E_d bağlanma enerjisi hidrojen atomunun enerjisine göre, $\frac{1}{\epsilon^2}$ ve $\frac{m_e^*}{m_o}$ oranları kadar daha küçüktür. $\epsilon \approx 10$ ve $\frac{m_e^*}{m_o} = 0,2$ seçilirse, vericinin bağlanma enerjisi, hidrojen atomunun enerjisinin beş yüzde biri, yani 0,027 eV civarında olur. Bu ise, beklenen bir durumdur. Burada, termal enerjinin oda sıcaklığında $k_B T = 0,025$ eV olduğunu hatırlamakta fayda vardır [16].

2.2.2 p-tipi yarıiletkenler

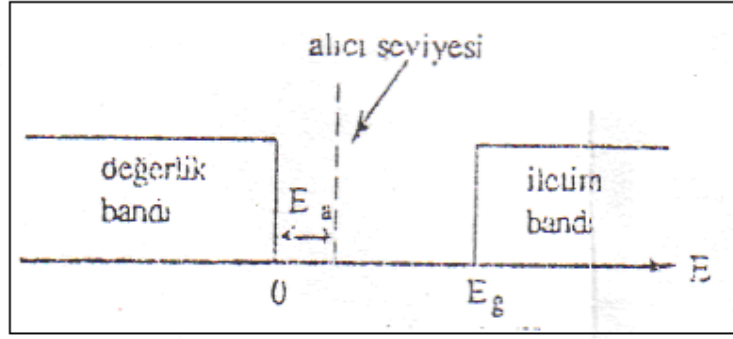
Yarıiletken, indiyum ve alüminyum gibi üç valans elektronuna sahip atomlarla Şekil 2.2.2.1'de görüldüğü gibi aşılırsa, üç elektron komşu atomlarla kovalent bağ oluşturur.



Şekil 2.2.2.1 a) Üç valans elektronu olan safsızlık atomu içeren yarıiletkenin iki boyutlu gösterimi b) Yarıiletkenin enerji bandı diyagramı [20].

Dördüncü bağda ise Şekil 2.2.2.1-a'da görüldüğü gibi elektron noksanı ya da boşluk kalır. Bu tür safsızlıkların enerji düzeyleri, Şekil 2.2.2.1-b'de gösterildiği gibi değerlik bandının az yukarısında ve enerji aralığı içinde yer alır. Oda sıcaklığında, bu safsızlık düzeylerini dolduracak kadar ısı enerjisiye sahip elektronlar, değerlik bandından bir delik bırakarak ayrılırlar. Üç değerlikli atom, gerçekte valans bandından bir elektron aldığından, böyle safsızlıklara **alıcı** denir. Üç değerlikli safsızlıklar (alıcı) ile aşılana bir yarıiletken **p-tipi yarıiletken** olarak adlandırılır [20].

Alicının enerji seviyesi, Şekil 2.2.2.2'de görüldüğü gibi değerlik bandının biraz üstündedir. Alıcı seviyesi, alıcı tarafından bir boşluk yakalayabilmesi için gerekli enerjiye eşittir. Alıcı iyonlaştığında, yani, bir elektron değerlik bandından boşluğun bulunduğu yeri dolduracak şekilde uyarıldığında boşluk, değerlik bandının tepesine düşer ve serbest bir taşıyıcı haline gelir. Bu yüzden iyonlaşma olayı, enerji diyagramında elektronun yukarıya doğru çıkışı, boşluğun ise aşağı inişi olarak temsil edilebilir. Alıcıda elektriksel iletkenlik, boşluk tarafından kontrol edildiğinden, pozitif yük akışı ortaya çıkar [16].



Şekil 2.2.2.2 Bir yarı iletkende alıcı seviyesi [16].

Valans bandındaki hollerin, termal dengedeki konsantrasyonu eşitlik 2.2.1.1 $n(E) = g_c(E)f_F(E)$ kullanılarak,

$$p_0 = \int g_v(E)[1 - f_F(E)]dE \quad (2.2.2.1)$$

$$1 - f_F(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E_F - E}{kT}\right)} \quad (2.2.2.2)$$

Valans bandındaki enerji durumları için, $E < E_v$ dir. Eğer $(E_F - E_v) \gg kT$ olursa, bu durumda Boltzmann yaklaşımının biraz farklı şekline sahip oluruz.

$$1 - f_F(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E_F - E}{kT}\right)} \approx \exp\left[\frac{-(E_F - E)}{kT}\right] \quad (2.2.2.3)$$

$$p_0 = \int_{-\infty}^{E_v} \frac{4\pi(2m_p^*)^{3/2}}{h^3} \sqrt{E_v - E} \exp\left[\frac{-(E_F - E)}{kT}\right] dE \quad (2.2.2.4)$$

$\eta = \frac{E_v - E}{kT}$ gama dönüşümü kullanılarak,

$$P_0 = \frac{-4\pi(2m_p^*kT)^{3/2}}{h^3} \exp\left[\frac{-(E_F - E_v)}{kT}\right] \int_{+\infty}^0 (\eta')^{1/2} \exp(-\eta') d\eta' \quad (2.2.2.5)$$

$$p_0 = \frac{2(2\pi m_p^* kT)^{3/2}}{h^2} \exp\left[\frac{-(E_F - E_v)}{kT}\right] \quad (2.2.2.6)$$

$$N_v = \frac{2(2\pi m_p^* kT)^{3/2}}{h^2} \quad (2.2.2.7)$$

$$p_0 = N_v \exp\left[\frac{-(E_F - E_v)}{kT}\right] \quad (2.2.2.8)$$

Asal yarıiletkenlere uygulandığında denklem,

$$p_0 = p_i = N_v \exp\left[\frac{-(E_F - E_v)}{kT}\right] \text{ olur.} \quad (2.2.2.9)$$

2.2.3 Katkılı yarıiletkenlerde elektron ve boşlukların denge dağılımı

Elektron ve boşlukların termal dengedeki konsantrasyonları için,

$$n_0 = N_c \exp\left[\frac{-(E_c - E_F)}{kT}\right] \text{ eşitliğinde köşeli parantez içine Fermi enerjisi eklenir}$$

çıkarılırsa,

$$n_0 = N_c \exp\left[\frac{-(E_c - E_{Fi}) + (E_F - E_{Fi})}{kT}\right] \quad (2.2.3.1)$$

$$n_0 = N_c \exp\left[\frac{-(E_c - E_{Fi})}{kT}\right] \exp\left[\frac{-(E_F - E_{Fi})}{kT}\right] \quad (2.2.3.2)$$

$$n_i = N_c \exp\left[\frac{-(E_c - E_{Fi})}{kT}\right] \quad (2.2.3.3)$$

$$n_0 = n_i \exp\left[\frac{(E_F - E_{Fi})}{kT}\right] \quad (2.2.3.4)$$

Benzer olarak $p_0 = N_v \exp\left[\frac{-(E_F - E_v)}{kT}\right]$ denkleminin üstel kısmına, asal Fermi

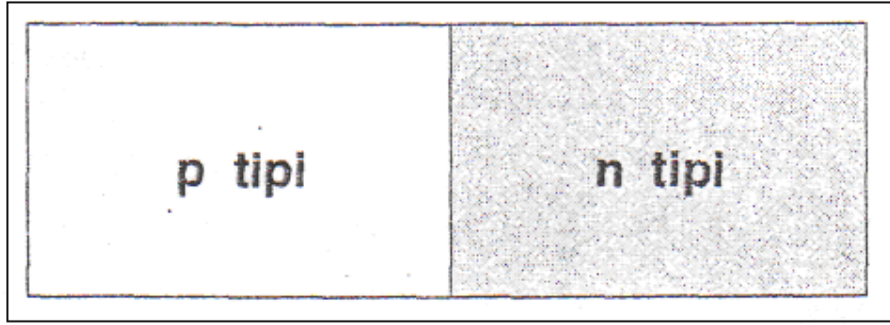
enerjisi eklenir çıkarılırsa,

$$p_0 = n_i \exp\left[\frac{-(E_F - E_{Fi})}{kT}\right] \quad (2.2.3.5)$$

denklemi elde edilir. $n_0 > p_0$ ise yarıiletken n- tipidir. Bir n-tipi yarıiletkende elektronlar çoğunluk taşıyıcı, hollerde azınlık taşıyıcı olarak adlandırılır. $n_0 < p_0$ olduğunda ise yarıiletken p- tipi yarıiletkendir. Holler çoğunluk taşıyıcı elektronlar ise azınlık taşıyıcıdır [19].

2.2.4 p-n eklemleri

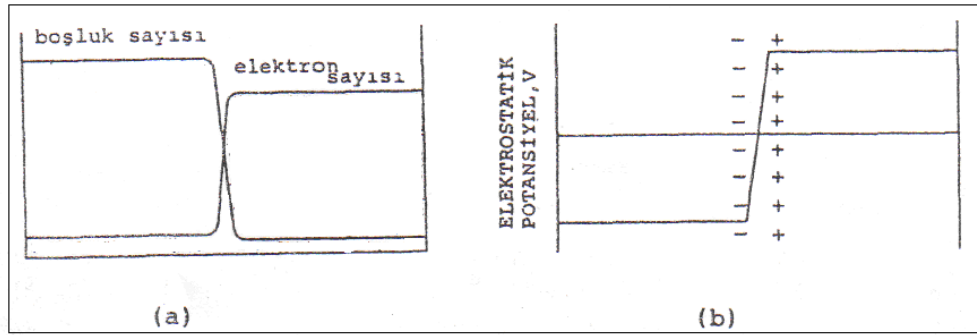
p-n tipi bir yarıiletken Şekil 2.2.4.1’de görüldüğü gibi, aynı tek kristalin iki parçasından, birisinin n-tipi diğèrinin ise p-tipi olacak şekilde yapılması ve sonra bu iki parçanın birleştirilmesi ile elde edilebilir. Bu işlem için, iki parçanın birleştirilmesi sırasında oluşan aradaki tabakayı 10^{-4} cm ’den daha ince yapılması gerekir.



Şekil 2.2.4.1 Bir p-n eklemi [21].

p-tipi tarafında, boşluklar ve yükü nötral yapacak şekilde aynı sayıda alıcı (-) iyonize safsızlık atomları vardır. n-tipi tarafında ise, serbest elektronlar ve aynı sayıda (+) iyonize verici safsızlık atomları bulunur. Yarıiletkende çoğunluk taşıyıcılar, bir tarafta boşluklar diğèr tarafta ise elektronlardır. Isısal denge durumunda, bu çoğunluk taşıyıcıları yanında çok azınlıkta olan diğèşik türde taşıyıcılar da bulunabilir. p-tipi tarafındaki boşluklar, kristali eş dağılımlı bir tarzda doldurmak ister. Aynı olay n-tipi tarafında da elektronlar tarafından gerçekleştirilir. Ancak bu tür bir dağılım elektriksel nötralliği bozar.

Bir p-n eklemde boşluk ve elektron dağılımları ile aradaki elektrostatik potansiyelin görünümü Şekil 2.2.4.2’de gösterilmektedir. Dağılım olayı ile küçük bir yük yer değiştirmesi olduğunda, bir tarafta (-) iyonize olmuş alıcı atom fazlalığı, aynı şekilde diğer tarafta da (+) iyonize verici atom fazlalığı oluşacaktır. Şekil 2.2.4.2’de gösterildiği gibi, bu yeni ortam sonucunda, n-tipi tarafından p-tipi tarafına yönelmiş bir elektriksel alan oluşur ve bir potansiyel gradyanı ortaya çıkar. Bu potansiyel gradyanı, boşlukların p-tipi tarafından n-tipi tarafına ve elektronların ise, n-tipi tarafından p-tipi tarafına geçmesini engelleyerek iki taşıyıcı tipini, birbirlerinden ayırır. Böylece, kristal potansiyeli iki bölge arasındaki sınırda bir atlama gösterir.



Şekil 2.2.4.2 a) p-n eklem sınırında boşluk ve elektron yoğunluğunun değişimi
b) Eklem sınırında oluşan elektrostatik potansiyel [21].

Kristal boyunca elektrokimyasal potansiyel sabittir ve eklem bölgesinde de bu yapısını değiştirmez. Bu bölgede ortaya çıkan elektrostatik potansiyel değişimi elektrokimyasal potansiyelini etkilemez. Ortaya çıkacak akım, yalnızca elektrostatik potansiyelin değil aynı zamanda elektrokimyasal potansiyelin gradyanı ile de orantılıdır ve ısıl dengede, boşlukların ve elektronların net akışı sıfır olur. Sonuçta oluşan dağılımda, dağılım gradyanı, elektrostatik potansiyel gradyanını yok eder. Böyle bir durumda, kristalin iki ucu arasında ölçüm yapan bir voltmetre elektrokimyasal potansiyeli ölçeceği için sıfır gösterir.

Isıl dengede bile, n-tipi tarafından p-tipi tarafına küçük bir j_{nr} akımı olacaktır. Böylece gelip boşluklarla birleşen elektronlar da ömürlerini tüketmiş olacaklardır. Bu

birleşme akımı, p bölgesinde elektronlar tarafından ısısal etki ile üretildikten sonra n bölgesine giren j_{ng} akımı ile dengelenir. Böylece,

$$j_{nr}(o) + j_{ng}(o) = 0 \quad (2.2.4.1)$$

olur. Bu şekilde olmasaydı elektronlar, aradaki engelin bir tarafına yığılırlardı. Böyle bir p-n eklemi elektriksel olarak doğrultucu özelliği taşır. Potansiyel uygun bir doğrultuda uygulanırsa oldukça büyük bir akım oluşabilir. Ancak potansiyelin uygulanma doğrultusu ters çevrildiğinde, bu akımın çok küçük bir değere düştüğü gözlenir. Ekleme, bir alternatif akım verilecek olunursa, akım bir doğrultuda geçerken diğer doğrultuda geçmeyecektir. Böylece alternatif akım, eklem yardımı ile doğru akıma çevrilmiş olur. Böylece bir p-n eklemi incelenirken, elektronlarla oluşan akımın bütün davranışı, boşluklarla oluşan akım için de geçerlidir. Bir doğrultuda elektrik akımı ortaya çıkmış ise, elektronların ve boşlukların etkisi toplanarak toplam akım bulunabilir.

Bir p-n eklemi üzerine ışık düşürülürse, emilen her bir foton bir elektron ile bir boşluk yaratır. Elektron ve boşluklar oluşuktan sonra, difüzyon ile ekleme yayılırlar ve eklem elektrik alanı bunların enerji engeline yığılmalarına neden olur. Taşıyıcıların buradaki yığılımı, engelden ileriye doğru bir elektriksel gerilim ortaya çıkarır. Bu gerilimin engelden ileriye doğru olmasının nedeni, foto-uyarma ile oluşan taşıyıcıların elektriksel alanlarının eklem içerisindeki elektrik alanına zıt yönde olmasındandır. Bu şekilde engelden ileriye doğru bir gerilim ortaya çıkmasına **fotovoltaik** (photovoltaic) olay denir. Bu şekilde aydınlatılmış bir eklem, herhangi bir devreye güç verebilir. Örnek vermek gerekirse, silisyum ile yapılmış p-n eklemeleri yardımı ile güneşten gelen fotonlar elektrik enerjisine çevrilmektedir [21].

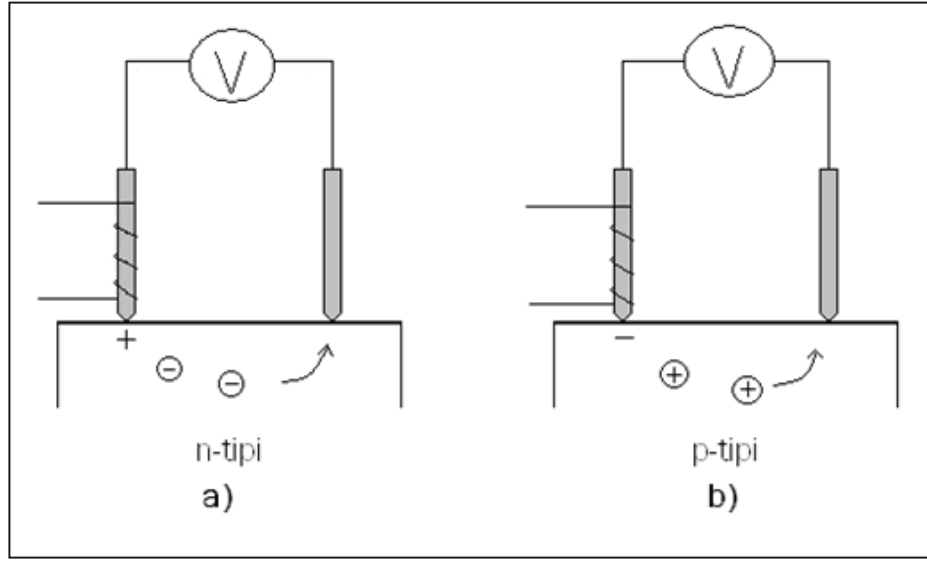
2.2.5 Yarıiletkenlerde iletkenlik tipinin belirlenmesi

Yarıiletkenlerin iletkenlik tipini (n-tipi veya p-tipi) bulmak için bazı yöntemler bulunmaktadır. Bunlardan biri Hall ölçümü yapmak ve taşıyıcı konsantrasyonunun işaretine bakmaktır. Verici veya n-tipi yarıiletken için taşıyıcı konsantrasyonu işareti negatiftir, alıcı veya p-tipi yarıiletken için taşıyıcı konsantrasyonunun işareti pozitiftir.

İnce filmlerin “Hall Effect Measurement System” sistemi kullanılarak elektriksel ölçümleri yapılarak iletkenlik tipi belirlenebilir [22, 23].

Termoelektrik ölçümlerden daha basit yöntemle, yarıiletkenin iletkenlik tipi belirlenebilir. Önce, yarıiletkenlerde termoelektrik olayı göz önüne alalım. Yarıiletken (örneğin n-tipi yarıiletken) homojen olamayacak şekilde ısıtıldığında elektronların konsantrasyonu daha sıcak bölgede artmaktadır ve bu nedenle elektronlar daha sıcak bölgeden daha soğuk bölgeye doğru hareketlenmektedirler. Bir n-tipi yarıiletkende elektronların daha sıcak bölgeden soğuk bölgelere difüzyonu neticesinde, daha sıcak bölgede pozitif hacimsel yük (pozitif yüklü donör iyonlarından oluşmuş) ve daha soğuk bölgede elektron konsantrasyonunun fazlalığından oluşmuş negatif yük meydana gelmektedir. Böylece, sıcaklık gradyanı şartında ısınan yarıiletkende termal elektromotor kuvveti (TEMK) oluşmaktadır. Eğer yarıiletkenin bu noktaları kapalı devre haline getirilirse, bu durumda devreden termoelektrik akımı geçecektir. Bir p-tipi yarıiletkende, tersine, pozitif yüklü boşlukların daha sıcak bölgeden daha soğuk bölgeye difüzyonu nedeniyle, daha sıcak bölgede hacimsel negatif elektrik yükü oluşmaktadır. Böylece, sıcaklık gradyanı şartında ısınan yarıiletkende, kapalı devre termoelektrik akımı oluşmaktadır. Bir n-tipi yarıiletkende, elektronlardan oluşmuş akım ve bir p-tipi yarıiletkende, boşluklardan oluşmuş akım daha sıcak bölgelerden daha soğuk bölgeler yönünde hareket etmektedir. n-tipi yarıiletkende daha sıcak bölgenin elektrik kutbu pozitif, p-tipi yarıiletkende ise daha sıcak bölgenin elektrik kutbu negatiftir.

Termal elektromotor kuvveti yöntemiyle yarıiletkenin yük taşıyıcılarının tipini bulmak için kullanılan devreler Şekil 2.2.5.1’de gösterildiği gibidir. Bu yöntemde iki prob kullanılır. Probon biri (T1) ısıtılmakta (yaklaşık $200-300^{\circ}C$ ’ye kadar) ikinci probun sıcaklığı (T2) oda sıcaklığında tutulmaktadır. n-tipi yarıiletkende elektronlar daha sıcak (T1) probu civarından, oda sıcaklığında (T2) tutulan probun yönünde hareketlenmektedirler. Neticede, daha sıcak probun civarındaki yarıiletken bölgesinin elektrik kutbu pozitifdir ve bu işaret devredeki voltmetre ile kaydedilmektedir (Şekil 2.2.5.1-a). p-tipi yarıiletkende ise tersine, daha sıcak probun elektrik kutbu negatif olmaktadır (Şekil 2.2.5.1-b) [24].

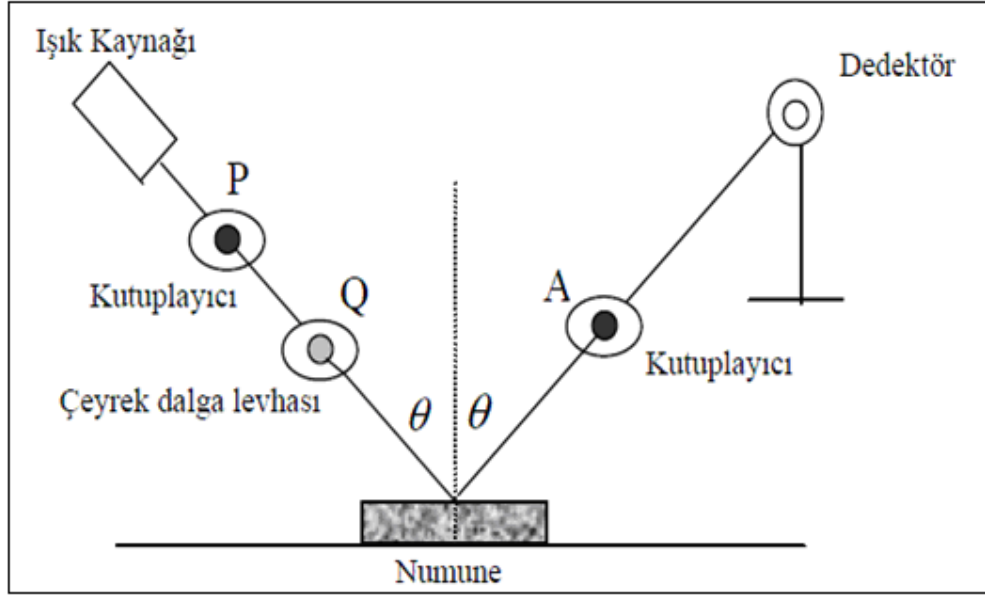


Şekil 2.2.5.1 Termal EMK yöntemiyle (a) n-tipi ve (b) p-tipi yarıiletkenin iletkenlik tipinin belirlenmesi [24].

2.2.6 Yarıiletken ince filmlerin kalınlığının belirlenmesi

Günümüzde yüzey incelemeleri ve soğurucu yada soğurucu olmayan destekler üzerindeki filmlerin polarimetrik yöntemle incelenmesinde, elipsometri yöntemi gittikçe artan bir oranda kullanılmaktadır. Elipsometri eliptik kutuplanmış ışığın ölçümü ve analizine dayalı deneysel bir tekniktir. Yansıma polarimetresi veya polarimetrik spektroskopi gibi adlarla da tanımlanan elipsometri, ışığın kutuplanma durumu üzerinde yansıma etkisinin ölçümüdür. Elde edilen ölçümler malzemenin optik özellikleri hakkında bilgi verir. İnce filmlerin kalınlıklarının ölçülmesi de elipsometri cihazları ile yapılmaktadır.

Elipsometri deney düzeneğini oluşturan elemanlar Şekil 2.2.6.1’de gösterilmiştir. Bu düzenek bir ışık kaynağı, 2 adet çizgisel kutuplayıcı, bir adet çeyrek dalga geciktiricisi, (0-360 °) dönebilen tabla, numune ve dedektörden oluşmaktadır [25].



Şekil 2.2.6.1 Elipsometri ölçümlerinde kullanılan deneysel düzenek [25].

Sistemin temelinde, ışık kaynağından çıkan kutupsuz ışık ilk önce bir çizgisel kutuplayıcıdan geçirilerek çizgisel olarak kutuplanır, daha sonra bir çeyrek dalga geciktiricisinden geçirilerek eliptik olarak kutuplanır. Numune üzerine gelen eliptik kutuplu ışık daha sonra yine bir çizgisel kutuplayıcıdan geçirilerek dedektör üzerine düşürülmektedir. Buradaki kutuplayıcının optik geçirgenlik eksenini ile ışığın gelme düzlemi arasındaki açı bir prizma yardımı ile hassas bir şekilde ayarlanabilir. Eğer bu açı, gelme düzleminde kutuplayıcıya doğru alınırsa pozitif değerdedir. Burada mükemmel bir çeyrek dalga levhası ile ışığın birbirine dik iki bileşeni arasında 90° lik bir faz kayması oluşturulur.

Bir düzlem dalganın, gelme düzlemi içerisinde yer alan ve gelme düzlemine dik olan bileşenlerin arasındaki faz farklılığı eliptik kutuplanmaya yol açar. Genel olarak yansıma paralel ve dik bileşenlerin bağıl fazlarında ve genliklerinin oranlarında bir değişmeye neden olur. Yansımanın etkisi, bağıl faz değişimi olarak tanımlanan Δ açısı ve genlik oranları ile ilişkili Ψ açısı ile belirlenir [25].

Ayrıca bir alt taban üzerine depolanan ince filmlerin kalınlıkları,

$$t = \frac{m}{\rho_s \cdot A} \quad (2.2.6.1)$$

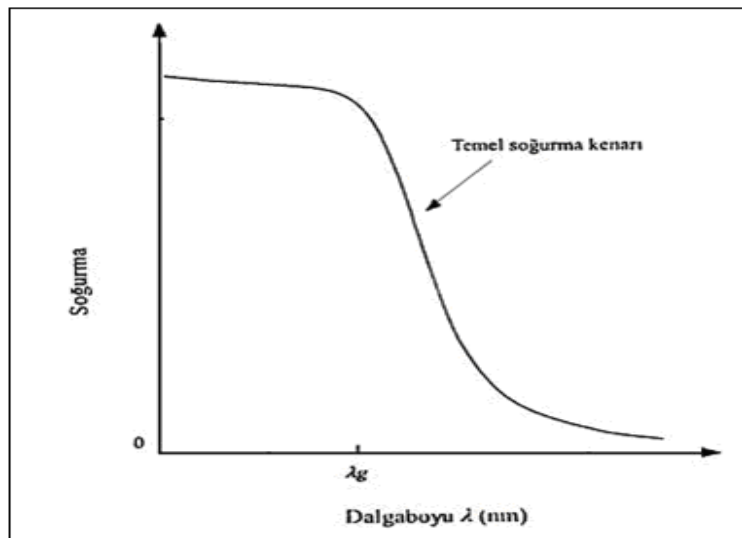
eşitliği ile de bulunabilir. t kalınlık, m alt taban üzerine depolanan madde miktarı, ρ_s ise depolanan malzemenin yoğunludur [26].

2.2.7 Yarıiletkenlerde soğurma olayları

Genel olarak soğurma, bir malzemenin içerisinde elektriksel yüklerin üzerine gelen elektromanyetik dalgalarla etkileşmesi sonucunda ortaya çıkan enerji kaybı olarak tanımlanır. Yarıiletken malzemelerde fotonların soğurulması temel soğurma, serbest yük taşıyıcılarının soğurması ve katkı atomlarının soğurması şeklinde sıralanabilir.

2.2.7.1 Temel soğurma

Temel soğurma olayında, yarıiletken malzeme üzerine gelen bir fotonun enerjisi, yarıiletkenin yasak enerji aralığına eşit veya ondan büyük olduğunda, bu foton yarıiletkenin değerlik bandındaki bir elektron tarafından soğurularak bir elektron boşluk çifti oluşturur. Böylece değerlik bandındaki bir elektron iletkenlik bandına geçer. Yarıiletkenlerde temel soğurma spektrumu Şekil 2.2.7.1.1'de görülmektedir.



Şekil 2.2.7.1.1 Yarıiletkenlerde temel soğurma spektrumu [24].

Temel soğurma olayında frekansı ν olan bir fotonun enerjisi $h\nu$ olmak üzere,

$$h\nu \geq E_g \text{ veya } \lambda_g \leq \frac{hc}{E_g} \quad (2.2.7.1.1)$$

olmalıdır. Burada λ_g , yarıiletkenin yasak enerji aralığının enerji değerine karşılık gelen fotonun dalga boyunu ve c , ışığın boşluktaki hızını göstermektedir. Soğurma katsayısı α , doğrudan ve dolaylı enerji bant aralığına sahip yarıiletkenlerde sırasıyla,

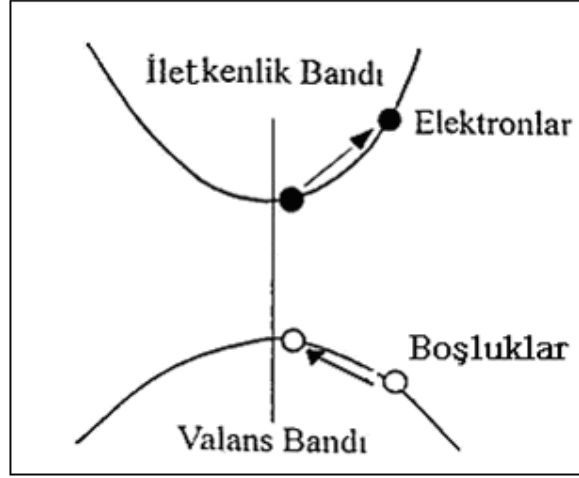
$$\alpha = \frac{[A(h\nu - E_g)^{1/2}]}{h\nu} \quad (2.2.7.1.2)$$

$$\alpha = \frac{[B(h\nu - E_{gi} + E_p)^2]}{\left[\exp \frac{E_p}{kT} - 1 \right]} \quad (2.2.7.1.3)$$

gibi olur. Bu ifadelerdeki A ve B fotonun enerjisinden bağımsız sabitler, E_p fononun enerjisi, E_g doğrudan bant aralığı genişliği ve E_{gi} dolaylı bant aralığı genişliğidir.

2.2.7.2 Serbest yük taşıyıcılarının soğurması

Yarıiletkenlerde serbest yük taşıyıcıları olan elektronlar ve boşluklar, bir banttan diğer banda uyarılmadan da fotonu soğurabilirler. Bu durum, gelen foton enerjisi $h\nu \leq E_g$ olduğunda görülür. Bu enerji Şekil 2.2.7.2.1'de görüldüğü gibi, iletim bandındaki elektronun veya valans bandındaki boşluğun aynı bant içerisinde bulunan, daha yüksek enerji düzeylerine uyarılmasını sağlar.



Şekil 2.2.7.2.1 Serbest yük taşıyıcılarının soğurması [27].

2.2.7.3 Katkı atomlarının soğurması

Katkı atomlarının soğurması, katkılama türüne ve katkı konsantrasyonuna bağlıdır. Katkılı yarıiletkenlere gelen foton enerjisi, E_g 'den küçük ise valans bandındaki bir elektron iletkenlik bandına uyarılamayacak ve bu fotonun alıcı ve verici atomlar tarafından soğurulması ihtimali artacaktır. Böylece katkı atomlarının iyonlaşması, soğurma tayflarında keskin pikler şeklinde görülecektir [24,27].

2.2.8 Yarıiletkenlerde yasak enerji aralığının bulunması

Yarıiletkenin yasak enerji aralığı, 2.2.7.1.2 eşitliği kullanılarak bulunur. Bu denklem,

$\alpha = \frac{[A(h\nu - E_g)]^{1/2}}{h\nu}$ olup, $n = 1/2$ direk geçişler için yazılmıştır. Doğrudan geçişler için, $n = 1/2$, $n = 3/2$ ve doğrudan olmayan geçişler için $n = 2$, $n = 3$ alınır.

$$E_g = h\nu - \left(\frac{\alpha h\nu}{A} \right)^2 \quad (2.2.8.1)$$

eşitliğiyle yasak enerji değeri bulunur.

2.3 Lüminesans

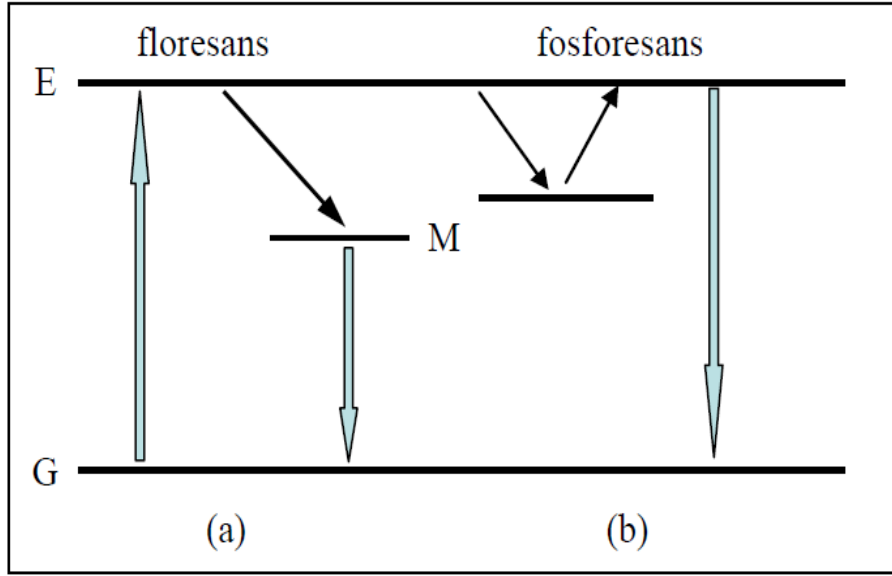
Lüminesans, ısı ile uyarılmaksızın atom veya molekülden yayınlanan elektromanyetik radyasyon (genellikle görünür bölgedeki ışık) için kullanılan genel bir ifadedir. Bu yüzden, bir materyal termal olarak uyarıldığı zaman meydana gelen akkor ışık emisyonu (incandescent light emission) ile lüminesansı ayırmak gerekir. Genellikle lüminesans, soğuk ışık (cold light) olarak tanımlanır. Lüminesans veren materyaller enerjiyi soğurabilir, bir kısmını depolayabilir ve onu ışığa dönüştürebilir. Bu materyaller genellikle kristal bir yapıya sahiptir.

Lüminesans, farklı uyarılma yollarına göre adlandırılır. Fotolüminesans (fotonlar ile uyarma), katodolüminesans (elektronlar ile), kemilüminesans (kimyasal enerji ile), biyolüminesans ve tribolüminesans (mekanik enerji ile) farklı floresans işlemlerine örnektir.

Fotolüminesans, genel olarak floresans ve fosforesans olarak sınıflandırılır. Lüminesans bu iki tipi ışık emisyonu bakımından, atomik mekanizmalar ile ayırt edilir. Bu durum Şekil 2.3.1’de verilmiştir.

Floresans: Bir elektronun uyarılmış bir durumdan taban durumuna geçişiyle (genellikle taban duruma G geçişe, izinli olan yarı-kararlı durum yoluyla) sonuçlanan ışık emisyonudur. Uyarılmış durumla emisyon arasındaki gecikme, uyarılmış durumun ömrü olarak tanımlanır. Bu ömür pikosaniye ve milisaniye mertebesi arasında değişebilir.

Fosforesans: Elektronun uyarılmış durumdan, taban duruma geçişinin izin verilmediği yarı-kararlı duruma geçiş yaparak, taban duruma geçmek için uyarılmış duruma geri döndüğü bir geçiştir. Bu yarı kararlı durumlar, elektron (e^-) tuzakları olarak görev yapar ve elektronların uyarılmış duruma geri dönmesi için ufak bir enerji yeterlidir. Daha sonra buradan elektronlar taban duruma salınabilir. Böylece taban duruma geçiş zamanı, yarı kararlı durumdaki elektronların ömrünün uzunluğuna bağlıdır [28].

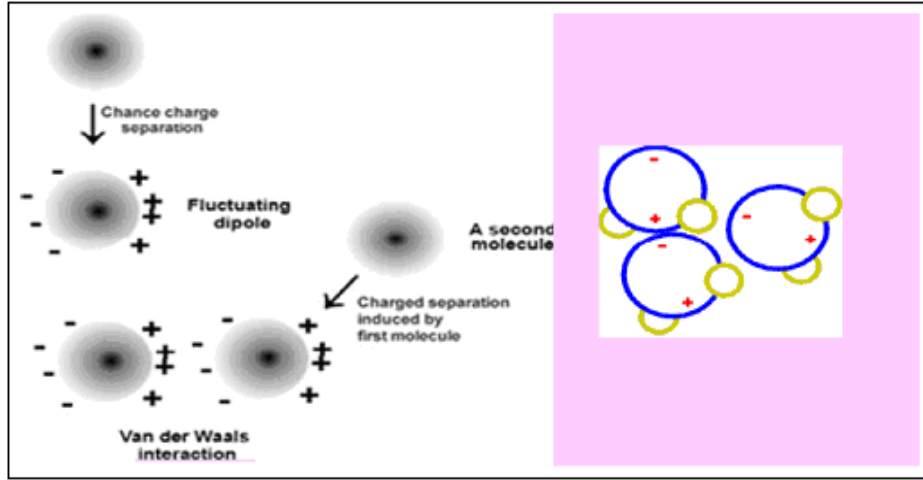


Şekil 2.3.1 a) Floresans olayı b) Fosforesans olayı [28].

2.4 Van der Waals bağları ve Van der Waals epitaksi

2.4.1 Van der Waals bağları

Van der Waals bağları, molekülleri veya atom gruplarını zayıf elektrostatik çekimlerle birbirlerine bağlar. Birçok plastik, seramik, su ve diğer moleküller sürekli kutuplaşır (polarize edilir). Şekil 2.4.1.1'de görüldüğü gibi, bu moleküllerin bazı kısımları pozitif olarak yüklenme eğiliminde iken diğer kısımları negatif olarak yüklenir. Bir molekülün pozitif olarak yüklenmiş bir kısmı ve ikinci molekülün negatif olarak yüklenmiş kısmı arasındaki elektrostatik çekim, iki molekülü zayıf olarak bağlar. Van der Waals bağı ikincil bir bağıdır. Ancak molekül içindeki atomlar veya atom grupları, kuvvetli kovalent veya iyonik bağ ile birbirlerine bağlanırlar [29].



Şekil 2.4.1.1 Van der Waals kuvvetleri [30].

Van der Waals tipi bağlanma, dışarıya karşı nötr olan gaz ortamlarda görülür. Örneğin, $(H_2)_2$, $(O_2)_2$, Ar-HF, Ar-HCl, H_2 -Ne, H_2 -Ar, H_2 -Kr ve H_2 -Xe gibi ikili molekül bağları oluşturan yapılar (dimerler) sayılabilir. Bu tip, atom ya da moleküller belli bir uzaklığa geldiğinde aralarında etkileşme başlar. Bir atomun dipol momentinin zaman ortalaması sıfır olmasına rağmen, çok küçük bir zaman aralığında sıfır olmaz. Bu nedenle atomlar arası uzaklık belli bir r_0 değerine geldiğinde kararlı bir bağlanma oluşur. İşte buna **Van der Waals bağlanma** denir. Bu durumda elektrik dipollerinin oluşturduğu potansiyel enerji,

$$U_c(r) = -\frac{2P_1P_2}{r^3} = -\frac{4\beta P_1^2}{r^6} = -\frac{4\beta^2 e^2 r_0^2}{r^6} = -\frac{B}{r^6} \quad (2.4.1.1)$$

olur. Burada P dipol momentini, β elektronik kutuplanma sabiti, r ise uzaklıktır. Bu enerji çekici Van der Waals etkileşme potansiyelidir. Atomlar birbirlerine daha da yaklaştıklarında, (+) ve (-) iyon bulutlarının katlanması sonucunda, $Ae^{-r/\rho}$ itici potansiyel etkili olmaya başlar ve bu durumda gerçek potansiyel enerji

$$U(r) = -\frac{B}{r^6} + Ae^{-r/\rho} \quad (2.4.1.2)$$

olur [31]. Apolar moleküller arasında sadece Van der Waals kuvvetleri vardır. Polar moleküllerde ise dipol-dipol çekim kuvvetlerinin yanında Van der Waals kuvvetleri de vardır. Van der Waals kuvvetlerinin şiddeti üç faktöre bağlıdır.

a) Elektron sayısı: Elektron sayısı fazla olan moleküller arasında Van der Waals kuvvetleri daha büyüktür.

b) Molekül büyüklüğü: Büyük bir molekülün yüzeyi de geniş olacağından Van der Waals kuvvetlerinin şiddeti de büyük olacaktır.

c) Aynı elementlerin oluşturdukları atom sayısı arttıkça Van der Waals kuvvetlerinin şiddeti artmaktadır. Ayrıca aynı elementlerin aynı sayıda atom içeren moleküllerinden simetrik yapıya sahip olanlar, daha düşük şiddette Van der Waals kuvvetlerinin etkisi altındadır [32].

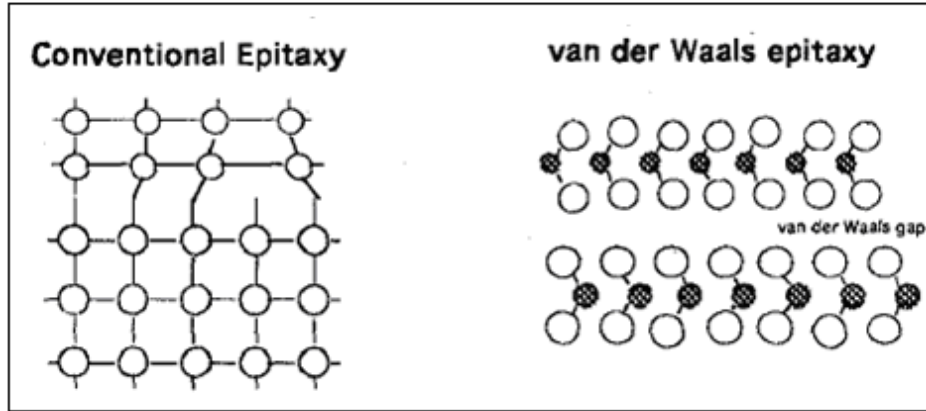
2.4.2 Van der Waals epitaksi

Van der Waals epitaksi kavramı üzerine kurulu olan, MX ve MX₂ (X=Se, S) tabakalı kalkonit yarıiletken ince filmleri, WSe₂, GaSe, MoTe₂ üzerinde GaSe, InSe, SnSe₂, WS₂ gibi farklı alt taban veya üst tabaka kombinasyonları için hazırlanır. Filmlerin tüm sityokometrik durumlarında, kuvvetli örgü uyumsuzluğuna rağmen c- ekseninin aynı hizasıyla ya epitaksiyel tabakalar ya da kuvvetli yapıda filmler oluşturulur. İç yüzeyler tepkili değildir ve atomiksel kabadır. İç yüzeylerin elektronik özellikleri, elektron benzerlik düzeyi ve etkisiz iç yüzey durumları bant uzantılarının ayarlanması ile gösterilmektedir. Bununla birlikte filmlerin katkılanması, bant esnemesi ve elde edilebilir yüzey foto-gerilimi hala bir problemdir.

MX ve MX₂ (X=S, Se) gibi tabakalı kalkonit yarıiletkenler yüksek soğurma katsayısından dolayı güneş enerji dönüşümleri için ilgi çeken alternatifler olarak düşünülür. 1-2.2 eV arasındaki bant aralıkları vardır ve 50 ile 200 $\frac{cm^2}{V.s}$ arasında mobilitelere sahiptirler.

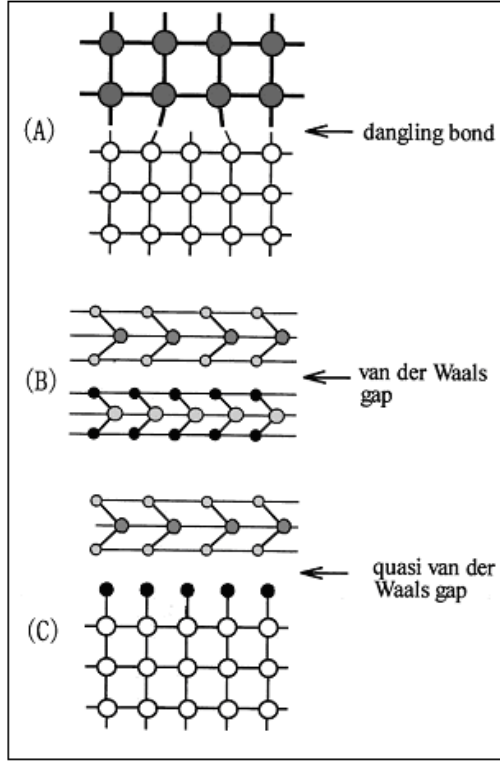
Bileşikler, Van der Waals gibi zayıf etkileşimlerle, sadece c- ekseni boyunca sandviç birim sınırıyla bir başka X-M-(M)-X kovalent sınırı iki boyutlu yapıyı karakterize eder. Van der Waals yüzeyleri kimyasal olarak doymaktadır ve zincirlerin sallanması serbesttir.

İnce filmlerin hazırlanması, tabakalı bileşiklerin pratiksel kullanımı için zorunludur. Yüksek kaliteli film büyütmenin, bütün önceki girişimleri başarısız olmuştur. Çünkü filmler, Van der Waals olmayan yüzeylerdeki verimli yük taşıma rekombinasyonundan dolayı, zayıf optoelektronik özelliklerin öncülüğünde alt taban onların esas yüzeyi doğrultusunda, büyütmeye yatkın olmamasıdır. Son zamanlarda Van der Waals epitaksi kavramı, Şekil 2.4.2.1'deki gibi Van der Waals benzeri tabanlar üzerine tabakalı kalkogenitlerin depolanması için ortaya çıkmaktadır.



Şekil 2.4.2.1 Van der Waals epitaksi ile geleneksel epitaksin karşılaştırılması [30].

Doymuş maddelere, sert kafes eşleşmesi şartından dolayı kısıtlama gelir. Şekil 2.4.2.2-a'da temiz alt taban yüzeyine sarkan bağlar görülmektedir. İyi bir kafes yapısı olmadan, iyi bir heteroepitaksiyel filmin büyütülmesi zor olur. Van der Waals aralığı, Şekil 2.4.2.2-b'de görüldüğü gibidir [33].



Şekil 2.4.2.2 a) Sarkan zincirler b) Van der Waals aralığı
 c) Kuazi Van der Waals aralığı [31].

2.4.2.1 Tabakalı maddeler arasında Van der Waals epitaksi

İlk Van der Waals epitaksi büyütülmesi Selenyum ve Tellür arasında gözlemlendi. Bunlar bir boyutlu maddelerdir. Van der Waals epitaksi için en uygun maddeler, tabaka geçiş metali, dihalojen bileşiği tabakalı bileşiklere örnek olabilir. Bu tabakalı kristal yapı geçiş metallerinin, birim tabakası halojen atomları arasında sandviç biçiminde yerleştirilir. Bir tabakadaki atomlar güçlü kovalent bağ ile birbirine bağlıdır. Oysa tabakalar sadece zayıf Van der Waals kuvveti ile birbirine bağlıdır. Bu nedenle yapışık paralel tabakalar ile onların yapışık yüzeyleri bağlar sarkmadan bölünürler. Bu gibi yüzey üzerinde tabakalı maddelerin büyütülmesinin, Van der Waals kuvvetleri yardımıyla kafes eşleşmesinin gevşemesi sonucuna bağlı olduğu umulur. HfS_2 gibi yalıtkanlar, MoS_2 ve MoSe_2 gibi yarıiletkenler ve NbS_2 ve NbSe_2 gibi süper iletken bileşikler vardır. TX_2 arasındaki hetero-yapıyı oluşturan maddeler kullanılarak birçok çeşidinin üretimi farklı bir olasılıktır.

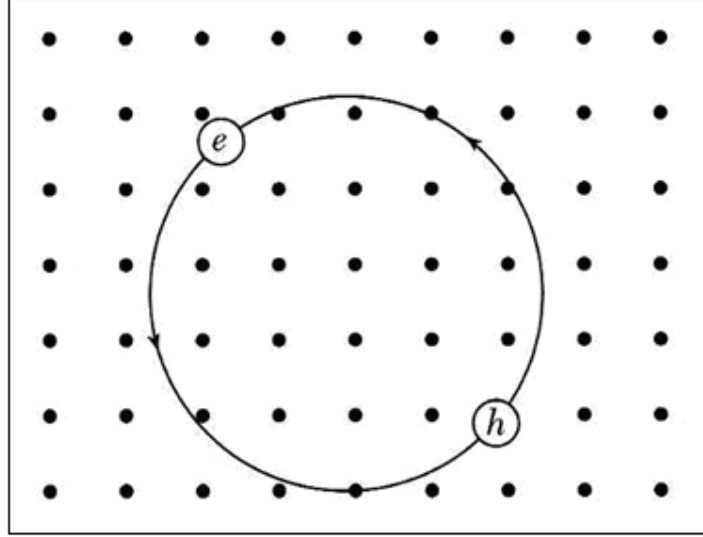
MoS₂ üzerine büyütülmüş NbSe₂ ince filmi hakkında, yüksek enerjili elektron kırınımı yöntemi ile bilgi edinilmiştir. Örgülerinin yakınlığı % 9 olmakla epitaksiyel büyütme için daha elverişli olduğu görülmüştür. MoS₂ üzerine büyütülmüş NbSe₂ ince filmin arayüzeyi, aniden değiştirmesine rağmen kafes sabiti azaltılarak alt taban üzerine dizilir. Arayüzeydeki bir materyalden diğer materyale hızlı değişim, Van der Waals epitaksi ile büyüyen birçok ince hetero-yapı şeklinde, tarama tünel açma spektroskopisinde yalnızca bir özelliğe neden olur. Bu yapı, farklı kafes büyümeler ile iki materyalin yan yana yer alan tabakalarının etkileşimiyle açıklanabilir. Modülasyonun gözlemlenen periyodundan, büyümüş olan filmin kafes büyümesi % 0,1 sınırı içinde kendi hacim değeriyle uyum içinde olduğu sonucu çıkarılmıştır. Aynı zamanda yapının modülasyon analizinden büyüyen filmin kristal uyuşmasından bağın eğilmesinin 0,01 derece olduğu görülmüştür.

Van der Waals epitaksi, çok farklı kristal yapılara sahip olan tabakalı materyaller arasında bile mümkündür. MoSe₂ ve NbSe₂ büyümesi, bir çeşit mika olan mikanın bölünmüş yüzeyinde denenmiştir. Mikanın tabakalı bir materyal olmasına rağmen, TX₂ den daha karmaşık bir kristal yapısı vardır ve onun kafes büyümesi TX₂'nin %50'sinden daha büyüktür. Buna rağmen, iyi MoSe₂ ya da NbSe₂ tabakaları Van der Waals epitaksi ile mika üzerinde başarılı bir şekilde büyütülmüştür. Benzer bir yolla, yarıiletken tabakalı bir materyal çeşidi olan GaSe, MoS₂ üzerinde geliştirilip büyütülmüştür. MoSe₂'nin bölünmüş bir yüzeyinde bir alt tabaka GaSe filmi büyütülmüştür. Benzer biçimdeki tabaka GaSe filmi MoSe₂'nin ayrıştırılmış yüzeyinde büyütülür. Buna rağmen alt tabakanın ve büyümüş filmin atomik şekillerinde görüldüğü gibi, aslında büyük kafes uyuşmazlıkları var olmaktadır. Bu olaylardan Van der Waals epitaksinin herhangi bir tabakalı materyalin kristal yapılarının ve kafesin diğer kafes üzerinde olma olasılığı vardır [34].

2.5 Eksitonlar

Yansıma ve soğurma spektrumunda, enerji aralığının tam altındaki foton enerjilerinin yapısı sık sık görülür. Biz bunu şeffaf olabilen kristallerden umabiliriz. Böylece yapı, elektron boşluk çifti bağlantısının oluşumuyla foton soğurulmasına neden olur. Bir

elektron ve boşluk, elektronların nötr Hidrojen atomunda, protonun bağlı olduğu gibi çekici Coulomb etkileşmesiyle bağlanabilir. Bu elektron boşluk çiftinin bağlanması Şekil 2.5.1'deki gibi **eksiton** olarak adlandırılır.



Şekil 2.5.1 Elektron boşluk çifti (eksiton) [35].

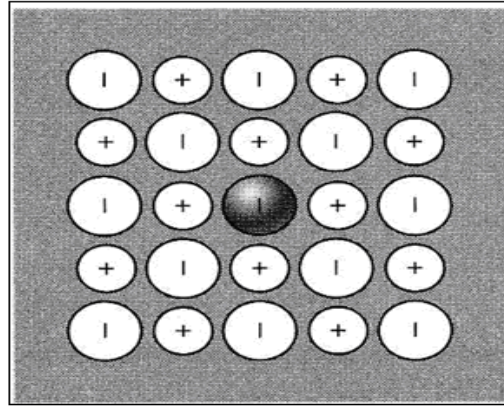
Bir eksiton, kristalde doğrudan hareket edebilir ve enerji taşır. Eksiton yük taşımaz. Çünkü elektriksel olarak nötrdür. Eksitonlar, her izole edilmiş kristalde oluşabilir. Bant aralıklarında dolaylı eksitonlar, yakın doğru aralıklı serbest elektron ve serbest boşluktan dolayı kararsız olabilirler. Bütün eksitonlar, boşlukların elektronlara tutunmasında, tekrar yeniden birleşme sürecinden dolayı kararsızdırlar. Eksitonlar, iki eksitondan çift eksiton olarak kompleks oluşturabilir. Bu aşama için, eşik değer doğru aşamada $\hbar\omega > E_g$ 'dir. Fononun dolaylı aşamadaki eşik değeri, fonon enerjisi $\hbar\Omega$ dan düşüktür. Fakat eksitonların oluşmasında, eksiton enerjilerinin bağlanmasıyla bu eşik değerlerden dolayı düşüktür. Eksiton enerjilerini bağlayan üç durum ölçülebilir.

1. Valans bandındaki optiksel geçişlerde, eksiton oluşumu için enerji ihtiyacı ile serbest elektron ve boşlukların oluşması için gerekli enerjiler arasındaki farklılık,
2. Lüminesans geçişlerde eksiton birleşim çizgisi enerjisiyle, serbest elektron- boşluk çiftinin enerjisi çizginsin kıyaslanması,

3. Eksitonlarda foto-iyonizasyon serbest taşıyıcılardan oluşur. Bu durum, eksitonların yüksek konsantrasyonlarını gerektirir.

2.5.1 Frenkel eksitonlar

Sıkıca bağlı eksiton uyarımı Şekil 2.5.1.1’de görüldüğü gibi, tek atomun yakınında ya da üstünde yerleşmektedir. Boşluk, çiftin kristalin herhangi bir yerinde olmasına rağmen elektron gibi genellikle aynı atomun üzerindedir. Bir Frenkel eksiton, tek atomda esasen uyarılmış bir durumdur. Fakat uyarım, komşuları arasındaki bağlanma etkisi ile başka bir atomdan sıçrayabilir. Uyarılmış dalga, kristalde doğrudan yol alan magnon spini tersi gibi çoğu kristalde doğrudan yol alır. Kristalleşmiş inert gazlar, Frenkel modeline bir dereceye kadar benzeyen temel durumlarında eksitonları vardır.



Şekil 2.5.1.1 Alkali halojen kristali içinde Frenkel eksitonu [35].

2.5.2 Alkali halojen tuzlarda eksitonlar

Alkali halojen kristallerde, en düşük enerjili eksitonlar Şekil 2.5.1.1’de görüldüğü gibi negatif halojen iyonlarının üstünde, yerleşmektedir. Negatif iyonlar, pozitif iyonlarla yapılandırılan daha düşük elektronik uyarılma seviyeleri vardır. Saf alkali halojen kristaller, eksiton enerjileri görünür bölgede olmayan durumda görünür spektral bölgede şeffaftır.

2.5.3 Moleküler kristallerde eksitonlar

Moleküler kristalde, bir molekül içinde kovalent bağlanma, moleküller arasında Van der Waals bağlanmayla karşılaştırıldığında güçlüdür. Öyle ki bu eksitonlar, Frenkel eksitonlarıdır. Bir özel molekülün elektronik uyarılma çizgisi, frekansının küçük değişmesiyle görünür.

2.5.4 Zayıf bağlanma (Mott-Wannier) eksitonları

İletkenlik bandındaki elektron ve valans bandındaki boşluğu göz önüne alalım. Elektron ve boşluk, parçacıklar arasındaki uzaklık r ve ϵ kendine özgü dielektrik sabiti olup, $U(r) = -e^2/\epsilon r$ Coulomb potansiyeli ile biri diğerini çeker. İletkenlik bandının altında toplam enerjileri daha düşük olan eksiton siteminin bağlanma durumu olabilecektir [35].

2.6 Heteroeklemler

Bir heteroeklem iki tabaka ya da farklı kristal bölgeleri arasında meydana gelen ara yüzeydir. Bu yarı iletken malzemeler, karşıt homoeklem iken düzensiz enerji aralıkları vardır. Bu durum yarıiletken lazerleri kapsayan çoğu katıhal cihaz uygulamalarında, güneş pillerinde ve transistörlerde düzenlenen elektronik enerji bantları sık sık avantaj sağlar. Bir cihazdaki çoklu heteroeklemin birlikteki kombinasyonu, heteroyapı olarak adlandırılmasına rağmen iki tanım genellikle yer değiştirerek kullanılır [36].

Kısaca, iki farklı yarıiletken materyal bir eklemi oluşturmada kullanıldığı zaman eklem, yarıiletken **heteroeklem** olarak adlandırılır. Yarıiletken cihazlar veya entegre devreleri çok temiz ortamda kontak yapılmalıdır. Bu kontak, omik kontaklar veya doğrultucu olmayan metal yarıiletken eklemeler sayesinde yapılır. Bir omik kontak her iki yönde akım iletimini sağlayan bir düşük dirençli eklemidir [37].

1900' lü yılların başlarında kullanılan ilk pratik yarıiletken devre elemanlarından biri metal yarıiletken diyottur. Nokta kontak diyot olarak adlandırılan bu diyot, bir yarıiletken yüzeyi üzerine bir metal tutturularak yapıldı. Bu metal yarıiletken diyotların üretimi ve mekanik olarak emniyetli olmadığından, 1950'lerde p-n eklemi ile yer

değiştirdi. Bununla birlikte şimdi yarıiletken ile vakum teknolojisi bu diyotları yapmak için kullanılmaktadır ve metal yarıiletken kontaklar emniyetlidir [37] .

2.6.1 Enerji bant aralığı

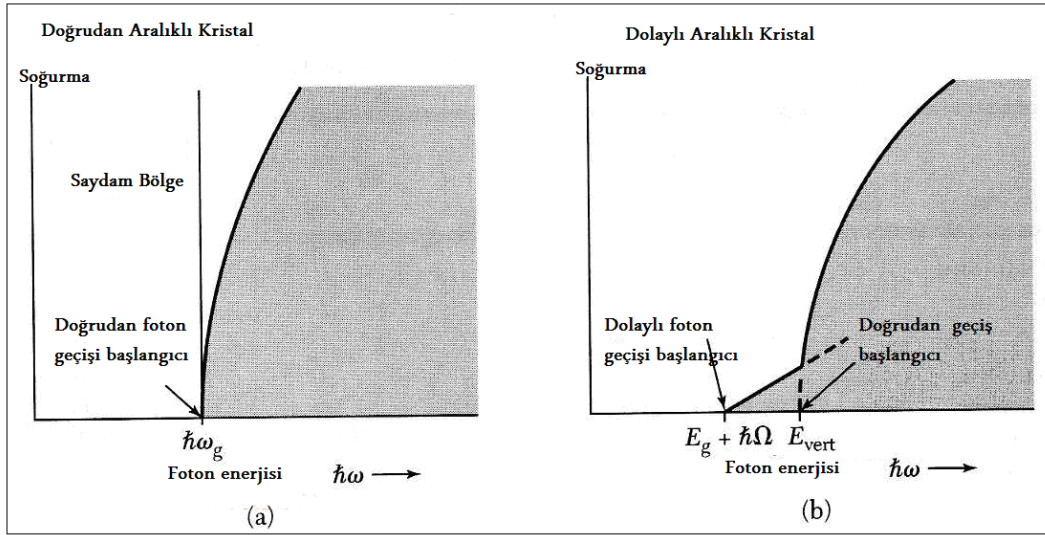
Bant aralığı, iletkenlik bandının, en düşük enerjisi ile valans bandının en yüksek enerjisi arasındaki enerji farkıdır. İletkenlik bandının en düşük noktası iletkenlik bant kıyısı, valans bandının en yüksek noktası ise valans kıyısı olarak adlandırılır. Özgün iletkenlik ve özgün taşıyıcı yoğunluğu, bant aralığının sıcaklığa oranı olan $E_g / k_B T$ parametresiyle belirlenir. Bant aralığında en iyi ölçüm sonucu veren optik soğurmadır. Sürekli optik soğurma bölgesinin eşik frekansı ω_g ise bant aralığı $E_g = \hbar\omega$ ile tayin edilir (Şekil 2.6.1.1-a ve Şekil 2.6.1.2-a).

Doğrudan soğurma olayında bir foton kristal tarafından soğurulurken, bir elektron ve bir boşluk yaratır. **Dolaylı soğurma** olayındaki (Şekil 2.6.1.1-b ve Şekil 2.6.1.2-b) minimum enerji aralığı, aralarında büyük bir \vec{k}_c dalga vektörü farkı olan elektron ve boşluk durumlarını içerir. Burada minimum enerji aralığında doğrudan bir foton geçişi, dalga vektörü korunumu koşuluyla sağlanamaz. Çünkü bu enerji aralığında foton momentumu çok küçüktür. Ancak bu olayda dalga vektörü \vec{K} ve frekansı Ω olan bir fonon yaratılmışsa korunum yasalarına göre,

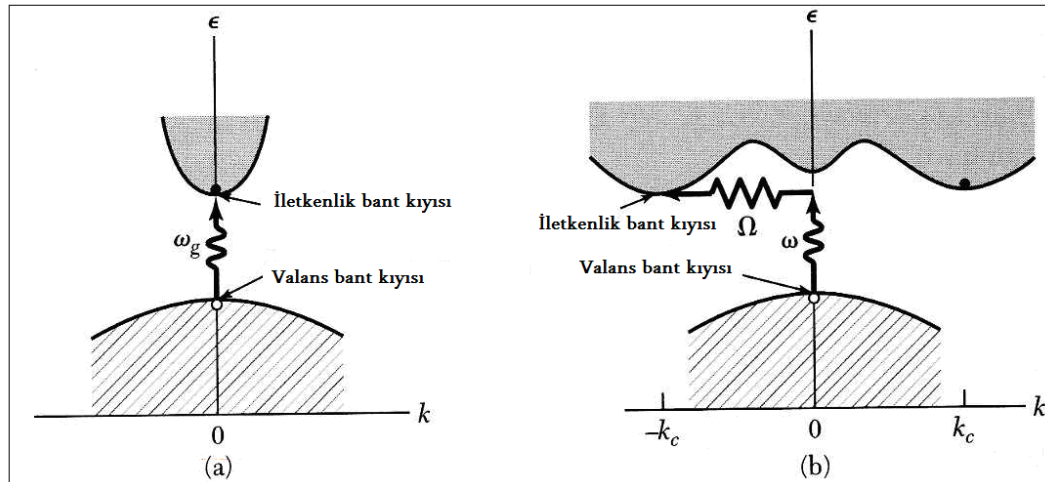
$$\vec{k}(\text{foton}) = \vec{k}_c + \vec{K} \approx 0 \quad (2.6.1.1)$$

$$\hbar\omega = E_g + \hbar\Omega \quad (2.6.1.2)$$

olmak zorundadır. Bant aralığı, iletkenliğin sıcaklığa bağımlılığı veya özgün aralıkta taşıyıcı yoğunluğu ölçümü ile de tayin edilebilir. Taşıyıcı yoğunluğu, bazen iletkenlik ölçümüyle birlikte, Hall potansiyeli ölçümlerinden de elde edilir. Optik ölçümler enerji aralığının doğrudan veya dolaylı olup olmadığını belirler [38].



Şekil 2.6.1.1 Mutlak sıfırda saf yalıtkanda optiksel soğurma [38].

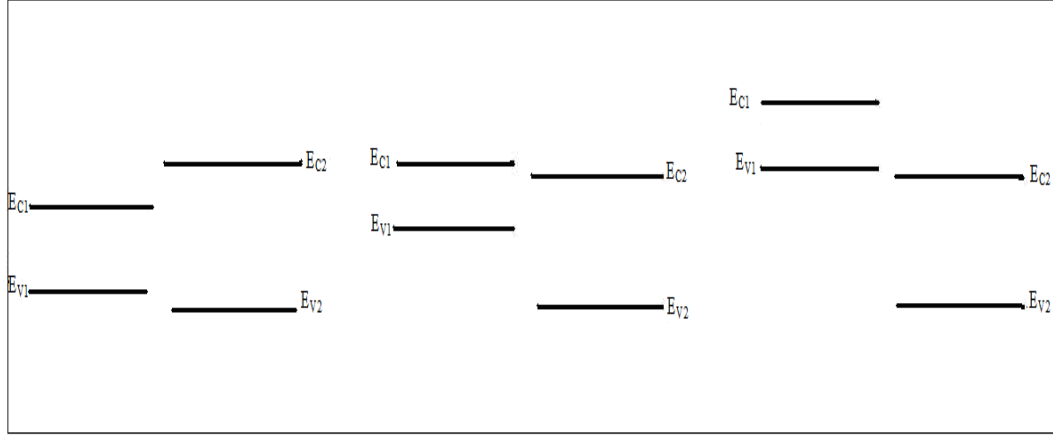


Şekil 2.6.1.2 Doğrudan ve dolaylı bant geçişleri [38].

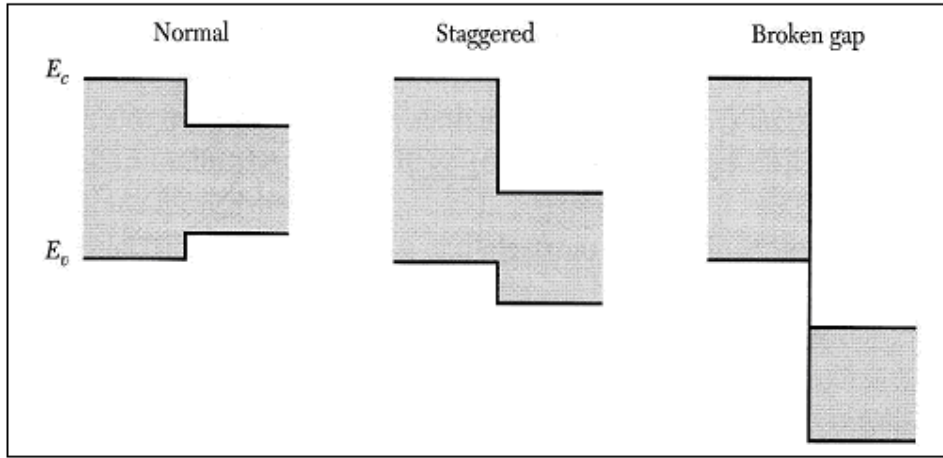
2.6.1.1 Enerji bant diyagramları

Bir dar aralıklı materyal ile geniş aralıklı bir materyal kullanılarak bir heteroeklem yapılırken, bant aralık enerjilerinin hizası, eklem karakteristیکlerini belirlemede önemlidir. Şekil 2.6.1.1.1'de enerji bant diyagramları için, üç mümkün durum görülmektedir. Şekil 2.6.1.1.2'de geniş bant aralıklı materyalin ve dar bant aralıklı materyalin n-bant aralığını tamamen aştığı durumu görülmektedir. Stradding (normal)

olarak adlandırılan bu durum çoğu heteroekleme uygulanır. Diğer durumlar, Staggered (katlı) ve Broken Gap (kırık) olarak adlandırılır [37].



Şekil 2.6.1.1.1 Heteroeklemlerde enerji bant aralıkları [37].



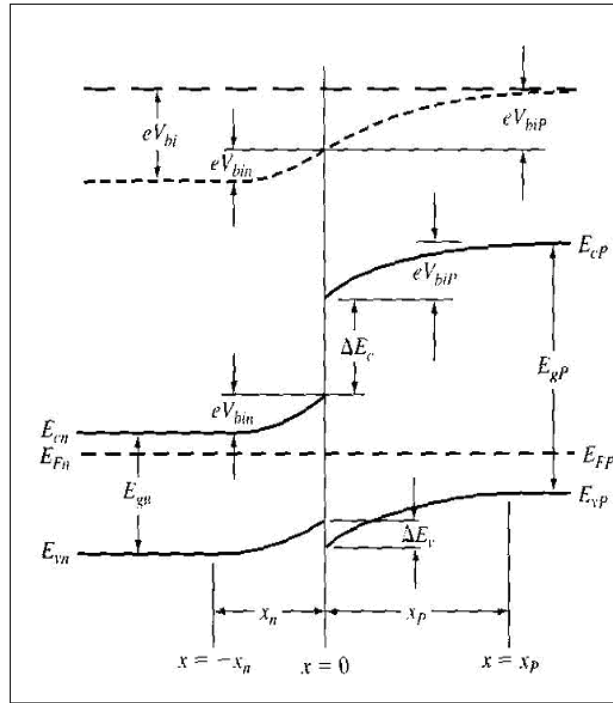
Şekil 2.6.1.1.2 Heteroeklemlerde enerji bant aralıkları [35].

Heteroeklemlerin dört tipi vardır. Ekleme katkı tipi değişimler, anizotip olarak adlandırılır. n-P ve N-p eklemleri oluşturulabilir. Burada büyük harf büyük bant aralıklı materyali gösterir. Eklemin her iki tarafı üzerinde aynı katkı tipi varsa bu heteroeklemler, izotip olarak adlandırılır [35].

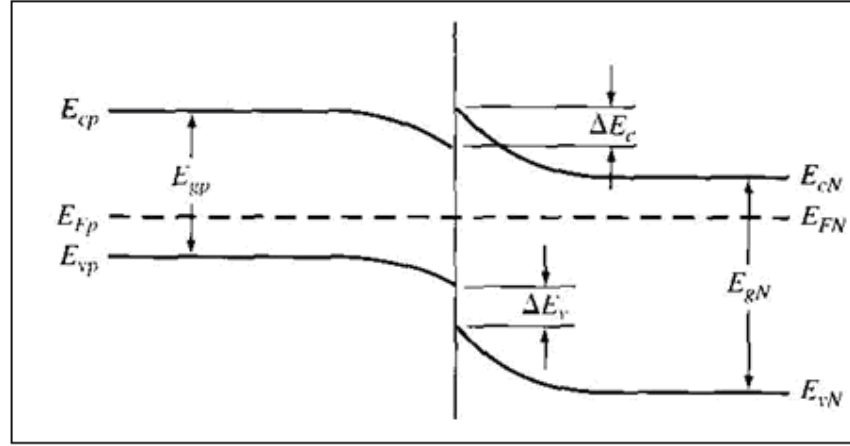
2.6.2 Akım-gerilim karakteristikleri

Bir heteroeklemin, enerji bant diyagramı bir homoekleminkinden daha karmaşık olduğundan dolayı, iki eklemin I-V karakteristiklerinin, farklı olması beklenilir. Bir homoeklem ile heteroeklem arasındaki doğrudan fark, boşluklar ve elektronlar tarafından görülen engel yükseklikleridir. Bir homoeklemde elektron ve boşluk için birleşik potansiyel (built-in potansiyel) engeli aynı olduğundan dolayı, elektron ve boşluk akımlarının nispi büyüklüğü katkı seviyeleri ile belirlenir.

Bir heteroeklemde elektron ve boşluk tarafından görülen engel yükseklikleri aynı değildir. Şekil 2.6.2.1 ve Şekil 2.6.2.2'de enerji bant diyagramlarından görüldüğü gibi bir heteroeklemde, elektron ve boşluk için olan engel yükseklikleri oldukça farklıdır.



Şekil 2.6.2.1 Bir heteroeklemde, elektronlar ve boşluklar için görülen engel yükseklikleri [37].



Şekil 2.6.2.2 Elektronlar ve boşluklar için engel yükseklikleri [37].

Elektronlar için olan engel yüksekliği Şekil 2.6.2.2’de görüldüğü gibi, boşluk için olan engel yüksekliğinden daha büyüktür. Bu yüzden elektronlardan dolayı oluşan boşluk akımı ile karşılaştırdığımız zaman önemsiz olacağını bekleriz. Eğer elektronlar için 0,2 eV’luk engel yüksekliği boşluklar için olandan daha büyükse elektron akımı, boşluk akımından (diğer parametrelerin eşit olduğu kabul edildiğinde) yaklaşık 10^4 kat daha küçük olacaktır [37].

2.6.3 p-n heteroeklemlı güneş pilleri

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

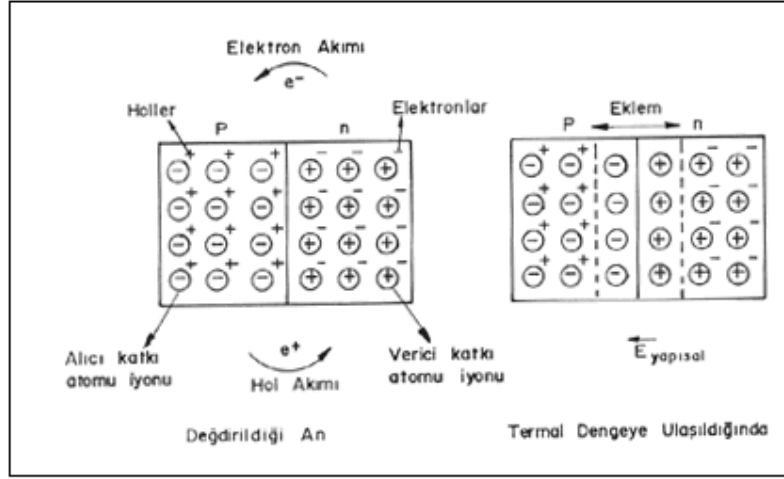
Heteroeklemlı bir güneş pilinde, p-n eklemının her iki tarafı farklı iki yarıiletken oluşur. p-n eklemının her iki yanının iş fonksiyonları (Fermi düzeyinden bir elektronu boşluk düzeyine geçirmek için gerekli enerji), elektron ilgileri (electron affinity, iletim bandı kenarında bulunan bir elektronu boşluk düzeyine geçirmek için gerekli enerji), bant aralıkları ve katkı konsantrasyonları farklıdır. Termal dengede olan iki yarıiletken birleştirildiğinde, Fermi düzeyleri sistemin her yerinde aynı olur. Fakat sistemde iş

fonksiyonlarının farkına eşit olan bir elektrostatik potansiyel enerji, dolayısıyla bir potansiyel engeli ortaya çıkar. Aynı zamanda p-n eklemının iletim bandı kenarında, kullanılan yarıiletkenlerin elektron ilgileri farkına eşit olan ve valans bandı kenarında, bant aralıkları farkına bağımlı olan süreksizlikler oluşur. Bantlarda oluşan bu süreksizlikler, fotovoltaik olay için istenmeyen özelliklerdir. Bu tür süreksizlikler, uygun katkıamanın yapılması ve uygun elektron ilgisi olan yarıiletkenlerin seçilmesiyle ortadan kaldırılabilir.

Heteroeklemlı bir güneş pilinde p-n eklemının her iki tarafını, tamamen aynı kristal yapıda yapmak imkansızdır. Bu uyumsuzluk (bozukluk), yasak bant aralığında izinli enerji durumlarının ortaya çıkmasına ve geçiş bölgesinde birleşme merkezlerinin oluşmasına sebep olur. Bu tuzaklar aynı zamanda, p-n eklemında tünelleme olayının olmasını sağlar. Bu durumların her ikisi de, güneş pilinin işleyişini olumsuz yönde etkiler. Heteroeklemlı güneş pillerinde, eklemın iki yanındaki yarı iletkenlerin örgü sabitlerinin birbirine çok yakın olmasına çalışılır [39].

2.6.3.1 Güneş pillerinin çalışma prensibi

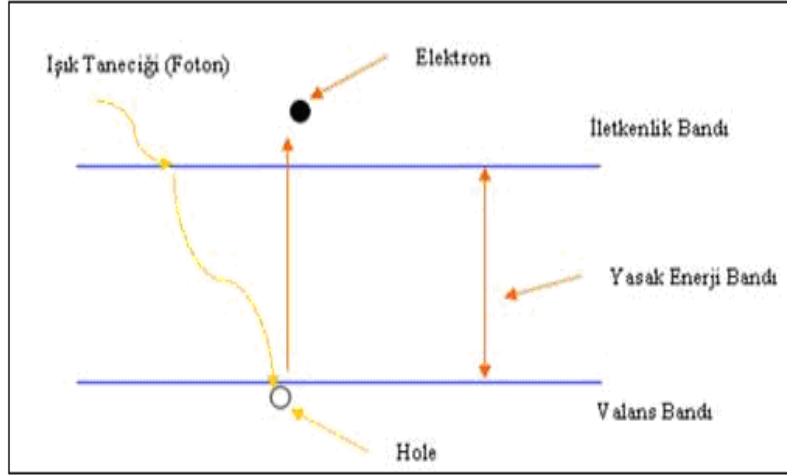
Yarıiletken maddelerin güneş pili olarak kullanılabilmeleri için, n-tipi ya da p-tipi katkılanmaları gereklidir. p-tipi ya da n-tipi malzemenin içerisine, gerekli katkı maddelerinin katılması ile yarıiletken eklemeler oluşturulur. Bir n-tipi yarıiletkende elektronlar, p-tipi yarıiletkende holler çoğunluk taşıyıcısıdır. p-tipi ve n-tipi yarıiletkenler bir araya gelmeden önce, her iki madde de elektriksel bakımdan nötrdür. Yani p-tipinde elektronların enerji seviyeleri ile hol sayıları eşit, n-tipinde boşlukların enerji seviyeleri ile elektron sayıları eşittir. Şekil 2.6.3.1.1’de p-n eklem oluştuğunda, n-tipindeki çoğunluk taşıyıcısı olan elektronlar, p-tipine doğru akım oluştururlar. Bu olay her iki tarafta da yük dengesi oluşana kadar devam eder. Bir p-n tipi maddenin ara yüzeyinde, yani eklem bölgesinde, p-tipi tarafında negatif, n-tipi tarafında pozitif yük birikir. Bu eklem bölgesine geçiş bölgesi ya da yükten arındırılmış bölge denir. Bu bölgede oluşan elektrik alan yapısal elektrik alan olarak adlandırılır [39].



Şekil 2.6.3.1.1 p-n eklemine yapısı [39].

Bir yarıiletken eklemine güneş pili olarak çalışması için, eklem bölgesinde fotovoltaik dönüşümün sağlanması gerekir. Bu dönüşüm iki aşamada olur. İlk olarak, eklem bölgesine ışık düşürülerek elektron-boşluk çiftleri oluşturulur. İkinci olarak ise, bunlar bölgedeki elektrik alan yardımıyla birbirlerinden ayrılır.

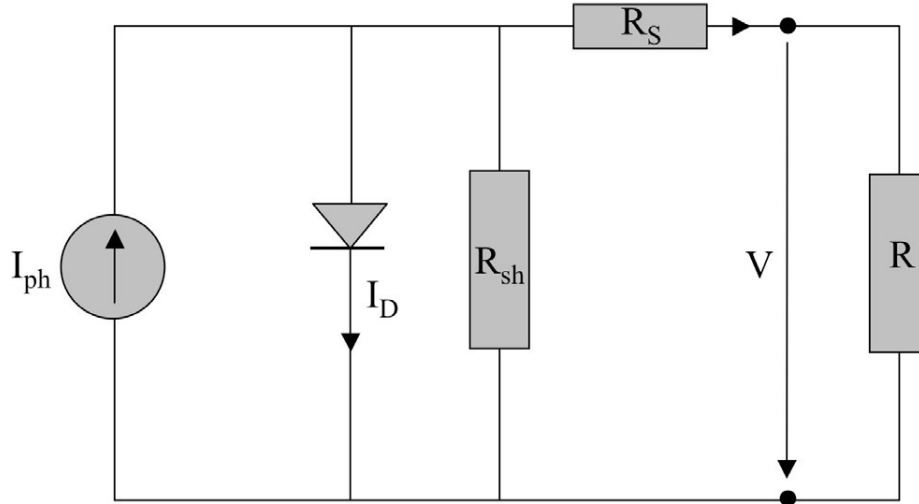
Yarıiletkenler, bir yasak enerji aralığı tarafından ayrılan iki enerji bandından oluşur. Bu bantlar valans bandı ve iletkenlik bandı adını alırlar. Bu yasak enerji aralığına eşit veya daha büyük enerjili bir foton Şekil 2.6.3.1.2'deki gibi, yarıiletken tarafından soğurulduğu zaman, enerjisini valans bandındaki bir elektrona vererek, elektronun iletkenlik bandına çıkmasını sağlar. Böylece, elektron-boşluk çifti oluşur. Bu olay, p-n eklem güneş pilinin ara yüzeyinde meydana gelmiş ise elektron-boşluk çiftleri buradaki elektrik alan tarafından birbirlerinden ayrılır. Bu şekilde güneş pili, elektronları n-tipi tarafına, boşlukları ise p-tipi tarafına iten bir pompa gibi çalışır. Birbirlerinden ayrılan elektron- boşluk çiftleri, güneş pilinin uçlarında yararlı bir güç çıkışı oluştururlar. Bu süreç yeniden bir fotonun pil yüzeyine çarpmasıyla aynı şekilde devam eder. Yarıiletkenin iç kısımlarında da, gelen fotonlar tarafından elektron-boşluk çiftleri oluşturulmaktadır. Fakat gerekli elektrik alan olmadığı için, tekrar birleşerek kaybolmaktadırlar [40].



Şekil 2.6.3.1.2 Bir fotonun yarıiletken tarafından soğurulması [40].

2.6.3.2 Güneş pillerinde fotovoltaik nitelikler

Akım-Voltaj Ölçümü:Boya içerikli güneş pili aygıtları için Şekil 2.6.3.2.1’de eşdeğer elektrik şemasıyla belirtilebilir.



Şekil 2.6.3.2.1 Fotovoltaik ölçümler için gerekli devre düzeneği [41].

I_{ph} = Foto akım, I_D = Diyot akımı, R_s =Seri dirençler, R_{sh} = Paralel direnç

$$I_D = I_s \left[\exp\left(\frac{V + I \cdot R_s}{\eta \cdot V_{th}}\right) - 1 \right] \quad (2.6.3.2.1)$$

I_S = Doyma akımı, η = ideal faktör, V_{th} = Termal voltaj,

$$V_{th} = \frac{k_B \cdot T}{q} \quad (2.6.3.2.2)$$

Şekil1'deki eşdeğer elektrik şeması için eşitlik,

$$I = I_{ph} - I_S \left[\exp\left(\frac{V + I \cdot R_S}{\eta \cdot V_{th}}\right) - 1 \right] - \frac{V + I \cdot R_S}{R_{sh}} \quad (2.6.3.2.3)$$

Paralel direnç seri dirençten oldukça büyüktür.

$$I = I_{ph} - I_S \left[\exp\left(\frac{V + I \cdot R_S}{\eta \cdot V_{th}}\right) - 1 \right] \quad (2.6.3.2.4)$$

Kısa devre akımı: Ön gerilim sıfır uygulandığında, kapalı devre akım eşitlikleri,

$$I_{sc} = I_{ph} - I_S \left[\exp\left(\frac{I_{sc} \cdot R_S}{\eta \cdot V_{th}}\right) - 1 \right] \quad (2.6.3.2.5)$$

Açık devre potansiyeli:

$$V_{oc} = \eta \cdot V_{th} \cdot \ln\left(\frac{I_{ph}}{I_S} + 1\right) \quad (2.6.3.2.6)$$

Maksimum çıkış gücü:

$$P(V)=I(V) \cdot V \quad (2.6.3.2.7)$$

Doyma faktörü (fill factor): Doyma faktörü, güneş pilinin kalitesini belirtir.

$$FF = \frac{V_{OPT} \cdot I_{OPT}}{V_{OC} \cdot I_S} \quad (2.6.3.2.8)$$

Verimlilik: Tam dönüştürme verimliliği η ,

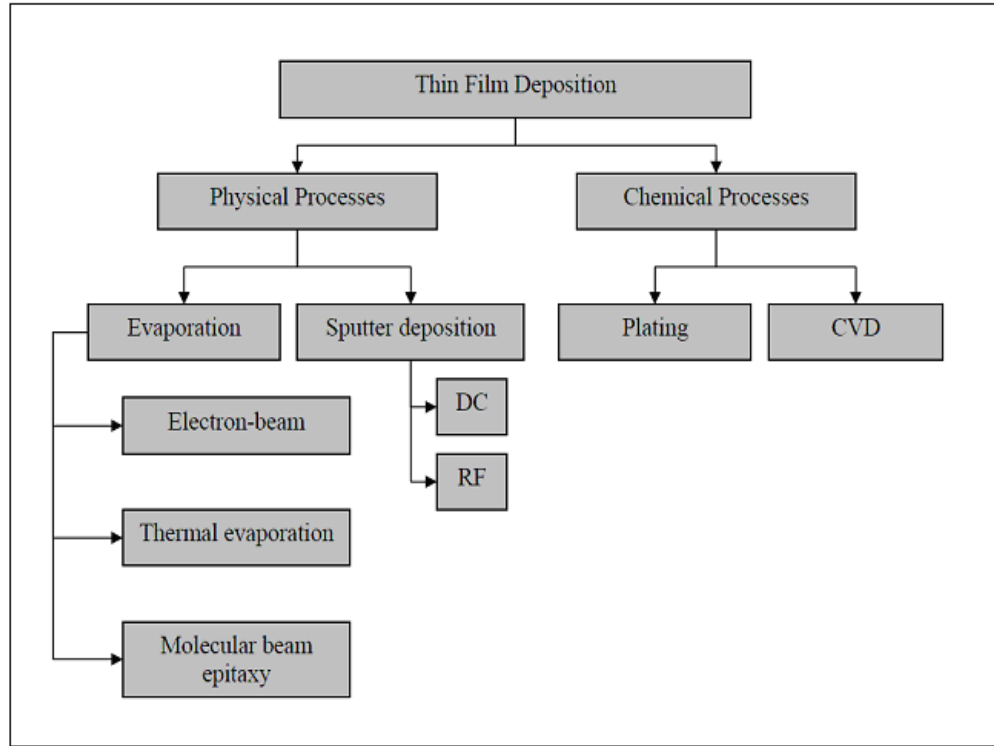
$$\eta = \frac{V_{OPT} \cdot I_{OPT}}{P_{in}} = \frac{V_{OC} \cdot I_{SC} \cdot FF}{P_{in}} \quad (2.6.3.2.9)$$

P_{in} = Giren gücün üretilen güce oranı,

Güneş pillerinde üstte verilen ölçümler ve hesaplamalar yapılarak fotovoltaik nitelikler hakkında bilgi elde edilir [41].

3. İNCE FİLM DEPOLAMA YÖNTEMLERİ

Materyal oluşumları için bir çok depolama yöntemi vardır. Aslında ince film depolama teknolojileri, ya buhar metotları gibi yalnızca fiziksel ya da gaz-sıvı faz kimyasal yöntemler gibi yalnızca kimyasaldır [6]. İnce film depolama teknikleri Şekil 3.1’de gösterildiği gibi iki kategoridedir [42].



Şekil 3.1 Genel ince film depolama tekniklerinin sınıflandırılması [42].

A-Fiziksel Metotlar

Fiziksel buhar depolama yöntemleri (PVD), çok yönlü teknolojiler olup hemen hemen bütün materyallerin depolanmasında kullanılabilir. Bu yöntemler basitçe yüksek depolama oranları gösterir.

Materyaller, çeşitli elektronik devrelerde ve cihazlarda, dielektrik uygulamalarda ve optiksel kaplamalarda, yüksek sıcaklık süper iletkenleri vb. teknolojileri geliştirmek için depolanabilir. Fiziksel metotlar :

1) Buhar metotları

- a) Elektron demet buharlaştırma
- b) Termal buharlaştırma
- c) Moleküler demet epitaksi

2) Püskürtme depolama

B) Kimyasal Metotlar

Kimyasal metotlar çok yönlüdür. Dayanıklılık gerektiren direnç uygulamalarında, aşınma ve aşındırmada, genellikle geniş sıcaklık oranları boyunca kullanılır. Bu yöntemin avantajları aşağıdaki gibidir.

- a) Kaplama ve alt tabanlar arasında kimyasal bir bağ üretir. Bu mükemmel bir difüzyon sonucudur.
- b) Kaplama alanları bütün yüzeyleri, girinti alanlarını ve gizli boşlukları içerir.
- c) Kalın depolamalar, ağır dayanıklı uygulamalar için depolanabilir.

Kimyasal metotlar 4 grupta incelenebilir. Bunlar:

- 1) Kaplama (Plating)
- 2) Kimyasal Buhar Depolama (CVD)
- 3) Kimyasal Banyo Depolama (CBD)
- 4) Modifiye Kimyasal Banyo Depolama (M-CBD) yöntemidir [42].

3.1 Kimyasal Banyo Depolama Yöntemi

Kimyasal Banyo Depolama tekniği uygun alt tabanlar üzerine bir bileşiğin çözeltilen kontrollü olarak çökmesini kapsar [43].

Kimyasal Banyo Depolama (CBD) olarak bilinen Kimyasal Çözelti Depolama (CSD), optoelektronik uygulamalar için filmler hazırlama da genişçe kullanılan kimyasal buhar

depolama (CVD) benzeri bir çözeltilerdir. CBD, çözeltilerde çökme ve elektroliz yöntemleri üzerine kuruludur. Elektronik materyallerin büyütülmesi, Kimyasal Banyo Depolama uygulamaları için (IR dedektörleri için PbS ve PbSe) bir süredir bilinmektedir. CBD yöntemi ile sayısız kalkonit filmlerin depolanması sağlanmıştır.

CBD yöntemini geliştirmek, bu zamana kadar oldukça sınırlı kaldı. Son yıllarda bu metot ilgi gördü. Çoğunlukla ince film fotovoltaik hücrelerde, yarıiletken tabakalardaki birikiminde olağanüstü başarıları ile bütünleşti. CBD yöntemi, optoelektronik uygulamalarda, pasif tabakalarda, güneş kontrol levhalarında, nanokristaller ve oksit depolamalarında ayrıca araştırıldı. CBD araştırmaları, doğruluğunu böylece ortaya çıkardı [44].

CBD yönteminin bir çok bilimsel ve teknolojik alandaki esas önemi, materyallerin katı üzerinde büyütülmesidir. Büyütülen materyal, ince film biçiminde, birkaç mikron kalınlığında, yoğun bir yapıda ya da geçirgen yapıda serbest olabilir. Birbirinden ayrı sınırlar farklı biçimde ya da aynı biçimde olabilir. Filmler kristal ya da amorf, tek faz ya da çoklu fazda, farklı kimyasal birleşme ya da hibrit veya karma materyaller biçiminde kompleks bünyedeki yapı parçaları olabilir.

Sıvılar ve su içeren çözeltilerdeki özelliği çıkartan bu alandaki mükemmel uygunluktur. Katı yüzeydeki ince filmlerin doğrudan üretimi, metaller ve metalik alaşımlar için elektrodepolama ve elektroliz depolama olarak adlandırılır. Bununla birlikte çözeltilerdeki kimyasal reaksiyonlar dizisini daha ileri uzatarak, kalkonitler, oksitler, tuzlar, karbanotlar gibi çoğu metal olmayan ince film bileşenleri depolanabilir [45].

Kimyasal banyo depolamalarda su, çözücü olarak genellikle kullanılır. CBD yöntemi, metal oksitler ve sülfidlerin bir çok çeşidini hazırlamada fayda sağlar. Kimyasal Banyo Depolama (CBD) metodu üç kimyasal reaksiyon aşaması üzerine kuruludur. Bunlar:

1. Çözünen iyonik metal-legand komplekslerinin oluşması / ayrışması,
2. Komplekslerin hidrolizi,
3. Katı faz biçimleridir.

CBD yöntemindeki en önemli husus, aşırı doymanın düşük derecede sağlanmasıdır. Aşırı doymanın yüksek dereceleri, film oluşmadan homojen çekirdeklenmeye neden olur. Böylece CBD yöntemi, ılımlı tarzda nano yapıları filmlerin üretimi için iyi bir şekilde kimyaya yol göstererek gelecek vaat eder. Elde edilen nano yapıları filmlerin morfolojik kontrolü, CBD içinde sıcaklık kullanılarak organik ya da inorganik, iyon katkıları ile veya yüzey etkin madde eklenerek yapılabilir [46].

3.1.1 Kimyasal banyo depolama yönteminin tarihine bir bakış

Filmlerin kimyasal bir çözeltiden depolanması yeni bir teknik değildir. 1835 yılında kimyasal depolama yöntemi kullanılarak ilk gümüş depolama - gümüş ayna depolama **Liebig Bildirisi** ile yayınlandı.

Kimyasal depolamanın ilk bildirisinde bileşik yarıiletken film, parlak renklere sahip olan PbS, CuS veya SbS filmleri veren kurşun asetat, bakır sülfat, antimontetratın, tiosülfat, tıyoüre, üre çözeltilerinden çeşitli materyaller üzerinde parlak renkler (Lüster farben) ortaya çıkar.

Emerson - Reynord 1884 yılında metalik sülfid, tıyoüre ve alkali kurşun tartarat arasındaki reaksiyonlardan PbS depolanmasını yayınladılar. PbS filmlerinin kimyasal depolanmasında bir yüzyıldan fazla süre geçmesine rağmen, depolanan kurşun kalkonit filmler daha sonraki araştırmalar için esas kullanılmaya nedenidir. İnfrared dedektörleri için kimyasal depolanan PbS ve PbSe filmlerini geliştirme, II. Dünya savaşı esnasında Almanyalı Kutscher'in öncü çalışmalarıdır. Bu çalışmalar kimyasal depolamanın gelişmesinde ve belli durumlarda başarıya ulaşmasında önemli rol oynamıştır [47].

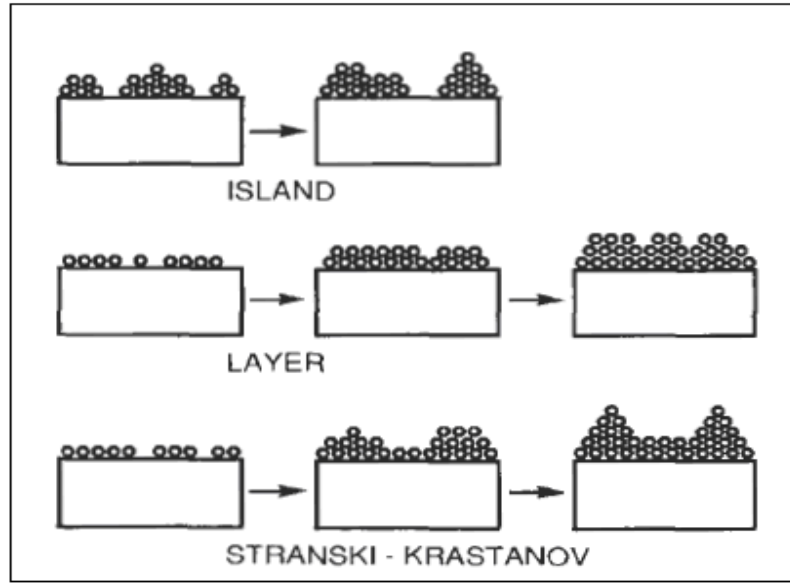
3.1.2 İnce film büyütme işlemi

İnce filmin oluşumu çekirdek ile ve büyütme tekniklerinin yer almasıyla olur. Genel olarak basamak basamak çeşitli deneylerle ve teorik çalışmalarla büyütme işlemlerinin ortaya çıkması aşağıdaki gibi sıralanabilir.

1. Alt tabaka ile etkileşecek olan bir çeşit madde, hız bileşenlerini alt tabakada normale düşürürler (çarpışma enerjisinin çok yüksek olmaması sağlanır) ve bu maddeler fiziksel olarak alt tabaka yüzeyinde soğurulurlar.
2. Soğurulmuş malzemeler başlangıçta alt tabaka ile ısısal dengede değildirler ve alt tabakanın yüzeyine doğru hareket ederler. Bu işlem sırasında birçoğu birbirleriyle etkileşime girer. Böylece düzenlenim daha büyük kümeleri oluşturur.
3. Kümeler ya da çekirdek olarak isimlendirilen düzenlenim termodinamik olarak kararlı değildir ve katkılama parametrelerine bağlı olarak bir zaman sonra yüzeyden ayrılma eğilimindedir. Şayet katkılama parametrelerine bağlı olarak böyle bir küme ile yüzeyden ayrılmaya başlamamış soğurulmuş türler çarpışma yapıyorsa, kümenin büyüklüğü artmaya başlar. Belli bir kritik büyüklüğe ulaştıktan sonra küme termodinamik olarak kararlı olmaya başlar ve çekirdek sınırlarına ulaşıldığı söylenir. Kararlı, kimyasal olarak soğurulmuş, kritik-büyüküklü çekirdek oluşumunu içeren bu basamak, çekirdek evresi olarak adlandırılır.
4. Kritik çekirdek, bir çekirdek doyurma yoğunluğuna ulaşıncaya kadar sayısı kadar büyüklüğü bakımından da büyür. Çekirdek yoğunluğu ve ortalama çekirdek büyüklüğü; türlere etki eden enerji, etkinin oranı, soğurma aktivasyon enerjisi, ayrılma, ısısal difüzyon, sıcaklık ve alt yapının kimyasal doğası gibi parametrelere bağlıdır. Bir çekirdek hem alt tabaka yüzeyine paralel olarak soğurulmuş türlerin difüzyonuyla büyütüldüğü gibi alt tabakaya dik olarak direk çarpışan türlerin etkileşmesi ile de büyür. Buna rağmen, genellikle bu evredeki yanal (paralel) büyüme oranı dik olarak büyümeden daha yüksektir. Bu büyütülmüş çekirdekler adalar olarak adlandırılır.
5. Film oluşumu için bundan sonraki evre birleşme evresidir. Bu evre, küçük adaların birbirleriyle yüzey alanını küçültmek üzere birleşmeye çalıştıkları evredir. Büyük adaları oluşturma eğilimi “topluluk” olarak adlandırılır ve topluluk soğurulmuş türlerin yüzeydeki mobilitelerini iyileştirir. Örnek olarak alt tabaka sıcaklığını artırarak bu iyileştirme sağlanabilir. Bazı durumlarda yeni çekirdeğin oluşumu bir birleşme sonucu temiz bir alanda meydana gelebilir.

6. Daha büyük adalar kaplanmamış alt tabakaların delikleriyle ve kanalların ayrılmasıyla birlikte büyür. Bu evredeki filmlerin yapısı tümüyle sürekli film deliklerinin ve kanalların doldurulması şartıyla sürekli olmayan ada tiplerinden gözenekli ağ tiplerine kadar değişir. Büyütme işlemi çekirdeğin bir istatistiksel üretimine dayandırılarak yüzey difüzyonunun üç boyutta taneciklerin büyütülmesinin kontrol edilmesi, bir ağ yapısının oluşturulması ve sürekli bir film vermesi için bunun en sonunda doldurulması olarak özetlenebilir [27,48].

Film oluşumunda çoğu gözlemler Şekil 3.1.2.1'de görüldüğü gibi üç temel büyüme biçimini gösterir. Bu büyüme biçimleri, Adacık tipi (İsland or Wolmer-Weber), Tabaka tipi (Layer or Frank Wander Merwe) ve Karışık tip (Stranski Krastanov) şeklindedir.



Şekil 3.1.2.1 İnce film büyütme temel modları [48].

3.1.3 Çekirdeklenme mekanizması

Çekirdeklenme küçük bölgelerde faz geçişinin başlangıcıdır. Faz geçişi, kabarcık ya da sıvıdan kristale biçimlenme olabilir. Doymuş buharda sıvı kabarcıkların oluşması ya da doymuş sıvıda gaz kabarcıklarının oluşması çekirdeklenme ile tanımlanır. Katı

materyalde kristalin, amorfun ve boşluğun dahi çekirdeklenmesi yarıiletken endüstrideki örnekleri için önemlidir.

Çekirdeklenme olayında genellikle, sıvı ya da buharlı yüzeylerde çekirdeklenme alanları meydana gelir. Asılı parçacıklar veya minik kabarcıklar çekirdeklenme alanlarında ihtiyacı karşılar. Öncelikli çekirdek yerleri olmadan çekirdeklenme homojen çekirdeklenmedir. Homojen çekirdeklenme, kendiliğinden ve rastgele meydana gelir. Fakat homojen çekirdeklenme fazla ısıtma ya da fazla soğutma gerektirir [49]. Homojen çekirdeklenmenin aksine heterojen çekirdeklenme de çekirdek oluşumu, konsantrasyon değişimlerinden daha çok safsızlık tanecikleriyle gerçekleşir. Safsızlık taneciklerin doğrudan yüzeye teması ile çekirdek oluşumu gerçekleşir. Homojen çekirdeklenmede atom veya moleküller, çözültide birleşip taban üzerinde birikerek ince film tabakasını oluştururken, heterojen çekirdeklenmede ise atom veya moleküller doğrudan taban üzerinde birleşerek ince film tabakasını oluşturur [50].

3.1.4 Çözelti kimyası

Kimyasal Banyo Depolama yönteminde su, çözücü olarak genellikle kullanılır. CBD yöntemi metal oksitler ile sülfidlerin bir çok çeşidini hazırlamada fayda sağlar. Kimyasal banyo depolama yöntemi kendine has, metal tuzu reaksiyonu ile kalkonit iyonları veren uygun yöndeki çözeltilerinde ayrışmayı gerektirir.

CBD yöntemi ile numune üretirken sulu çözeltiler içerisinde metal ve ametal iyonlarının oluşturulması gerekir. Çözelti içinde kimyasal etkileşmeden dolayı serbest iyonları bulundurmamak zor olacağından bazik çözeltilerde metal iyonları hidroksit iyonları ile bağlanmaktadır. Bu metal hidroksit yapıları belirli sıcaklık ve pH değerlerinde yerini metal-ametal değerlerine bırakmaktadır [45, 51,52].

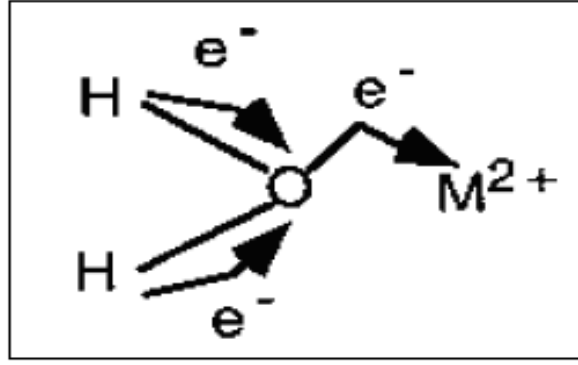
3.1.5 Metal iyon hidrolizi

Çoğu katyonlar sulu çözeltilerinde daha az ya da daha çok hidrattır.



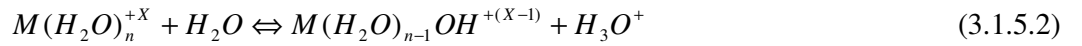
Su, pozitif katyonlar ile çekici ve polarizedir. Su yakınında ve katyon üzerindeki, pozitif yükün çoğu katyonunu andırabilir, çoğu böyle polarizasyon ve çekici olabilir. Böylece küçük ya da büyük yüklü katyonlar (yüksek valans), tek değerli büyüklükten daha kuvvetli çözücü olabileceklerdir.

Pozitif katyonlar, suyun oksijen moleküllerinden elektron çeker. Bu davranışta Şekil 3.1.5.1'de olduğu gibi oksijene O-H zincirlerinden elektron yoğunluğu aktarmasıyla sonuçlanabilir.



Şekil 3.1.5.1 Sudan pozitif katyona elektron geçişi [45].

Bu O-H zincirini zayıflatacaktır ve belki metal hidroksit ile hidrojen iyonu sonucunda onu bile kırabilecektir. İkincisi de su etrafındaki molekül hidrat olabilecektir.



H_3O^+ (bir hidrojen iyonu hidratı) asidiktir. Bundan dolayı 3.1.5.2 eşitliğine göre çözüldüdeki asiditeyi meydana getirir. Çoğu katyon sudan elektron yoğunluğu çeker. Bu nedenle çoğu asidik katyondur. Çözücüye rağmen büyük yüklü küçük katyonlar, küçük yüklü büyük katyonlardan daha asidiktir [45].

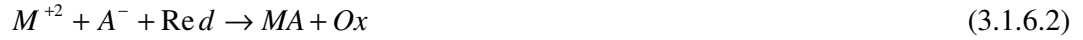
3.1.6 Kimyasal çözelti depolamalarda basit reaksiyon tipleri

Kimyasal Banyo Depolama (CBD) yöntemi, kimyasal dönüşümün öncüsü ve belirtilen varoluş boyunca kimyasal değişime dayanır. Bu var oluş bir elektron, bir kimyasal element veya kimyasal bir grup olabilir. Biz CBD yöntemini farklı sınıflara ayırabilir ve basit genel reaksiyonlarla örneklendirebiliriz.

A-Elektron değişim reaksiyonu, Redoks CBD



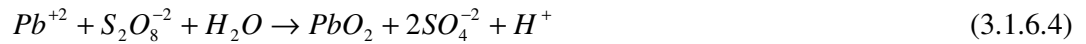
Bu reaksiyon tipi metallerin (M= Ni, Ag, Cu) elektroliz depolanmasının temelidir. Red:Hipofosforoz iyon örneğidir. Bu reaksiyon tipi gümüş için, 1835'te keşfedilmiştir.



Eğer MA çözünmez ise, Cu^{+2} ve $S_2O_3^{-2}$ 'den Cu_2O film biçiminde olduğu gibi metalik olmayan bileşenler için 3.1.6.1'den 3.1.6.2'ye genişler [45].



Eğer MA_3 çözünmez ise,

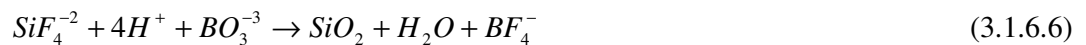


olduğu gibi yükseltgen redoks reaksiyonları 3.1.6.2'den 3.1.6.3'e genişler [45].

B-Ligand CBD

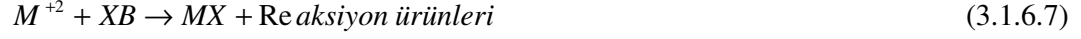


Örneğin, M=Si, Zn ve L= F olsun.

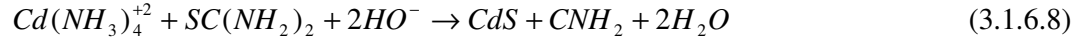


Bu reaksiyon tipi 1988'de yayınlanmıştır ve oksitler için sıvı faz biçimi olarak adlandırılır.

C- Kompleks Reaksiyon CBD



X=S, Se, O ve XB= tiyöüre, tiosülfat, selenoüre, üre



Bu reaksiyon tipi 1884'te PbS için yayınlanmıştır. Bu reaksiyon Kimyasal Banyo Depolama reaksiyonu olarak adlandırılır [45].

3.1.7 Kısaca kimyasal banyo depolama yöntemi

Kimyasal Banyo Depolama tekniği diğer film hazırlama teknikleri ile kıyaslandığında, karmaşık aletlerin kullanılmaması, basit, kolay ve taşınabilir olması, düşük taban sıcaklıklarına sahip olması, çok az madde israfı olması, büyük yüzey alanlarının ve karmaşık şekle sahip maddelerin kaplanması, pratik olması ve her şeyden önemlisi de ucuz bir maliyete sahip olması avantajlarıdır. Buna karşılık kimyasal banyo depolama yönteminde reaksiyon kinetiklerinin izahı çok karmaşık ve çok zordur. Bu yüzden film üretimi sırasında zehirleyici ve patlayıcı gazlar oluşabilir. Ayrıca Kimyasal Banyo Depolama yönteminin başlıca sorunu, üretilen atıklarda ve aygıttaki oluşan kusurlardan parçacıklar oluşumudur.

Yüksek kalitede ince film elde etmek için, başlangıç çözelti konsantrasyonu, pH değeri, reaksiyon süresi vb. gibi önemli parametrelere dikkat etmek gerekir. Bu yöntemde çözeltinin pH'ı önemli rol oynar ve film oluşumu sırasında çözeltinin pH'ı ve sıcaklığı aynı tutulmak zorundadır. Ayrıca bazı filmler için çözeltinin karıştırma hızı da film oluşumunu etkilemektedir. Bu yöntem özellikle bazı sülfütlü ve selenitli filmlerin üretilmesinde başarı ile kullanılmıştır.

Kimyasal Banyo Depolama tekniği basit bir teknik olup, ince film büyütmenin her aşamasında özen gösterilmeli ve ince film büyütme yi etkileyecek tüm faktörlere dikkat edilmelidir [5,27,53].

3.2 Modifiye Kimyasal Banyo Depolama Yöntemi

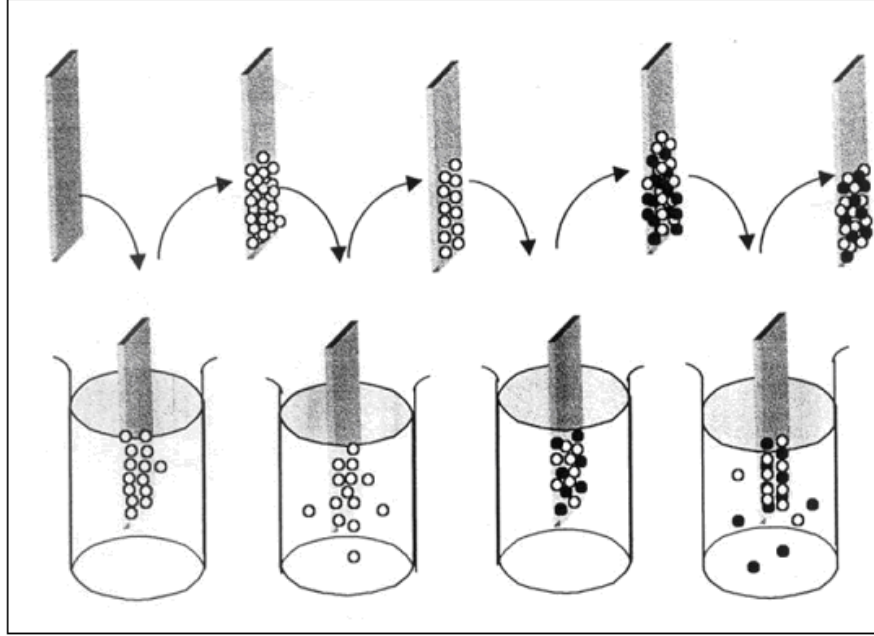
Modifiye Kimyasal Banyo Depolama yöntemi (Modified Chemical Bath Deposition, M-CBD), alt taban yüzeyleri üzerinde ardışık reaksiyonlara dayanır. Her bir reaksiyon, çözeltildeki katı faz ve çözülmüş iyonlar arasındaki heterojen reaksiyona olanak sağlarken, bunu durulama işlemi takip eder. Bu nedenle bir ince film, tabakalar halinde büyütülebilir ve film kalınlığı, depolama reaksiyonundaki döngü sayısı ile belirlenebilir.

M-CBD metodu, iki farklı katyonik ve anyonik iyon çözeltileri içine, bir alt taban daldırılmasına dayanır. Her daldırmadan önce yüksek saflıktaki sudan geçirilerek sınırlandırılmış türler, mecburi olarak uzaklaştırılır. Modifiye Kimyasal Banyo Depolama yöntemiyle bir alt taban üzerinde ince film büyütme için aşağıdaki adımlar yapılır.

1. Alt taban, katyonik iyon çözeltilisine daldırılır. Çözelti içindeki katyon iyonları, alt taban yüzeyinden soğurulur.
2. Alt taban, iki kez distile edilmiş suya daldırılır. Bu esnada fazla katyonlar diğ er iyonlarla birlikte uzaklaştırılır.
3. Alt taban, anyon iyon çözeltilisine daldırılır. Anyon iyonları önceki soğurulmuş katyon iyonları ile reaksiyona girer ve yapı katı bileşiğ e tutunur.
4. Alt taban, sonuçta yüksek saflıktaki suda tekrar yıkanır ve fazla iyonlar uzaklaştırılır.

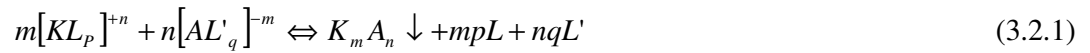
Bu adımlar tekrarlanarak ince filmler kontrollü bir şekilde büyütülebilir [54].

M-CBD metodu ile ince film büyütülürken, Şekil 3.2.1’de görüldüğü gibi 4 tane beher kullanılır. Birinci beherde katyonik iyon çözeltisi, ikinci ve dördüncü beherlerde iki kez distile edilmiş su, üçüncü beherde ise anyonik iyon çözeltisi bulunur. Alt tabanlar temizlendikten sonra, dik bir şekilde her behere belli bir süre daldırılır. Bu işlem belli bir döngü sayısında yapılır.

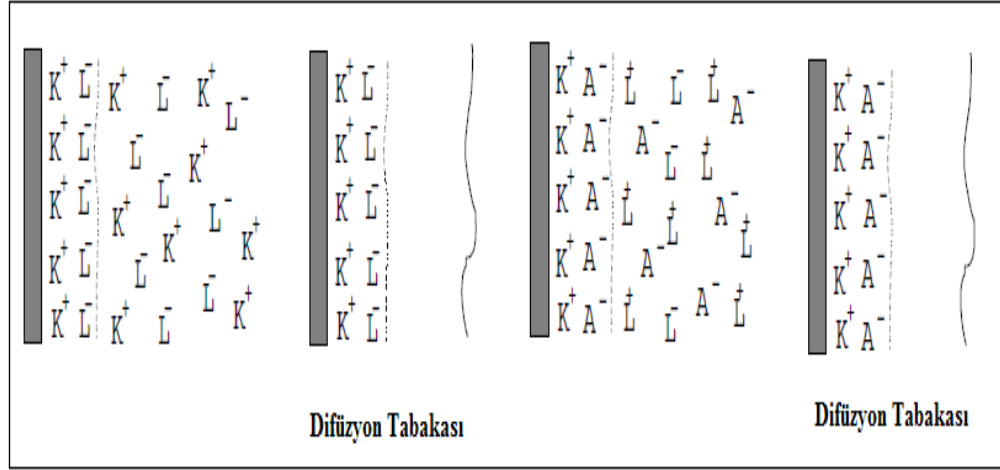


Şekil 3.2.1 M-CBD deney düzeneği [55].

SILAR (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction) olarak da bilinen M-CBD metodu ile bir alt taban üzerinde $K_m A_n$ bileşiği oluşumu için, $[KL_p]^{+n}$ katyonu ve $[AL'_q]^{-m}$ anyonu tepkimeye girer.



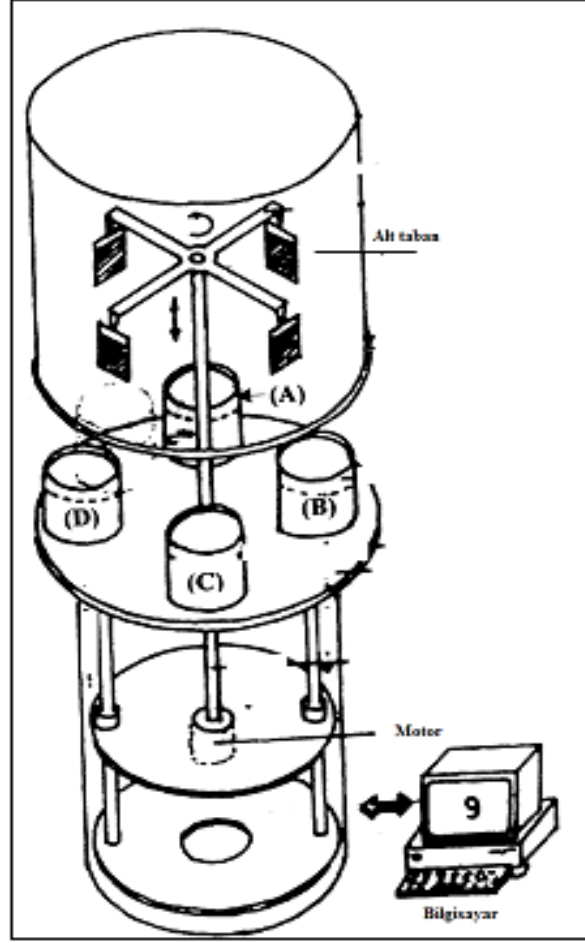
M-CBD metodu aşağıdaki Şekil 3.2.2’de görüldüğü gibi dört adımdan oluşur. Bu adımlar, soğurma (adsorption), durulama (rinsing), reaksiyon (reaction) ve tekrar durulama (rinsing) işlemlerinden oluşur [56].



Şekil 3.2.2 M-CBD metodunun büyütme aşamaları [56].

Soğurma (adsorption), taban malzemenin yüzeyi ile iyonlar arasında gerçekleşen bir ekzotermik yüzey işlemidir ve çözültideki iyonlarla taban malzemenin yüzeyi arasındaki çekici kuvvetlerden kaynaklanır. Bu kuvvetler bağlayıcı kuvvetler, Van der Waals kuvvetleri veya kimyasal çekim kuvvetleri olabilir. Taban malzeme yüzeyindeki atom veya moleküller, başka atom veya moleküller tarafından her yönden sarılmış durumda değildirler. Bu nedenden dolayı taban malzemenin parçacıklarına tutunan dengelenmemiş veya artık kuvvetler mevcuttur. Dolayısıyla atomlar taban malzeme yüzeyine tutunabilirler. Önceden taban malzeme yüzeyine yapışan madde (katyonlar) ile sonradan yapışan madde (anyonlar) arasında meydana gelecek reaksiyon, istenilen ince filmi oluşturur [48].

M-CBD metoduyla ince filmler elde edilirken eğer yüksek sayıda döngü yapılacaksa Şekil 3.2.3’de görüldüğü gibi bir sisteme ihtiyaç duyulur.



Şekil 3.2.3 M -CBD yönteminde çok döngülü bir büyüme için kullanılan sistem [56].

M-CBD metoduyla InSe ince filminin elde edilmesi için, İndiyum Sülfat ($In_2(SO_4)_3$) ve Sodyum Selenosülfat (Na_2SeSO_3) çözeltileri eşit hacimlerde, 1 ve 3 nolu beherlere konulur. İndiyum sülfat çözeltilisine belli bir miktar tartarik asit eklenerek pH' ı yaklaşık 3'e ayarlanır. 0,05 M hazırlanan Sodyum Selenosülfat çözeltilisinin pH' ı da yaklaşık 12 dir. 2 ve 4 nolu beherlere de iki kez distile edilmiş su konulur. Alt taban 1. beherde 30 saniye, 2. beherde 70 saniye, 3. beherde 10 saniye ve 4. beherde 70 saniye süreleriyle daldırılır. Bu işlem 80 kez tekrarlanarak cam alt taban üzerinde InSe ince filmi elde edilir. İnce filmin büyütülmesi sırasında, her devirde 6,3 nm kalınlığında numune depolanmıştır [54].

Bu zamana kadar M-CBD metoduyla, InSe, CuTe, CuSe gibi ikili yapıdaki bileşikler büyütüldüğü gibi, CuInSe (CISE) gibi üçlü yapıdaki bileşikler de büyütülmüştür. Bu bileşiklerin M-CBD metoduyla büyütülmesinde görülen en belirgin özellik Çizelge 3.2.1’de görüldüğü gibi daldırma süreleri ve devir sayılarıdır.

Çizelge 3.2.1 M-CBD metoduyla büyütülen farklı bileşiklerin devir sayıları.

Daldırma süreleri (sn)	1. Beher	2. Beher	3. Beher	4.Beher	Devir sayıları
InSe	30	70	10	70	80
CuTe	20	50	20	50	60
CuSe	30	50	20	50	65
CuInSe	30	70	10	70	80

M-CBD metoduyla oda sıcaklığında ve karmaşık deney setleri olmadan ince filmler büyütülmüştür [54,57,58,59].

3.2.1 Modifiye kimyasal banyo depolama yöntemine etki eden faktörler

3.2.1.1 Alt taban etkisi

Kimyasal depolama yönteminde kullanılan farklı yapıdaki alt tabanlar, bu yöntemin belirli avantajlarından birisidir. Prensipite çoğu temiz yüzey alt taban olarak kullanılabilir. Buna rağmen bağlılık derecesi bir metalden diğerine çokça değişebilir. Diğer depolama teknikleri ile genelde pürüzlü yüzeyler (küçük ölçekli pürüzler) yerine, pürüzsüz yüzeylerden daha bağlı filmler veren yöne eğilimli olurlar. Cam, kimyasal depolamada en çok kullanılan alt tabanlardan birisidir. Cam yüzeyi çözeltideki ortak özellikleri olan gruba doğru oldukça duyarlı olabilir.



Cam alt tabanlar, yüzeyde kolay hidroksit veya oksit çekirdeği veren hidroliz mekanizmasıyla, genelde $SnCl_2$ çözeltisi ile hassas hale getirilebilir. Oysa kimyasal depolamanın çoğu durumunda böyle duyarlılık kullanılmaz ve zorunlu olmaz. Bundan başka, hassas camlar üzerindeki film biçimi, paralel film depolama konsantrasyonunda, çözeltideki katı çökeltilerin yokluğunda meydana gelebilir. Bu katı çökeltiler hassas olmadığı zaman meydana gelir. Yüksek süper doymalar için bu öneriler (çözelti içinde dahi) işlenmemiş camlarda meydana gelen çekirdeklenme için gereklidir ve bu duyarlılıktan cam üzerinde mevcut olan çekirdeklenme yoktur.

Metaller genellikle diğerlerine göre iyi alt taban olurlar. Çünkü kalkonitler çoğu metallerde kuvvetli soğurma eğilimindedir. Soy metal olmayan oksit tabakaları (depolanan çözeltideki hidroksitleşme) ile kaplanır. Eğer depolanan çözeltideki metalin negatif potansiyeli yeterliyse, iç elektro kimyasal azalma belki meydana gelir.

Filmler tek tabaka üzerine depolanır. Tek tabaka molekülleri üzerindeki hidrofil (su seven) ve belirli uç gruplar, kimyasal (tiyol uç grubu en çok metal iyonlara bağlanacaktır) ya da elektrokimyasal etkileşmeler tarafından çözelti, ortak özellikleri olan gruba doğru bağlanabilir. Depolamadan dolayı su içeren çözeltilerden, hidrobik (su sevmez) uç gruplarında normalde meydana gelmeyecektir. Bağlanmadan ayrı olarak kimyasal depolama, filmin kristalografik özellikleri, alt taban yapısına bazen bağlıdır [60].

3.2.1.2 Çözelti konsantrasyonu etkisi

En etkili parametrelerden birisi kullanılan çözeltilerin konsantrasyonudur. Kullanılan anyonik ve katyonik çözeltilerin uygun konsantrasyonda olması çok önemlidir. Eğer kullanılan çözeltilerin konsantrasyonu olması gereken değerinden düşük olursa bu durumda filmler istenilen kalitede büyümeyebilirler. Bu da kristal yapıda film değil amorf yapıda ince filmlerin elde edilmesi demektir. Çözeltilerin konsantrasyonu arttıkça iyonlarında konsantrasyonu artmaktadır.

Böylece film büyümesi daha hızlı gerçekleşmektedir. Bu durumda daha kararlı bir yapı oluşacağından dolayı, yapı içerisine dışarıdan girmek isteyen yabancı atomların bu kararlı yapıya girmeleri pek mümkün olamamaktadır. Çözelti konsantrasyonu arttıkça tanecikler arasındaki boşluklar daha da azalır böylece özdirencin daha da azaldığı kaliteli ince filmler elde edilebilir. Çözelti konsantrasyonunun aşırı olması durumunda ise filmler aşırı büyümekte ve yine kristal yapıda filmler yerine amorf yapıda filmler elde edilmektedir. Filmler taban malzeme üzerine aşırı birikmekte ve taban malzeme yüzeyinde tortu oluşturmaktadırlar [48].

3.2.1.3 Taban sıcaklığı etkisi

Uygun taban sıcaklığının seçimi son derece önemlidir. Çözeltilere uygun bir taban sıcaklığı uygulanması sonucunda iyonlara belli bir kinetik enerji kazandırılmaktadır. Bu sayede iyonların difüzyon hızları arttığı için taban malzeme yüzeyine tutunmaları daha kolay olmaktadır.

Taban sıcaklığının fazla olması durumunda, iyonların aşırı difüzyonuyla taban yüzeyinde bir anda birikme olacağından dolayı film büyümeyecek, yüzeyde tortu şeklinde birikecektir. Kimyasal banyo depolama yönteminin çok önemli bir özelliği de düşük sıcaklıklarda ince filmlerin depolanmasıdır. Film oluşum sıcaklığını değiştirerek filmlerin özellikleri (optiksel ve elektriksel) ve yapısı hakkında değişiklikler yapmak mümkündür [4,48, 53].

3.2.1.4 pH etkisi

pH bir çözeltinin asitlik veya bazlık derecesini tarif eden bir ölçü birimidir.

$pH = -\log [H^+]$ olup çözelti içerisindeki hidrojen iyonunun eksi logaritması olarak verilir. Eğer H^+ konsantrasyonu OH^- konsantrasyonundan fazla ise çözelti asidik yani pH değeri 7'den düşüktür. Eğer OH^- derişimi H^+ konsantrasyonundan fazla ise çözeltilimiz bazik yani pH değeri 7'den büyüktür. Eğer OH^- ve H^+ iyonlarından eşit miktarlarda ise, madde 7 pH değerine sahip olmak üzere nötrdür. pH logaritmik bir

fonksiyon olması açısından pH değerindeki bir birimlik değişim, hidrojen iyon derişimindeki on katlık değişime karşılık gelir.

Çözeltinin pH değerinin ince film oluşumu üzerindeki etkisi filmin büyüme (artma) oranının pH değerine bağlı olduğu yönündedir. Çözeltiler hazırlanırken pH'ları en uygun seviyesine ayarlanmalıdır, bu amaçla kullanılacak tampon çözeltiler pH'nın sabit kalmasını sağlayacaktır. Asidik çözeltileri ayarlamak için asetik asit-sodyum asetat tampon çözeltisi, bazik çözeltileri ayarlamak içinde sodyum asetat, potasyum hidroksit çözeltileri kullanılabilir.

Çözeltilerin pH'ı ayarlanırken eklenen çözeltilerin özgün çözeltinin konsantrasyonunu değiştirmemesine dikkat edilmelidir. Kimi metallerin hidroksil iyonuna karşı ilgisi olup, pH arttıkça yani çözelti bazik özellik kazandıkça ilgisi olan metallerin hidroksil iyonuna karşı olan ilgileri artacak ve hidroksil iyonu ile birleşip çökebilecektir. Bu metallerin hidroksil iyonuna karşı olan ilgilerinin artması bu iyonların taban malzemeye olan ilgilerinin azalması ve dolayısıyla taban malzeme üzerine tutunmalarına neden olacaktır. Bu durum da filmlerin büyümemesi anlamına gelir.

Anyonik çözeltide ise örneğin Na_2S çözeltisinde bazik pH önemlidir, çünkü pH azaldıkça yani çözelti asidik özellik kazandıkça, Na_2S çözeltisinde bulunan Sülfür iyonlarının H_2S şeklinde çözeltiden uzaklaşma ihtimali çok yüksektir. Bu durumda filmlerde sülfür eksikliğinden kaynaklanan kusurların olması mümkündür [4,53].

3.2.2 Tavlama işlemi

Kimyasal depolama yöntemi ile büyütülen ince filmlerde, belli sıcaklıklarda tavlama işleminin yapılması ile küçük parçacıklar birleşerek ortalama bir parçacık boyutu meydana getirmekte ve yapı daha homojen olmaktadır [50].

3.2.3 Elektrokromizm

Kimyasal reaksiyonlar gibi elektrokimyasal reaksiyonlar da renk değiştirmeye sık sık eşlik eder. Genellikle elektrokromizm, bir elektrokimyasal reaksiyonda ışığın soğurulmasındaki değişikliği tanımlamak için kullanılır.

Metal oksitler, organik polimerler, inorganik kompleks bileşiklerin bazı geçişlerinde ve ince filmlerde renk değişimi gözlenir. Renk değişimi, bu materyallerin elektriksel yüklerinin reaksiyonun iki tarafında artması ya da azalmasıyla elektriksel yüklerinin sayısı (elektron sayısı) değişir. Bunun sonucunda materyallerin elektromanyetik radyasyonu soğurması ve yansıtmasıyla renk değişir. Örneğin WO_3 tungsten bronz olarak adlandırılan son derece renkli bileşiklerin yapısı için her biri kimyasal ya da elektrokimyasal olarak indirgenir.



X=0,1 gri ; 0,2-0,4 mavi ; 0,6 mor; 0,7 tuğla kırmızısı

Kimyasal depolama yöntemlerinde elektrokromizm olayı çözeltileri hazırlarken gözlemlenebilir [61,62].

3.2.4 Taban malzemesinin temizlenmesi

İnce film çalışmalarında cam alt tabanların temiz olması çok önemlidir. Çalışmamızda 76mm×26mm×2mm boyutlarında cam alt tabanlar kullanıldı. Cam alt tabanlar öncelikle saf sudan geçirildi, ardından çok seyreltilmiş asitten geçirildi, tekrar saf sudan geçirilerek kurutuldu [63].

4. GALYUM SELEN (GaSe)

Tekli kristal GaSe, atom dizilişine göre altıgen (hegzagonal) yapıdadır. Tabakalı yarıiletken GaSe, 2.03 eV optik bant aralığına sahiptir. Yörüngeleri tam olarak dolan tabakalı yarıiletken GaSe oda sıcaklığında oksitlenmemektedir. Atmosfer şartlarında 450 °C'de tavlama işleminde oksitlenme meydana gelmektedir.

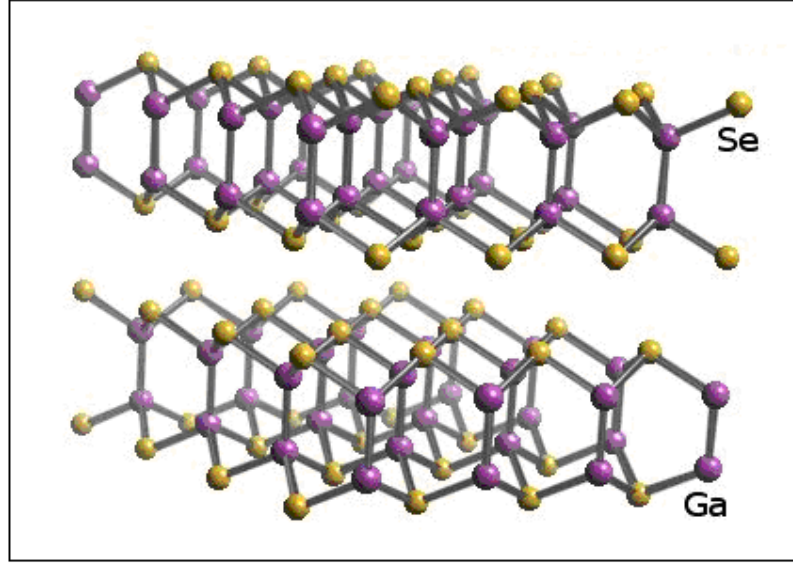
Tabakalı yarıiletkenlerden olan GaSe yapılar, doğal p-tipi oluşumundan dolayı p-n eklemlerinin elde edilmesinde taban olarak kullanılmaya uygun bir yapılardır. Bu yüzden görünür bölgede optoelektronik devre elemanlarının yapımında kullanılmaktadır. Ayrıca doğrusal olmayan optik özellik gösteren bu numuneler, kızılötesi (IR, Infrared) uygulamalarda kullanılmaktadır [51].

İki Ga ve iki Se içeren GaSe'in bir tabakası, Se-Ga-Ga-Se dizisinde olup, Se-Ga, Ga-Ga ve Se-Se zincirleri arasında kovalent bağ vardır. Tabakalar ise Van der Waals kuvvetlerinden dolayı birbirine zayıfça bağlıdır [64].

Galyum selen bileşiğinin erime sıcaklığı 960 °C ve yoğunluğu 5030 kg.m⁻³ olup galyum selen bileşiğini oluşturan galyum ve selen elementlerinin yüzdeleri Çizelge 4.1'de ve GaSe'nin yapısı Şekil 4.1'de verilmiştir [65].

Çizelge 4.1 Galyum selen bileşiğinin element yüzdeleri [65].

Element	Birleşme oranları (%)
Galyum	46.89
Selen	53.11



Şekil 4.1 Galyum selenin yapısı [65].

GaSe kristalleri, SnO_2 , ITO, In_2O_3 tabakaları ya da InSe, CdTe, GaAs, Si vb. soğurucu tabakalar ile birlikte cam materyaller ile heteroeklemlerin alt taban malzemesi olarak çeşitli cihaz uygulamalarında kullanılır [66].

AIII-BVI tabakalı yarıiletkenler, son yıllarda katıhal fiziği araştırmalarında umut verici olarak dikkat çekmekte ve uygulama alanı bakımından ilgi kazanmaktadır [67].

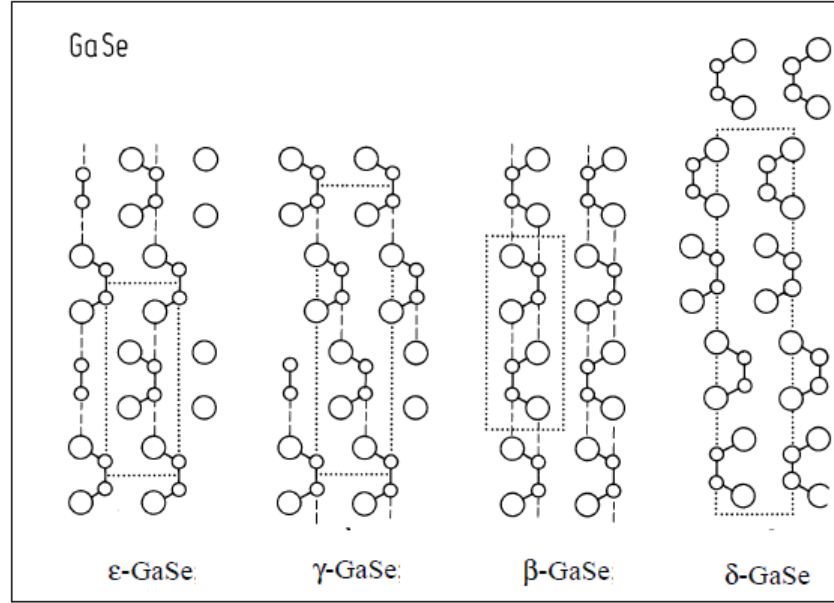
Galyum mono selen (GaSe), III-VI tabakalı yarıiletkenler ailesine aittir. Tabakalı yarıiletken kristallerinin karakteristik özellikleri:

a) Tabakaların içinde hemen hemen tüm kimyasal bağlardan dolayı, yüzeyde bağları sarkıtmanın düşük yoğunluğu,

b) Araya ekleme,

c) Tabakalar arasındaki zayıf Van der Waals kuvvetlerinden mekaniksel zayıflık olarak özetlenebilir [68].

GaSe yarıiletkenin farklı politipleri (hegzogonal hücrelerinde (110) doğrultusundaki), Şekil 4.2’de verilmiştir [69].



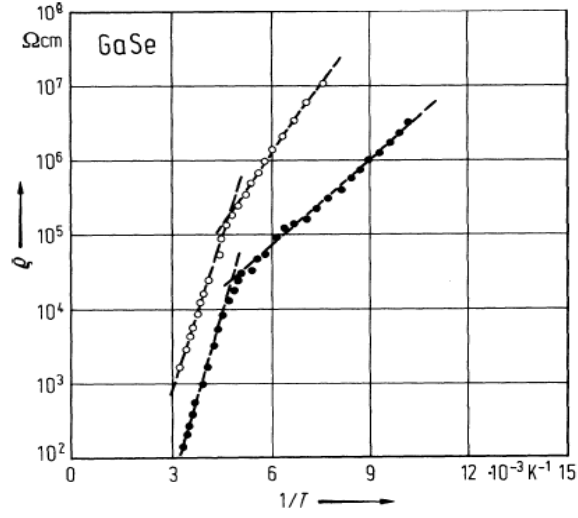
Şekil 4.2 GaSe'nin politipleri [69].

GaSe politiplerinin örgü parametreleri Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2 GaSe politiplerinin örgü parametreleri [69].

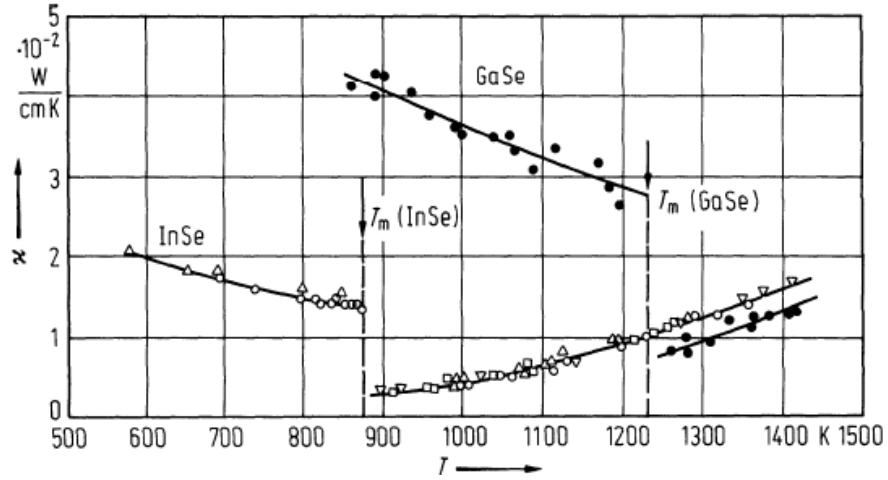
a	3,755 Å	T=300 K	β -GaSe
c	15,94 Å		
a	3,755 Å	T=300 K	ε -GaSe
c	15,95 Å		
a	3,755 Å	T=300 K	γ -GaSe
c	23,92 Å		
a	3,755 Å	T=300 K	δ -GaSe
c	31,99 Å		

GaSe kristalinde özdirencin sıcaklıkla değişimi Şekil 4.3’te verilmiştir. $\rho_{//}$ özdirenci (açık halkalar), c-eksenine paraleldir. ρ_{\perp} özdirenci (koyu halkalar), tabakalara paraleldir [69].



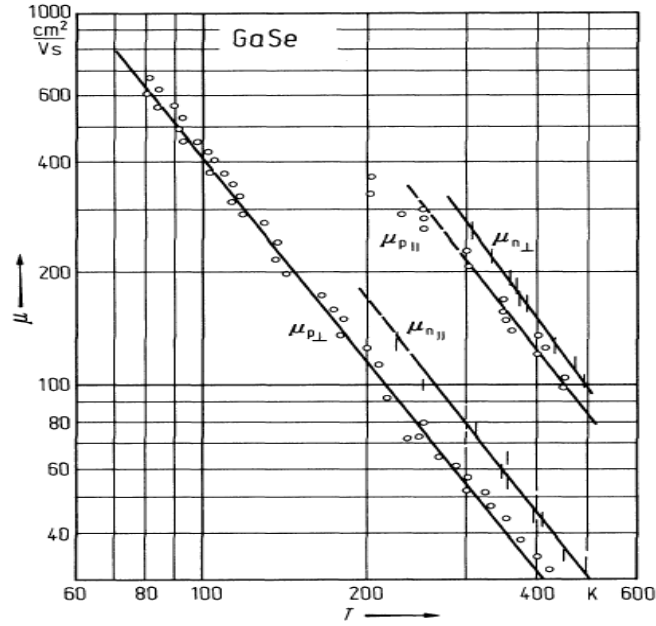
Şekil 4.3 GaSe'nin öz direncinin sıcaklıkla değişimi [69].

GaSe ve InSe tabakalı yarıiletkenlerinde iletkenliğin sıcaklıkla değişimi Şekil 4.4'te verilmiştir. Koyu halkalar GaSe'ni göstermektedir [69].



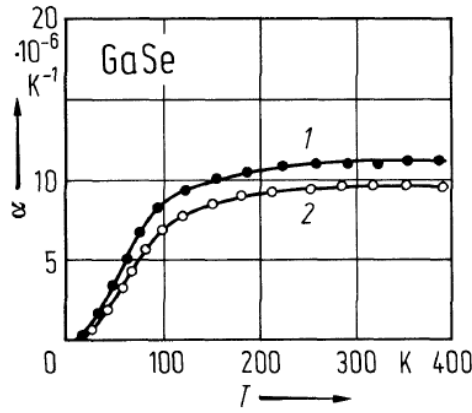
Şekil 4.4 GaSe ve InSe yarıiletkenlerinde termal iletkenliğin sıcaklık ile değişimi [69].

GaSe'nin mobilitesinin sıcaklık ile değişimi Şekil 4.5'te gösterildiği gibidir. Elektronların ve boşlukların Hall mobilitesi μ_{pH} , μ_{nH} tabakalara paraleldir.



Şekil 4.5 GaSe tabakalı yarıiletkende mobilitenin sıcaklık ile değişimi [69].

GaSe tabakalı yarıiletkende termal genişlemenin sıcaklıkla değişimi Şekil 4.6’da verilmiştir. 1 c-eksenine paralel ($\alpha_{||}$ c), 2 ise tabakalara paralel (α_{\perp}) ölçüm sonuçlarını göstermektedir.



Şekil 4.6 GaSe yarıiletkeninde termal genişlemenin sıcaklık ile değişimi [69].

4.1 GaSe İnce Filminin Elektrokimyasal Metotla Büyütülmesi

GaSe ince filmlerinin, literatürdeki araştırma örnekleri, hemen hemen fiziksel metotlarla hazırlanmıştır. Fiziksel metotlar, kimyasal metotlarla karşılaştırıldığında

oldukça pahalıdır. Bununla birlikte, endüstriyel aygıtlar, en yüksek performanslı bileşikler üretmek için, düşük maliyetle elde edilen yöntemlere ihtiyaç duymaktadır.

Elektrodepolamanın en önemli avantajları, düşük sıcaklık süreçleri, düşük fiyatlı araç-gereç, malzemedeki önemsiz atık, yapıda ve morfolojideki kontrol yeteneği, kompleks yüzeylerde film depolama yeteneği ve geniş alanda polikristal filmlerin üretimini içerir. Çözelti içinde sırasıyla galyum ve selen kaynakları, hidrojen galyum (III) nitrat $Ga(NO_3)_3$ ve selenious asit (H_2SeO_3) kullanılır.

GaSe ince filmini depolamak için, 10 mM $Ga(NO_3)_3$ ve 10 mM H_2SeO_3 sıvı çözeltileri kullanılmıştır. Bu çözeltiler 1:1 oranında karıştırılır. Çözelti pH'ı yaklaşık 2'dir. Elektrokimyasal depolamada, 3 elektrot kullanılmıştır. Bunlar:

1. Standart gümüş / gümüş klorit elektrot ($Ag/AgCl$)
2. 1,5cm×1,5cm boyutlu platinyum tabaka (Pt)
3. Kalay katkılı indiyum oksit kaplanmış cam, 1cm×3cm

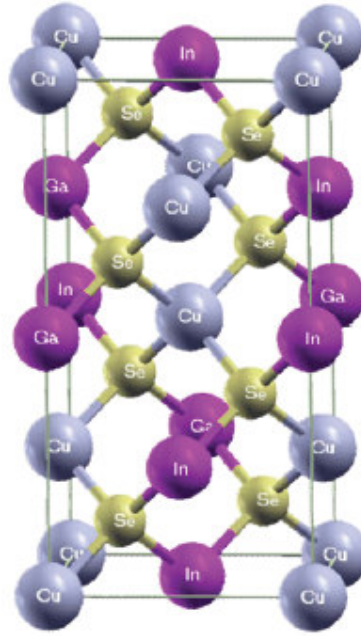
Elektroliz olayına dayanan bu yöntem ile Gujar, Shinde gibi bilim adamları, GaSe'ni ITO alt taban üzerine depolamıştır [70].

4.2 GaSe İnce Filminin Kimyasal Metotla Büyütülmesi

GaSe'ni nano parçacıklar halinde Haohua Tu, Karoly Mogyrosi gibi bilim adamları kimyasal yöntem kullanarak büyütmüşler. GaSe'ni büyütme için; 1,58 gr Se (% 99,999), 17,5mL distile triosilfosfin (trioctylphosphine, TOP) ve 15 gr triosilfosfin oksit (trioctylphosphine oksit, TOPO) içinde eritilir. Karışım $280\text{ }^{\circ}C$ 'ye kadar ısıtılır. 0,4 mL trimetilgalyum $Ga(CH_3)_3$, 2,4 gr TOP içerisinde eritilip hazırlanan ilk karışıma eklenir. GaSe nano parçacıklarının büyümesi, 18 dakikada $268\text{ }^{\circ}C$ 'de olmuştur [71].

4.3 CIGS İnce Filmleri ve CBD Yöntemi ile Büyütülmesi

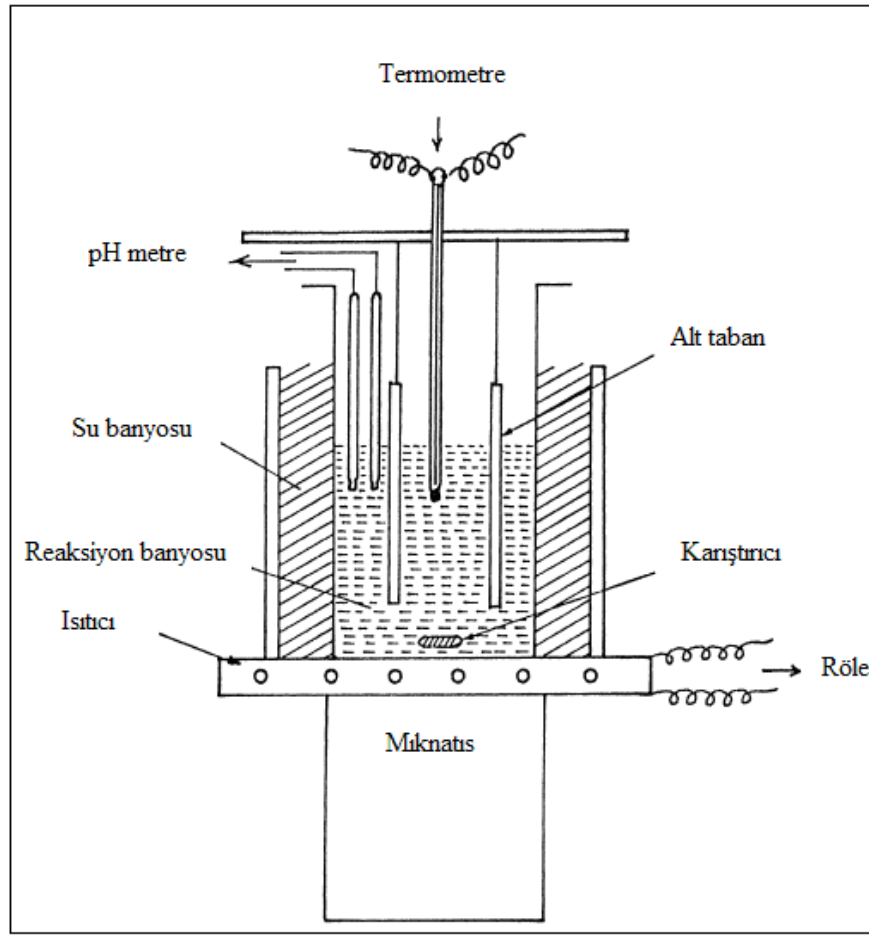
Temel materyal olarak bileşik yarıiletken, bakır- indiyum- galyum- diselenide (CIGS) ince filmi, güneş pillerinde ihtiyacı karşılar. CIGS yüksek soğurma ile direkt geçişli bir yarıiletkenlerdir. Böylece CIGS güneş pilleri, ucuz alt tabanlar üzerine, geniş alandaki ince film tekniği ile üretilebilir. Bant yapısı kompleks heteroeklem sistemidir. Böylece güneş pilleri, açık hava testlerinde yüksek verimlilik ve oldukça iyi kararlılık gösterir. CIS/ CIGS kristal yapısı Şekil 4.3.1’de görüldüğü gibi çinko blend yapısında tetragonaldır [72].



Şekil 4.3.1 CIGS ince filminin kristal yapısı [72].

CuInGaSe_2 ince film güneş hücrelerinin verimliliği, ZnS(O, OH) ile % 18,6 ve CdS ile % 19,3’e erişmiştir. Verimliliği belirleyen mekanizmaların araştırılmasında hücre özelliklerini geliştirmek için bir sürü teknik vardır. Başlıca etki eden mekanizmalardan biri, hücrelerin doyum etkisiyle akımın kısıtlanması, ikincisi de enerji bantlarındaki engellerdir [73].

Cu-In-Ga-Se ince filmini Kimyasal Banyo Depolama yöntemiyle elde etmek için cam/Mo alt taban kaba Şekil 4.3.2'deki gibi yerleştirilir. Büyütme yapılacak kabın içine 0,04 M Na_2SeSO_3 , $4,2 \cdot 10^{-3}$ M CuSO_4 , 0,17 M InCl_3 , $3,3 \cdot 10^{-3}$ M $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ ve 0,05 M hidrazin konulur. Çözelti pH'ı NH_4OH ile 9,9'a ayarlanır. Depolama sıcaklığı 85°C 'dir. Depolama işlemi 25°C - 100°C arasındaki sıcaklıklarda yapılabilir. Büyütmenin ilk 30 dakikasında ortalama $0,033 \frac{\mu\text{m}}{\text{dakika}}$ Cu-In-Ga-Se ince film depolanmıştır [74].



Şekil 4.3.2 Kimyasal Banyo Depolama yönteminde deney düzeneği [75].

5. MATERYAL METOT

5.1 Galyum Selenide İnce Filminin M-CBD Metoduyla Büyütülmesi

Galyum Selenide ince filmlerini M-CBD metoduyla büyütmek için sırasıyla, alt tabanların hazırlanması, anyonik çözelti ile katyonik çözeltinin hazırlanması ve deney düzeneğinin hazırlanması sonucunda büyütmeye işlemine başlanır.

5.1.1 Alt tabanların hazırlanması

GaSe ince filmini elde ederken, Bridgeman metoduyla büyütülmüş GaSe alt tabanlar ve cam alt tabanlar kullanıldı. Cam alt tabanlar (75mm×26mm×2mm) daha önce belirtildiği gibi çok iyi bir şekilde temizlenmelidir. Cam alt tabanlar, ilk önce kromik asitte kaynatılıp, sonra hidroklorik asitle, ardından sıcak deterjanlı suyla yıkandıktan sonra asetondan geçirilip iki kez distile edilmiş su ile iyi bir şekilde temizlendi. Böylece alt tabanlar büyütmeye işlemi için hazır hale getirildi.

5.1.2 Anyonik çözeltinin hazırlanması

GaSe ince filmini elde etmek için anyonik çözelti olarak sodyum selenosülfat (Na_2SeSO_3) çözeltisi gerekir. İlk olarak pH~9, 0,05 M'lık sodyum selenosülfat çözeltisini hazırlamak için, 0,632 gr sodyum sülfat (Na_2SO_3 , sodium sulfite, MERCK), 0,3948 gr % 99,999 Se (toz haline getirilmiş) 150 ml'lik balon jöjeye konulup karıştırılarak 100 ml su ile tamamlanır. Bu işlemde eşitlik 5.1.2.1'deki reaksiyon meydana gelir. ELECTROMAG M22 (Heater- stirrer) ısıtıcı yardımıyla biraz çözdükten sonra 90 °C' de 9 saat HOT AIR STERRİLİZER LABORATORY OVEN M-420P ELECTROMAG modelindeki fırında bekletilir. Kimyasalları tartma işlemi ELECTRONİC BALANCE type BX-320H SHIMATZU modelindeki hassas tartı cihazı ile yapıldı.



Dokuz saat sonra sodyum selenosülfat çözeltisi fırından çıkarılıp soğumaya bırakılır. Soğuma işlemi bittikten sonra çözelti, süzgeç kağıdıyla süzülür ve koyu şişelere konularak çok taze bir şekilde kullanılır. Koyu şişelere konulmasındaki amaç ışıklardan çözeltiyi koruyarak selen iyonlarının çökmesinin önlemesidir. Sodyum selenosülfat çözeltisini 3-4 gün içinde kullanmak gerekir [54,76,77].

5.1.3 Katyonik çözeltinin hazırlanması

GaSe ince filmini elde etmek için katyonik çözelti olarak galyum sülfat $Ga_2(SO_4)_3$ çözeltisi gerekir. 0,25 M'lık galyum sülfat çözeltisini hazırlamak için, 150 ml'lik balon jode, 3,486 gr % 99,999 galyum (toz haline getirilmiş), 4,16 ml sülfürik asitte (H_2SO_4 , sulfuric acid, FLUKA) çözülür. Bu işlemde aşağıdaki reaksiyon meydana gelir. Daha sonrada 100 ml su ile tamamlanır (eğer hazır galyum sülfat kimyasalı $Ga_2(SO_4)_3$ veya $Ga(NO_3)_3 \cdot H_2O$ kullanılacaksa, çözelti konsantrasyonunun 0,1M civarında olmasının uygun olacağı düşünülmektedir).



0,25M'lık galyum sülfat $Ga_2(SO_4)_3$ çözeltisinin pH~2'e ayarlamak için 1 M'lık tartarik asit kullanılır. Tartarik asit çözeltisi hazırlamak için, 2,6 gr tartarik asit (tartaric acid, MERCK) 25 ml'lik balon jodeye konulup 25 ml su ile tamamlanır ve manyetik ısıtıcı yardımı ile iyice çözülür [54, 76,78].

5.1.4 GaSe ince filminin büyütülmesi

Oda sıcaklığında GaSe ince filmini büyütme için, ilk önce 25 ml'lik 4 tane behere sırasıyla;

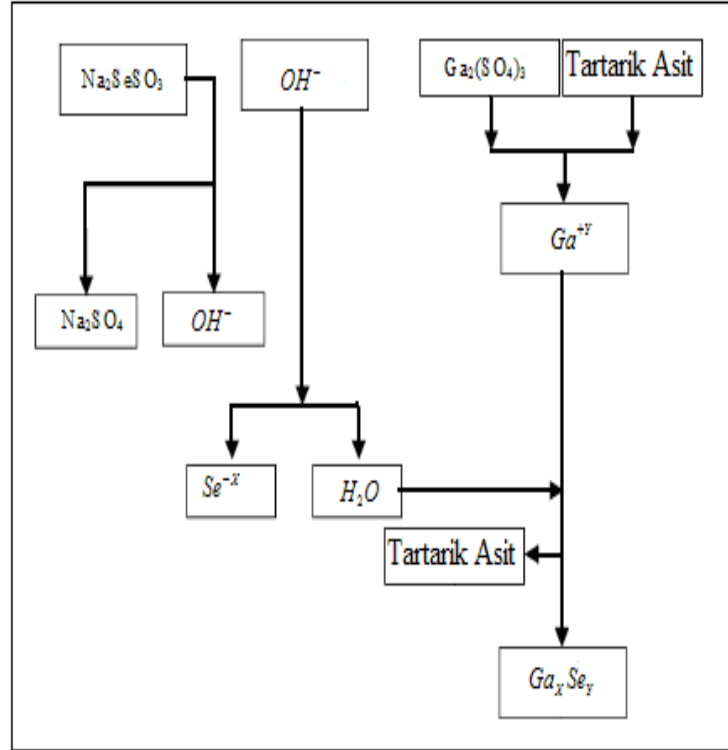
1. 10 ml, 0,25M'lık galyum sülfat $Ga_2(SO_4)_3$ çözeltisi konulur. pH~2'ye ayarlamak için 1 M, 1,5 ml tartarik asit çözeltisi eklenir.

2. 10 ml iki kez distile edilmiş su konulur.

3. 10 ml, 0,05 M sodyum selenosülfat (Na_2SeSO_3) çözeltisi konulur.

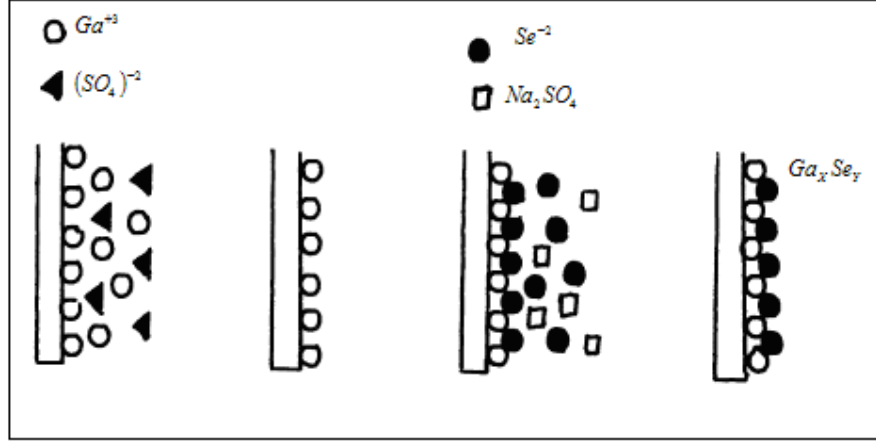
4. 10 ml iki kez distile edilmiş su konulur.

İyice temizlenmiş cam alt taban veya GaSe alt taban dik bir şekilde, 4 behere sırasıyla 30 saniye, 70 saniye, 10 saniye ve 70 saniye süresince daldırılır. Bu işlem 80 defa yapılarak alt taban üzerinde GaSe depolanması sağlanır. GaSe'nin oluşma mekanizması Şekil 5.1.4.1'de görüldüğü gibidir.



Şekil 5.1.4.1 Galyum selen filminin büyütülmesindeki kimyasal mekanizma [54].

Modifiye kimyasal banyo depolama yöntemiyle (M-CBD), yukarıdaki 4 işlemin sırasıyla yapılması sonucunda filmin depolanması şematik olarak Şekil 5.1.4.2’de gösterilmektedir [79].



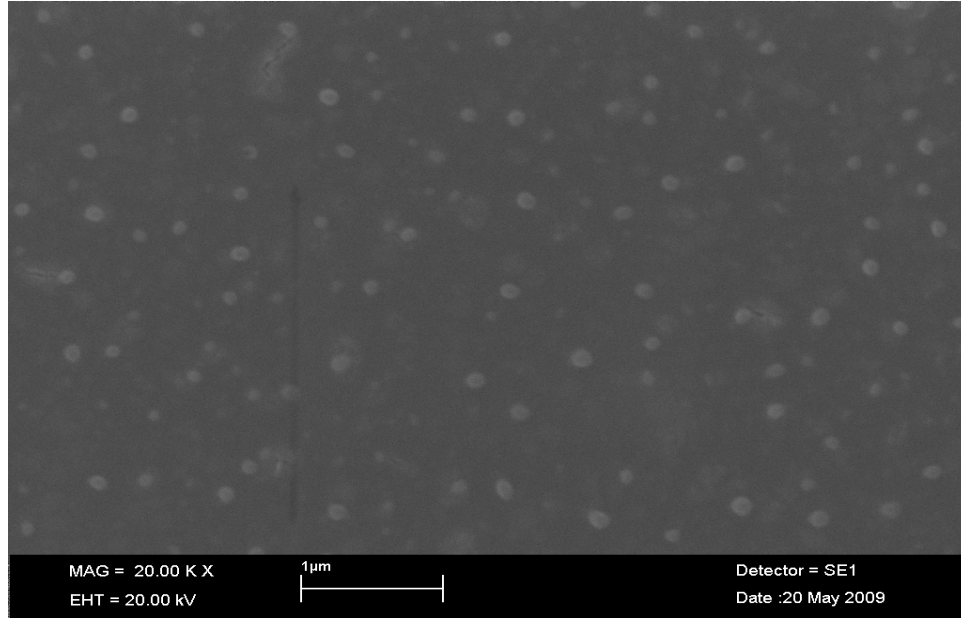
Şekil 5.1.4.2 GaSe ince filminin M-CBD yöntemiyle elde edilmesi [79].

6. BULGULAR

6.1 GaSe İnce Filminin Morfolojik Özellikleri

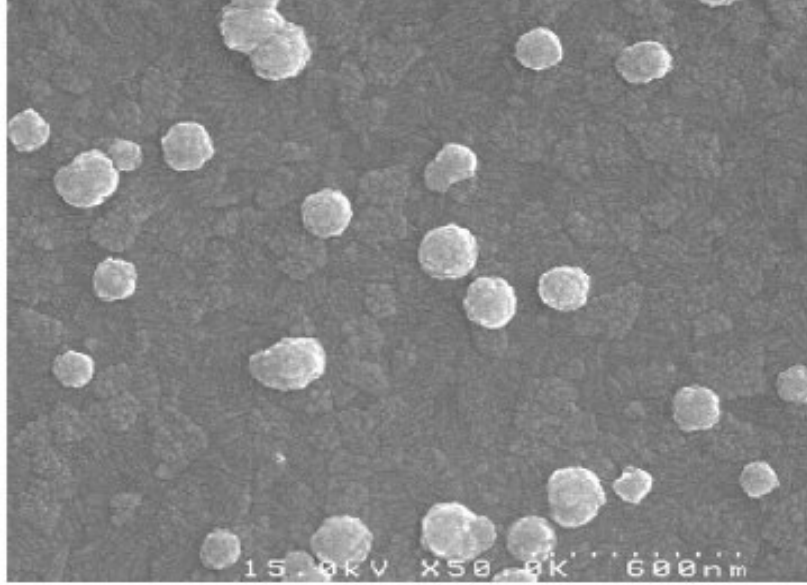
İnce filmlerin morfolojik özelliklerini belirlemek için kullanılan görüntü yöntemlerinden biri de taramalı elektron mikroskopudur. Taramalı elektron mikroskopunda (SEM) görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir. Modern sistemlerde bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne verilmektedir [80].

Modifiye Kimyasal Banyo Depolama yöntemiyle cam üzerinde büyütülen GaSe ince filminin görüntüleri, SEM - LEO 440 COMPUTER CONTROLLED DIGITAL sistemiyle alındı. GaSe ince filminin taramalı elektron mikroskobu ile çekilen görüntüleri, Şekil 6.1.1'de verilmiştir.



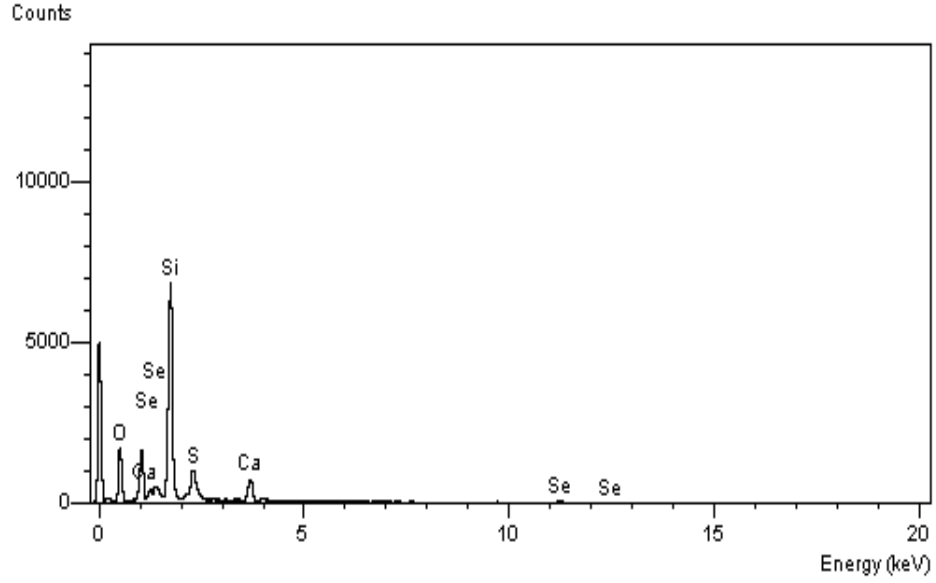
Şekil 6.1.1 Cam üzerinde M-CBD yöntemiyle büyütülen GaSe ince filminin SEM görüntüsü.

Gujar ve Shinde gibi bilim adamları tarafından elektrokimyasal yöntemle büyütülen GaSe ince filminin SEM görüntüsü Şekil 6.1.2’de verilmiştir [70].



Şekil 6.1.2 Elektrokimyasal yöntemle büyütülen GaSe ince filminin SEM görüntüsü [70].

Cam üzerinde büyütülen galyum selen ince filmlerinin Şekil 6.1.1’de verilen SEM görüntüsünde, adacıkların (taneciklerin) yüzeyde homojen dağılmadığı ve bu adacıkların GaSe nano parçacıklarından oluştuğu görülmektedir. Cam üzerinde büyütülen GaSe ince filminin EDX spektrumu Şekil 6.1.3’de görülmektedir. Çizelge 6.1.1’de görüldüğü gibi EDX analizi sonucu, Ga ve Se’nin element yüzdelere göre, GaSe ince filminin $Ga_{0,06}Se_{0,03}$ yapısında olduğu belirlenmiştir.



Şekil 6.1.3 Cam üzerinde büyütülen GaSe ince filminin EDX spektrumu.

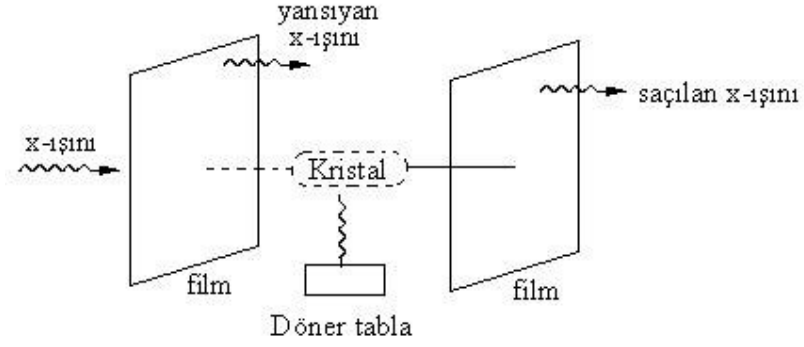
Çizelge 6.1.1 Ga ve Se'nin element yüzdeleri.

Element	Spect. Type	Inten. Corm.	Std. Corm.	Element %	Sigma %	Atomic %
O K	ED	0,820	0,77	47,52	0,43	63,37
Si K	ED	0,955	1,04	40,71	0,37	31,11
Ca K	ED	0,957	1,00	7,05	0,18	3,78
Ga L	ED	0,584	0,97	3,02	0,38	0,93
Se L	ED	0,629	0,99	1,70	0,25	0,46
Total	ED			100,00		100,00

6.2 GaSe İnce Filminin Kristal Yapı Özellikleri

İnce filmlerin yapısal özelliklerinin belirlenmesi için, X-ışını kırınım yöntemi (XRD) kullanılır. X-ışını kırınım yöntemleri, Laue yöntemi, toz kristal yöntemi ve döner kristal yöntemidir.

Laue Yöntemi: Genellikle kristallerin büyüme doğrultularını ve yüzlerini indisleme için kullanılır. Kristalin iç yapısı hakkında bilgi vermez. Şekil 6.2.1'de Laue yöntemi görülmektedir.



Şekil 6.2.1 Laue yöntemi [81].

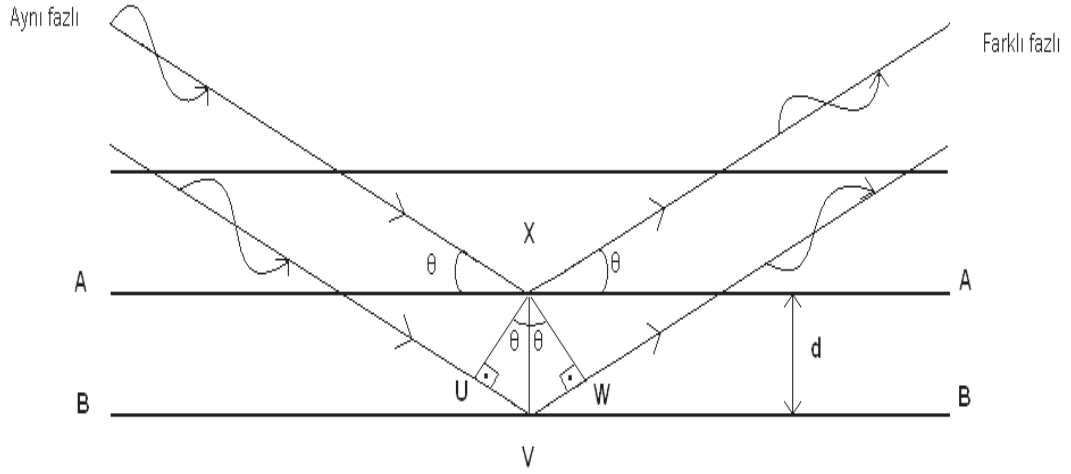
Toz Kristal Yöntemi: Bu yöntemde tek dalga boylu ışın kullanılır. Örnek toz haline getirilir.

Döner Kristal Yöntemi: Bu yöntemde ise kristal döndürüldüğü için, her düzlem takımında farklı açılar elde edilir [81].

X-ışınlarının Şekil 6.2.2'deki gibi paralel olarak tek kristale doğru yönlendirildiklerini düşünelim. Bu X-ışınları kristalde ilerleyebildikleri bölgelerdeki tüm atomlar ile etkileşime girerler. Burada X-ışınları belirli bir θ açısı yapacak şekilde atomların paralel düzlemleri ile etkileşime girer. İkinci ve bunu takip eden bütün düzlemlerde, yansıtılan enerjinin bileşenleri benzer olarak özel yansıma açılarında oluşacaktır. İkinci düzlemden yansıyan X-ışını, birinci düzlemden yansıyan ışına göre $2d\sin\theta$ 'lık fazla bir yol alacağı Şekil 6.2.2'de görülmektedir. Her bir yansıyan bileşen, eğer düzlemler arası mesafe dalga boyunun tam katları ise yapıcı bir girişimle birleşecektir. Sonuç olarak yansıma için verimli olan şart yani Bragg kanunu;

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (6.2.1)$$

olur. Burada n bir tamsayıdır. Genel olarak tek dalga boylu x-ışınları kristale doğru rastgele bir açıyla geldiklerinde yapıcı bir girişim oluşturmayacakları açıktır. Bragg kanununun gerçekleşebileceği bir durumu elde edene kadar hem dalga boyu hem de açı değiştirilmelidir [48].



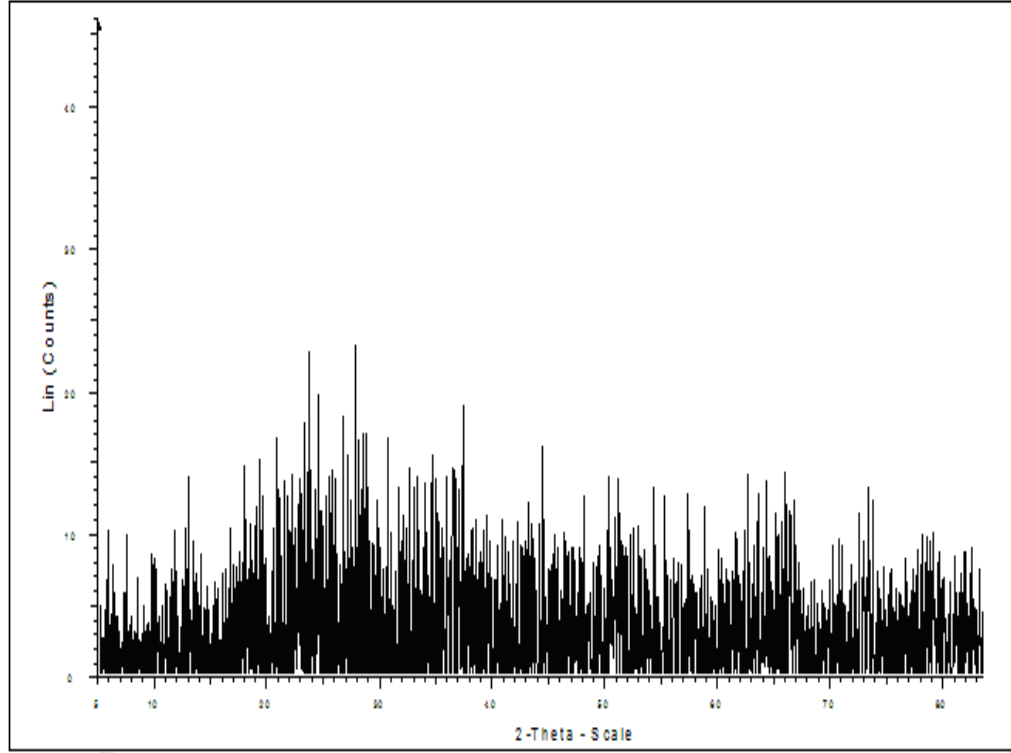
Şekil 6.2.2 Bragg yansımalarının gösterimi [48].

Kimyasal Banyo Depolama (CBD) ve Modifiye Kimyasal Banyo Depolama (M-CBD) yöntemleri ile büyütülen ince filmlerin tanecik büyüklükleri Scherrer formülü ile,

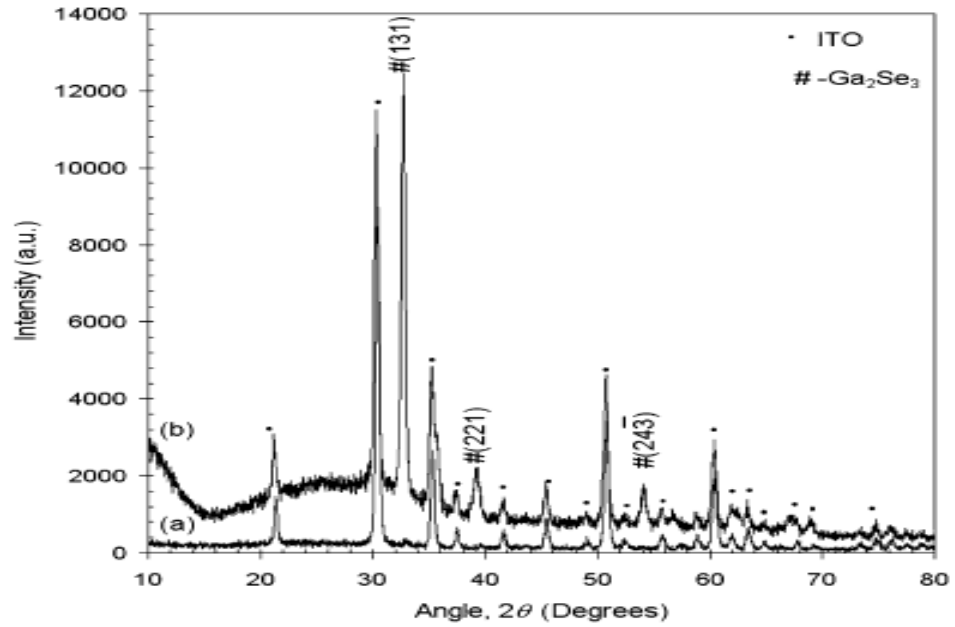
$$D_c = \frac{k \cdot \lambda_x}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (6.2.2)$$

hesaplanabilir. D_c kristal büyüklüğü, k Scherrer sabiti, λ_x kullanılan X-ışını dalga boyu, β şiddetin yarı yüksekliğinin açısal genişliği (FWHM), θ Bragg kırınım açısıdır [82].

M-CBD yöntemiyle cam üzerinde büyüttüğümüz GaSe ince filmlerinin XRD spektrumu, XRD- BRUKER AXS D8 ADVANCE MODEL cihazıyla elde edildi. Şekil 6.2.3'de görüldüğü gibi GaSe ince filmi amorf yapıdadır. Gujar ve Shinde gibi bilim adamları tarafından elektrokimyasal olarak büyütülen GaSe ince filmlerinin XRD spektrumu Şekil 6.2.4'de verilmiş olup bu yöntemle büyütülen filmin kristal yapıda olduğu görülmektedir [70].



Şekil 6.2.3 Cam üzerinde büyütülen GaSe ince filminin XRD spektrumu.



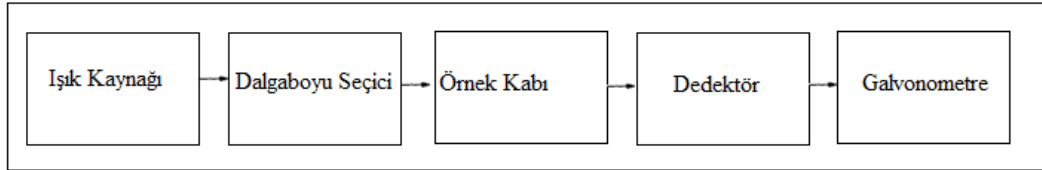
Şekil 6.2.4 Elektrokimyasal yöntemle büyütülen GaSe ince filminin XRD spektrumu[70].

6.3 GaSe İnce Filminin Kalınlığının Hesaplanması

M-CBD yöntemiyle büyütülen ince filmlerde kalınlık, elipsometre, hava kaması yöntemiyle ve depolan film miktarı ile belirlenebilir. Filmin son kalınlığı devir sayısına bölünerek, büyüme oranı tespit edilebilir. Hava kaması yöntemiyle ölçülen GaSe ince filminin kalınlığı, 80 devirlik bir daldırma periyodunda yaklaşık 900 nm bulundu. Devir başına kalınlık ise yaklaşık 11 nm'dir. Ayrıca depolan film miktarı yönünden kalınlık, eşitlik 2.2.6.1 kullanılarak hesaplandığında, 80 devirde GaSe ince filminin kalınlığının yaklaşık 700 nm olduğu hesaplandı.

6.4 GaSe İnce Filminin Soğurma Spektrumu ve Yasak Enerji Aralığı

Maddenin ışığı soğurmasını incelemek için kullanılan düzeneğe soğurma (absorpsiyon) spektrometresi veya soğurma (absorpsiyon) spektrofotometresi adı verilir. Bir spektrofotometre düzeneği Şekil 6.4.1'de görüldüğü gibi ışık kaynağı, dalga boyu seçicisi ve dedektörden oluşur. Dedektörde elektrik sinyaline çevrilen bir optik sinyal, kaydedici veya bir galvanometre ile ölçülür [83].



Şekil 6.4.1 Bir spektrofotometrenin temel bileşenleri [80].

Bandın yasak enerjisi E_g 'yi hesaplamak için ilk önce optiksel soğurmada elde edilen soğurma katsayısının bulunması gerekir. Bunun için,

$$I = I_0 \cdot e^{-\alpha d} \quad (6.4.1)$$

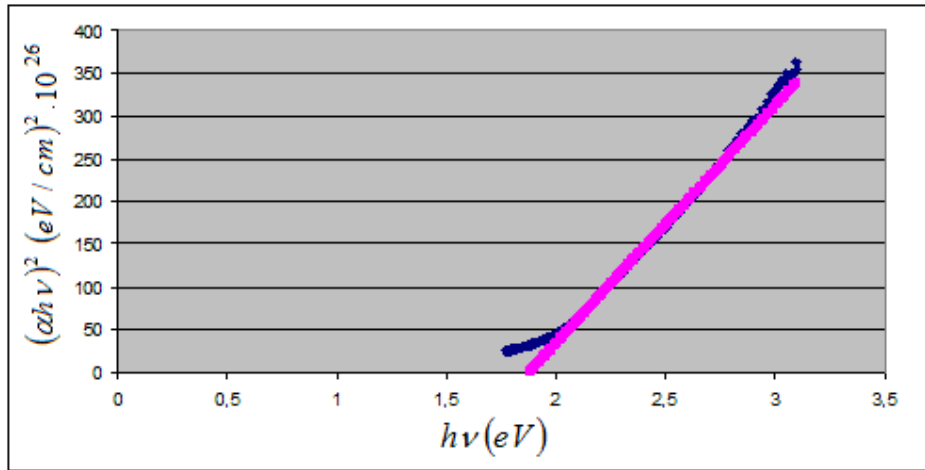
Beer-Lambert eşitliği kullanılarak,

$$\text{Absorbans} = \text{Log}(I_0/I) \quad (6.4.2)$$

$$\alpha = \frac{\text{Absorbans}}{d} \quad (6.4.3)$$

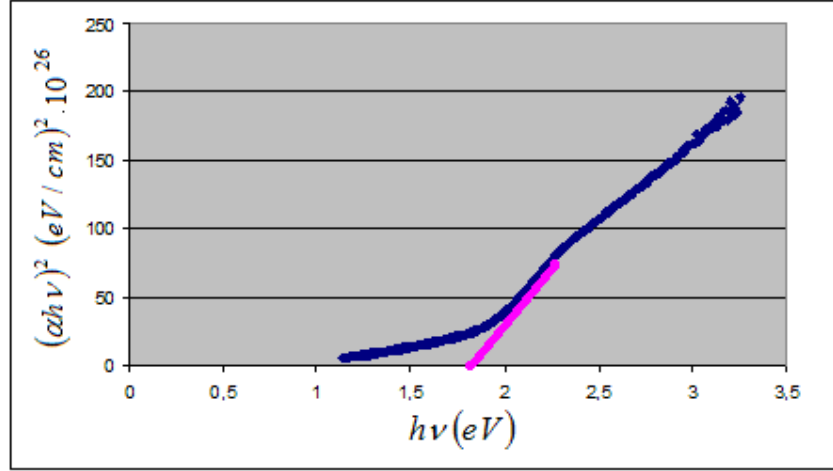
eşitliği ile soğurma katsayısı bulunur [79]. Eşitlik 2.2.7.2.1 kullanılarak, soğurma katsayısı, $\alpha = \frac{[A(h\nu - E_g)^n]}{h\nu}$ hesaplanabilir. Doğrudan bant geçişlerinde, $n=1/2$, $n=2/3$ ve dolaylı bant geçişlerinde ise $n=2$, $n=3$ olur. $(\alpha h\nu)^2 \sim (h\nu)$ spektrumunda soğurmanın lineer olduğu noktalardan, enerji eksenine çizilen doğrunun ekseni kestiği yer, yasak enerji aralığının değeridir.

Alt tabanlar üzerinde büyütlen filmlerin soğurma spektrumları UV-WİN SPECTROFOTOMETER cihazı ile ölçüldü. Mikroskop camı üzerinde, M-CBD yöntemi ile 80 devir sonucu elde ettiğimiz GaSe ince filminin soğurma spektrumu, Şekil 6.4.2'de verilmiştir. $d=900$ nm'lik kalınlığa göre hesaplanmış soğurma spektrumu, bir doğruya fit edildi. Bu doğrunun uzantısı, $(h\nu)$ eksenini 1,87 eV konumunda kesmektedir. Bu spektrumun uzun dalga boyu kuyruğunun analizi, soğurmanın $\alpha = \alpha_0 e^{-\frac{E_g}{k_B T}}$ şeklinde foton enerjisiyle üstel olarak değiştiğini göstermektedir.



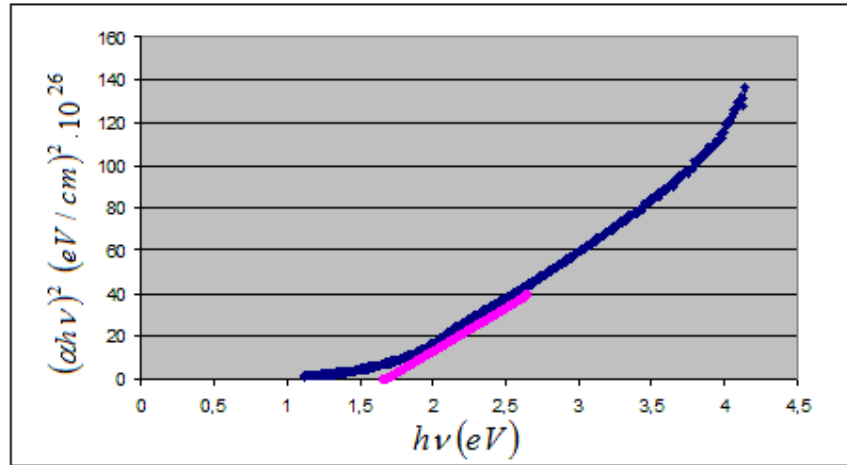
Şekil 6.4.2 80 devir sonucunda cam üzerinde büyütülen GaSe ince filminin $(\alpha h\nu)^2 \sim (h\nu)$ spektrumu.

Cam üzerinde büyütülen GaSe ince filminin (60 devir), soğurma spektrumu Şekil 6.4.3'te verilmiştir.



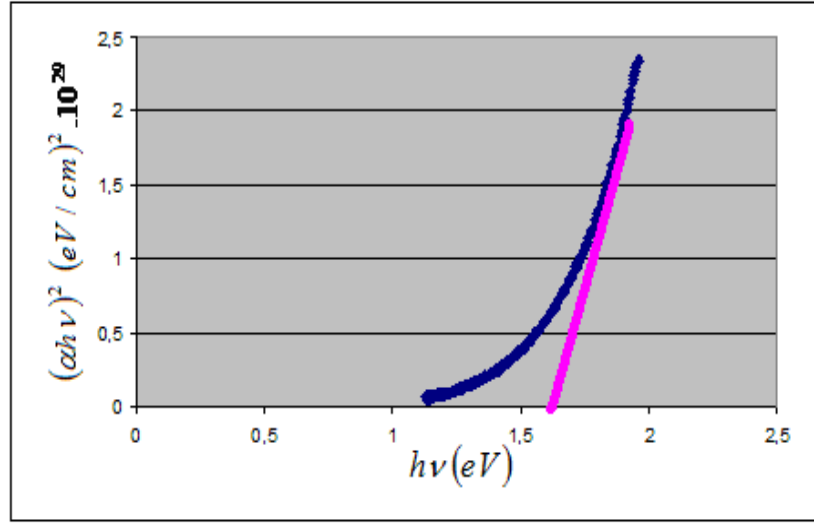
Şekil 6.4.3 60 devir sonucunda cam üzerinde büyütülen GaSe ince filminin $(\alpha h\nu)^2 \sim (h\nu)$ spektrumu.

Cam üzerinde GaSe ince filminin (120 devir), soğurma spektrumu Şekil 6.4.4'te verilmiştir.



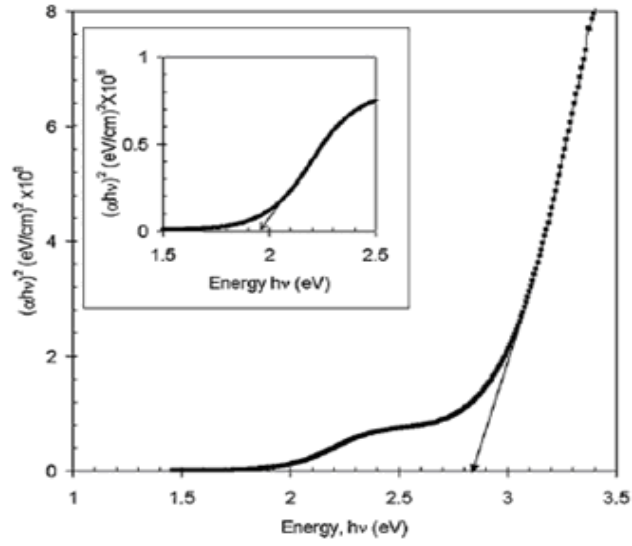
Şekil 6.4.4 120 devir sonucunda cam üzerinde büyütülen GaSe ince filminin $(\alpha h\nu)^2 \sim (h\nu)$ spektrumu.

GaSe kristali üzerinde büyütülen GaSe ince filminin (80 daldırma) soğurma spektrumu Şekil 6.4.5'te verilmiştir. GaSe-GaSe ince filminde, $h\nu=2$ eV'daki dik çıkış, 1,6 eV'a doğru bir kuyruğa dönüşmektedir.



Şekil 6.4.5 80 daldırma sonucunda GaSe üzerinde büyütülen GaSe ince filminin $(\alpha h\nu)^2 \sim (h\nu)$ spektrumu.

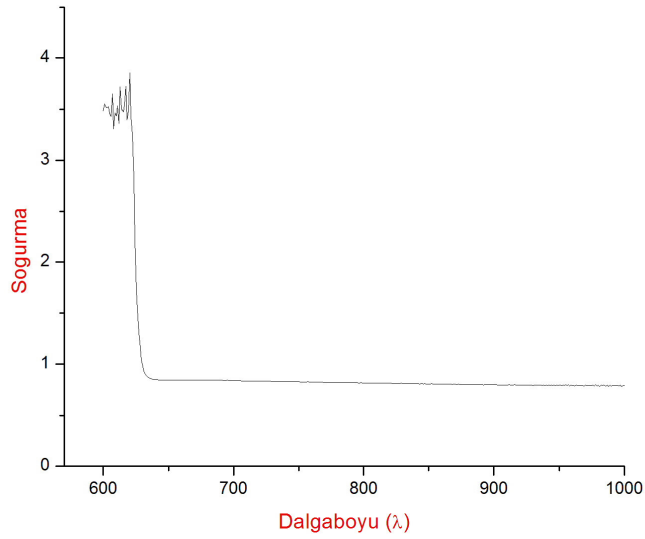
Ancak GaSe kristalinin soğurma spektrumunda $h\nu_{Eks}=2,02$ eV'ta görülen eksiton piki GaSe-GaSe heteroekleminde görülmemektedir. Bu örneklerin tavlanması, alt tabanın daha ince olması durumlarında eksiton durumlarının görüleceği ve yeni yapıların oluşacağı tahmin edilmektedir. Daldırma sayısının artışı, cam üzerinde büyütülen GaSe ince filmlerinin kalınlığını arttırmaktadır. Bu filmlerin soğurmasının artışından daha net görülmektedir. Gujar ve Shinde gibi bilim adamları tarafından elektrokimyasal yöntem ile büyütülen galyum selen ince filminin $(\alpha h\nu)^2 \sim (h\nu)$ spektrumu Şekil 6.4.6'de verilmiştir [70].



Şekil 6.4.6 Elektrokimyasal yöntemle büyütülen GaSe ince filminin $(\alpha hv)^2 \sim (hv)$ spektrumu [70].

6.5 Alt Taban Olarak Kullanılan GaSe Kristalinin Soğurma Spektrumu

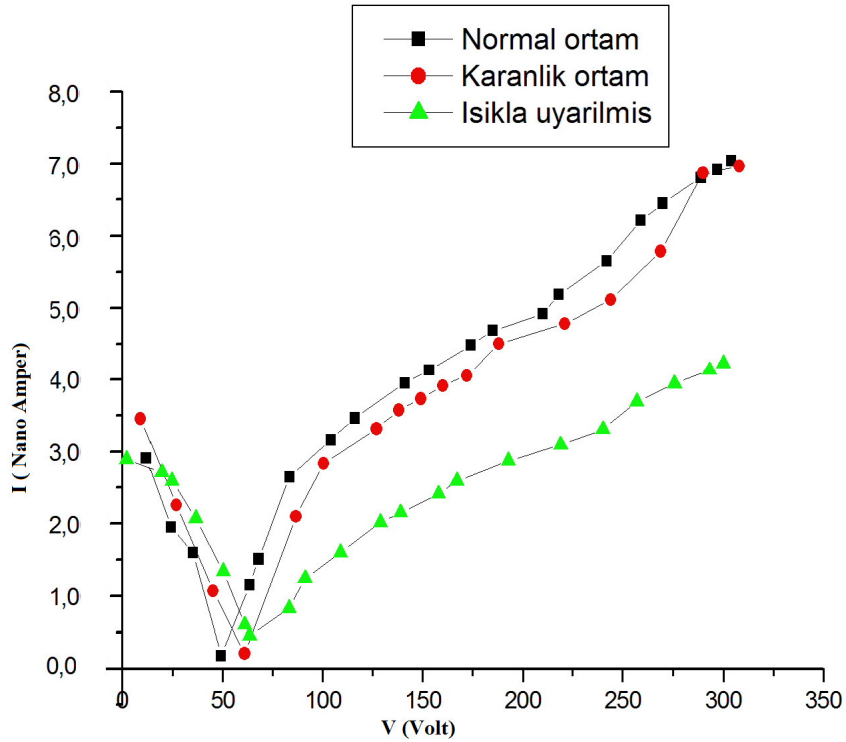
Alt taban olarak kullanılan GaSe kristalinin optik soğurma spektrumu, UV-PROBE, SHIMATZU modelindeki spektrometre ile elde edildi. Şekil 6.5.1’de verilen soğurma spektrumunda 620 nm dalga boyunda gözlenen pik eksiton durumuna karşılık gelmektedir.



Şekil 6.5.1 GaSe kristalinde eksiton soğurma spektrumu.

6.6 GaSe İnce Filminin I-V Karakteristiği

Cam üzerinde büyütölen GaSe ince filminin, I-V ölçümlerinde, iki tane EXTECH INSTRUMENT MULTİVIEW 110 modelindeki multimetre, bir tane KEITHLEY 6486 PICOAMMETER modelinde piko-ampermetre, bir tane PASCO SCIENTIFIC SF-9585 A modelinde güç kaynağı ve bir tane 396 k Ω 'luk bir direnç kullanıldı. Cam üzerinde büyütölen GaSe ince filmlerinin bir yüzeyi üzerinde çok küçük bir mesafe aralığında (0,1mm) gümüş pasta ile gümüş iletken telleri birbirine paralel olarak kontak yapıldı. Cam üzerinde büyütölen GaSe ince filmlerinin normal, karanlık ve beyaz ışıkla uyarılmış ortamdaki akım-gerilim ölçümleri yapıldı. Şekil 6.6.1'de göröldüğü gibi yapılan ölçümler sonucunda ince filmde akım değeri uygulanan belli bir voltaja kadar (~50 v) düşmekte ve daha sonra akım tekrar artmaktadır. Akımın uygulanan ilk 50 volt değeri ne kadar düşmesi ve sonra artması cam üzerinde büyütölen GaSe ince filmde belirli bir potansiyel engelin olmasından kaynaklanmaktadır. Bu potansiyel engelde, GaSe nano-parçacıklarından oluşun adacıklar arasındaki, büyük potansiyel kuyularından kaynaklandığı düşünölmektedir.



Şekil 6.6.1 Cam üzerinde büyütölen GaSe ince filminin I-V karakteristiği.

6.7 GaSe İnce Filminde İletkenlik Tipi

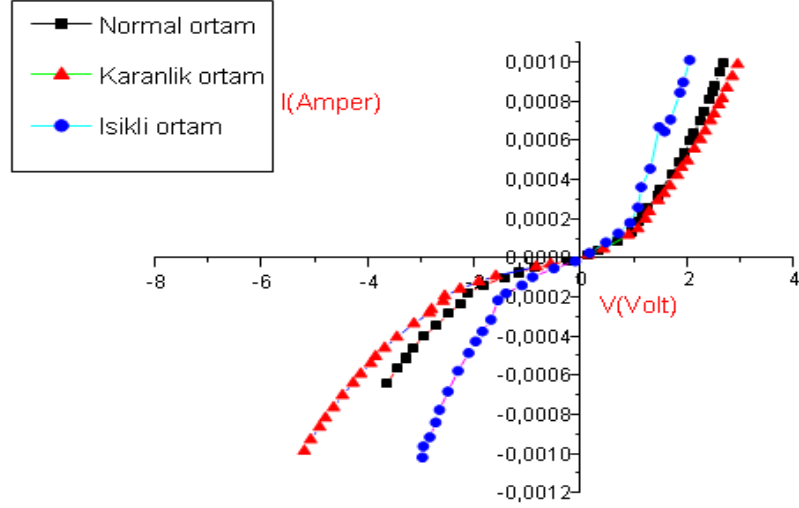
Cam alt taban üzerinde büyütülen GaSe ince filminin iletkenlik tipi, termoelektrik olayına dayalı iki prob tekniği ile ölçüldü. XRD ölçümleri sonucunda amorf yapıda olduğu gözlenen cam alt taban üzerindeki GaSe ince filminin p-tipi iletkenliğe sahip olduğu belirlendi.

6.8 GaSe Kristalinde Elektrolüminesans ve Fotolüminesans Etkileri

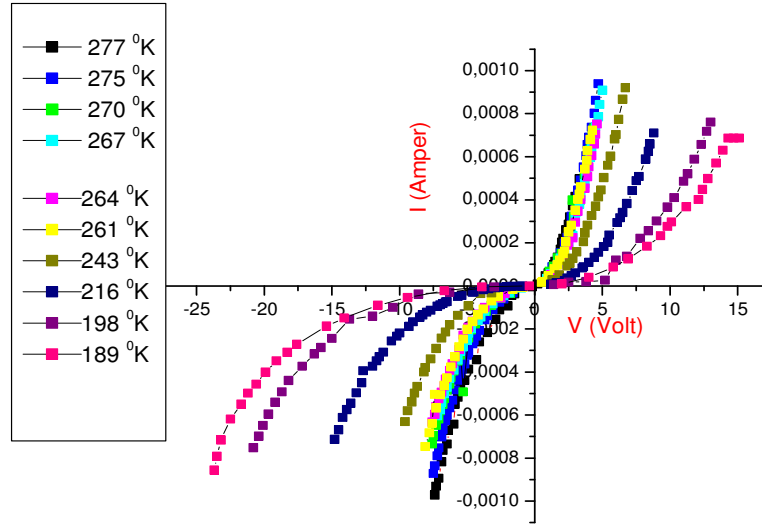
M-CBD yöntemiyle cam üzerinde ve GaSe kristali üzerinde büyütülen GaSe ince filmlerinin, farklı yapıda heteroeklemler oluşturulmasında kullanılması amaçlanmaktadır. Bu filmler farklı heteroeklem yapılarında kullanılarak, fotovoltaj etkisi sonucu, ışın enerjisini elektrik enerjisine dönüştüren aygıt yapımında uygulanabilir. Ayrıca GaSe ince filmi ile yapılan eklemeler, elektrik alanı uygulanması sonucu etkili ışın yayınlıyıcı aygıt hücre gibi kullanılabilir. GaSe mono kristallerinde elektrolüminesans olayının, verimli olabildiği daha önceki araştırmalarda görülmektedir [84,85].

GaSe ince filmleri integre devrelerde, ışın yayıcı hücre özelliği taşıyabilir. Aynı zamanda GaSe kristalleri bazında fotolüminesans özellikli, hücreler yapılabilir. GaSe kristallerinde olduğu gibi, ince filmlerde lazer etkisi olabilir ve uygulanabilir. Bu nedenle cam ve GaSe kristali üzerinde büyütülen GaSe ince filmlerinde, elektrolüminesans etkileri araştırıldı. Hazırlanan numunelerde yapılan elektrolüminesans araştırmaları doğrultusunda, saf ve öz direnci küçük olan GaSe kristalinde, $77^0 K$ sıcaklığında kırmızı ışın yayımlandığı gözlemlendi. Bu örneklerden ışın şiddetinin, uygulanan elektrik alanının, 3.10^3-10^4 V/cm değerlerinde ve elektrik akımının, $0,5 - 5 \mu A$ değerlerinden daha büyük olduğu görüldü. Kalınlığı $d=100 \mu m$ civarında olan GaSe kristali örneğinde, farklı ortamlarda ve farklı sıcaklıklarda akım gerilim değerleri ölçüldü. Cam üzerinde büyütülen GaSe ince filminin akım gerilim değerlerini ölçmek için kullanılan deney düzeneği, alt taban olarak kullanılan GaSe kristali için de aynen kullanıldı. Ayrıca düşük sıcaklıklarda ölçüm yapabilmek için bakır termoçift ve sıvı azot kullanıldı. Şekil 6.8.1'de ışıklı (beyaz ışıkla uyarılmış), normal ve karanlık

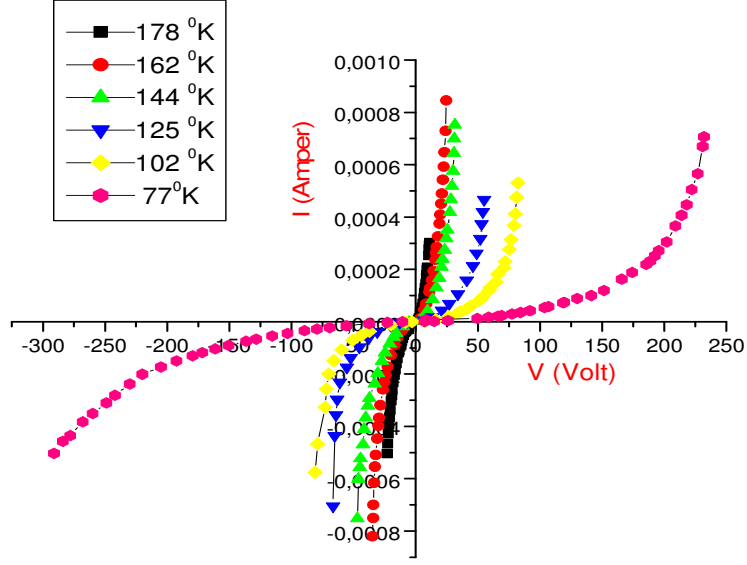
ortamlardaki ölçümleri ile Şekil 6.8.2 ve Şekil 6.8.3’de sıvı azot sıcaklığına ($77^{\circ}K$) giderken yapılan I-V ölçümleri görülmektedir.



Şekil 6.8.1 GaSe kristalinin normal, karanlık ve ışıkli ortamda I-V karakteristiği.



Şekil 6.8.2 GaSe kristalinin $277-189^{\circ}K$ sıcaklıkları arasındaki I-V karakteristiği.



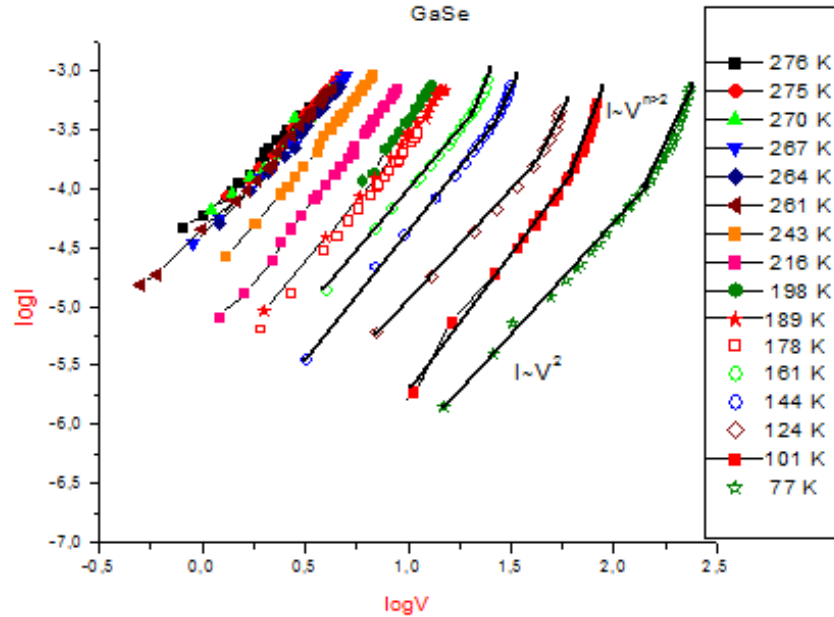
Şekil 6.8.3 GaSe kristalinin 178-77 °K sıcaklıkları arasındaki I-V karakteristiği.

GaSe kristallerinde, c eksenini ampul eksenine dik olur. Bridgeman metoduyla büyütülen bu disk biçimli kristallerde, özdirenç $\sim 10 \Omega.cm$ (katkılı kristallerde $\rho \sim 10^9 \Omega.cm$) gibi düşük olmaktadır. Özdirenç büyük olan kristallerde elektrik alanı etkisi, yalıtkanlık-iletkenlik geçişine neden olur. Kesin bir ışımaya görülmemektedir. Özdirenç küçük olan kristallerde gözlenen bu ışımaya nedeninin, yük taşıyıcıların (elektronların ve boşlukların) lehimlerden ikili nüfuzu (injeksiyonu) olduğunu deneysel sonuçlar açıklamaktadır. GaSe kristalinden yapılmış sandviç örneğinin, her iki yüzeyine indiyum (In) kontak yapıldı. 300-77 °K sıcaklıklarında yapılan I~V ölçümlerinin karakteristiğinde simetriklik net olarak görülmektedir. Her iki yüzeyde, In kontağı GaSe ile eşdeğer Schottky engeli oluşturmaktadır. Bu potansiyel engel, elektronlar ve boşluklar için aynı olmaktadır [86,87].

Elektrik alanı etkisiyle, GaSe kristali içerisine doğru nüfuz eden (injected) elektronlar ve zıt yönde nüfuz eden boşluklar, birbirine doğru hareket eder. Yeterli sayıda elektron ve boşluk ($n \sim 10^{14} - 10^{16} \frac{1}{cm^3}$), uzayca bir araya gelerek, birleşirler (recombination).

Yayınlanan elektron spektrumunun analizi elektron ve boşlukların, önce Coulomb

etkisiyle birleşerek, eksitonu oluşturmakta, sonra da tekrar birleşerek, $h\nu_{Eks} < E_g$ enerjili foton yayınlamaktadır. Burada saf GaSe kristallerinde, elektron ve boşlukların, mobilitelerinin ($\mu_e \approx 100 \frac{cm^2}{V.s}$, $\mu_H \approx 50 - 20 \frac{cm^2}{V.s}$) büyük olması önemlidir. Yayımlanan foton enerjisinin maksimumu, $h\nu = E_g - E_{Eks}$ olur. Elektrik alanı uyarılması ile birlikte, ışıma veren GaSe örneğinin yeterince foto hassas olduğu daha net olarak görülmektedir. I-V karakteristiklerinin yeterince simetrik olması ile ışıma, elektronların ve boşlukların tekrar lehimlerden nüfuz ederek birleşmesinden dolayı olduğunu göstermektedir [88]. Bu sonuçların, $\log I \sim \log V$ grafiğinde düzenlenmiş durumu, Şekil 6.8.4'de görülmektedir. Deneysel sonuçlardan görüldüğü gibi tüm sıcaklıklarda, $I \sim V^n$ 'de $n=2$ bölgesi, $10^2 - 5.10^3 \frac{V}{cm}$ alanlarında, gerçekleşmektedir. Elektrik alanın $E > 5.10^3 \frac{V}{cm}$ olduğu durumlarda ise $n>2$ bölgesi net görülmektedir.



Şekil 6.8.4 Farklı sıcaklıklarda GaSe kristalinin logI-logV grafiği.

Elektronların ve boşlukların ikili nüfuz etmesi sonucu GaSe kristallerinde akım yoğunluğu $5.10^3 \frac{mA}{cm^2}$ 'ye ulaşır. Bu büyük akım, öz direnci büyük olan GaSe

kristallerinde ancak yalıtkan-iletken geçişi durumunda oluşabilir. Aksi durumlarda GaSe kristallerinde, serbest yük taşıyıcı yoğunluğu, $n \sim 10^{10} \frac{1}{\text{cm}^3}$ civarında olur.

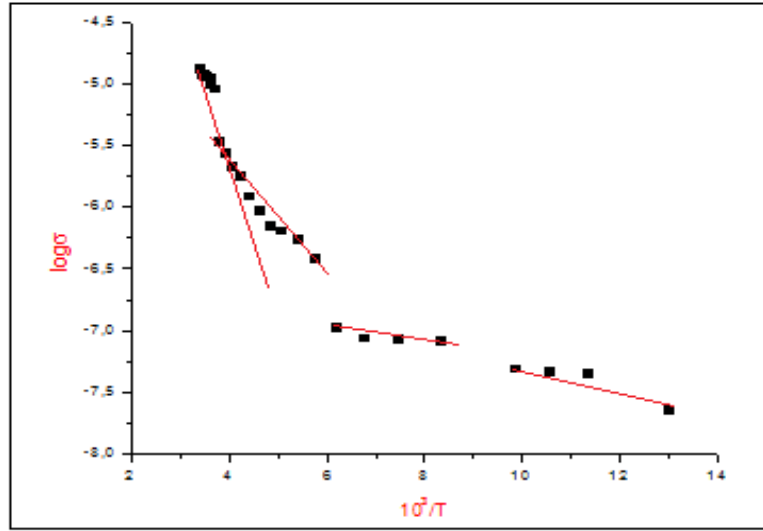
$K = \frac{N_D}{N_A} \sim 1$ olan GaSe kristallerinde yük taşıyıcı yoğunluğu daha az olur. İkili elektrik

durumu (düşük ve yüksek dirençli durumlar), elektrik alan etkisiyle $5 \cdot 10^4 \frac{\text{V}}{\text{cm}}$ 'de

gerçekleşir. Elektrik alanı $5 \cdot 10^4 \frac{\text{V}}{\text{cm}}$ 'den büyük olduğunda, numune yüksek iletkenlik

(metalik iletkenlik) durumuna geçmektedir. Bu durum dış eksenli akım uygulanarak bozular. Her iki durum kararlı bir şekilde korunabilir. Yalıtkan GaSe yüksek iletkenlik durumuna geçmesine rağmen elektrolüminesans olayı görülmemektedir.

Omik bölgeden uygulanan elektrik alanları Şekil 6.8.5'de görüldüğü gibi, iletkenliği belirleyen farklı katkı düzeyleri ile belirlenir. $T \sim 300^0\text{K}$ civarında GaSe kristali örneğinde, $\log \sigma - 10^3 / T$ 'den bulunan aktivasyon enerjisi, birinci bölge için 41,3 meV, ikinci bölge için 42,4 meV ve üçüncü bölge için 3 meV olmaktadır.



Şekil 6.8.5 GaSe kristalinin $\log \sigma - 10^3 / T$ grafiği.

Dördüncü bölgede iletkenlik aktivasyon enerjisi ise, 9 meV olmaktadır. Safsızlık ve politipizm kusurlarının oluşturduğu enerji düzeyleri, GaSe kristallerinin optik fotoelektrik özelliklerini belirlemektedir.

7. SONUÇ VE ÖNERİLER

1- Galyum selen (GaSe) yarıiletken ince filmleri, Modifiye Kimyasal Banyo Depolama yöntemi (M-CBD) ile farklı alt tabanlar üzerinde büyütüldü. M-CBD metodu ucuz, basit ve kontrol edilebilir parametrelere sahip olduğundan dolayı tercih edildi.

2- M-CBD metodu büyütülen GaSe ince filmi için en uygun daldırma süresinin, yine M-CBD metodu ile büyütülen InSe ince filmine ait olduğu belirlendi. Ayrıca M- CBD metodunda devir (döngü) sayısının, belirli bir seviyenin altında ya da üstünde olması durumunda, istenilen kalitede ince film alınamadığı görüldü.

3- Cam üzerinde büyütülen GaSe ince filminin SEM görüntüsünden, yapının adacıklardan ve adacıkların GaSe nano parçacıklarından oluştuğu gözlemlendi.

4- Cam üzerinde büyütülen GaSe ince filminin, EDX analizi sonucunda, $Ga_{0,06}Se_{0,03}$ yapısında olduğu görüldü.

5- Yapılan XRD analizinde, GaSe ince filminin amorf yapıda olduğu görüldü.

6- Cam üzerinde ve GaSe kristali üzerinde büyütülen GaSe ince filmlerinin, UV spektrometre kullanılarak yapılan soğurma ölçümleri sonucunda, cam üzerinde büyütülen GaSe ince filminin yasak enerjisi $E_g=1,87$ eV ve GaSe kristali üzerinde büyütülen GaSe ince filminin yasak enerjisi $E_g=1,6$ eV olduğu bulundu.

7- GaSe ince filminin I-V karakteristiğinde belirli bir potansiyel engelin olması, SEM görüntüsünden görüldüğü gibi adacıklar arasında olan büyük potansiyel kuyularından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca GaSe'nin iki prop yöntemi ile ölçülen elektriksel iletkenliği p-tipi olarak bulundu.

8- Cam üzerinde büyütülen GaSe ince filmlerinin kristal yapıda olması için, anyonik ve katyonik çözelti konsantrasyonları ile pH değerlerinin, devir sayısı ve daldırma sürelerinin en iyi şekilde ayarlanması durumunda elde edilebileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] <http://www.teknoturk.org/docking/yazilar/tt000019-yazi.htm>
(Erişim tarihi: 09.10.2008)
- [2] Steiner T., “Semiconductor Nanostructure for Optoelectronic Applications”, Artech House Inc. P. 2,3, 2004
- [3] <http://www.matokulu.com/index.php/haberler/1-son-haberler/267-turkiyenin-yeni-gozdese-yari-iletken-teknolojisi.html> (Erişim tarihi: 09.10.2008)
- [4] Kılınc T., “Zn_{1-x}Fe_xS İnce Filmlerin Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2006
- [5] Kavgacı M., “Kimyasal Banyo Yöntemi İle Üretilen XSe (X=Zn,Cu,Mn) İnce Filmlerinde XRF Ölçümler”, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2007
- [6] Seshan K., “Hand Book of Thin Film Deposition Processed and Techniques”, Noyes Publication, USA, 2002
- [7] http://en.wikipedia.org/wiki/Thin_films (Erişim tarihi: 14.10.2008)
- [8] Ezema F. I., Osuji R. U., “Preparation and Optical Properties of Chemical Bath Deposited MnCdS₂ Thin Films”, Fizika A (Zagreb) 16 (2007) 2, 107–116
- [9] <http://www.eere.energy.gov> (Erişim tarihi: 11.11.2008)
- [10] http://www.trpvplatform.org/pv_teknoloji_004.html (Erişim tarihi: 12.11.2008)
- [11] Tüzün Ö., “Metal – Yalıtkan Yarıiletken Yapıdaki Gözenekli Silisyum Güneş Pillerinin Elektriksel Karakteristikleri”, Yüksek Lisans Tezi, Muğla Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2005
- [12] <http://www.eie.gov.tr/turkce/YEK/gunes/tgunes.html> (Erişim tarihi: 10.04.2009)
- [13] Javed A., “Preparation and Study of the Structural, Optical and Electrical Properties of Cu(In,Ga)Se₂ Thin Films”, Turk J. Phys. 31 (2007), 287 – 294
- [14] <http://teskon.mmo.org.tr/bildiri/2007-17.pdf> (Erişim tarihi: 12.11.2009)
- [15] http://www.epia.org/fileadmin/EPIA_docs/documents/EPIA_SG_V_ENGLISH_FU_LL_Sept2008.pdf (Erişim tarihi: 02.10.2008)
- [16] Dikici M., “Katıhal Fiziğine Giriş”, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Yayınları, Sayfa No: 232, 245, 248, Samsun, 1993
- [17] Turton R., Çeviren:Yoğurtçu K., “Katıların Fiziği”, Bizim Büro Basımevi-Aktif Yayınevi, Sayfa No:118, Ankara, 2005

- [18] Hook J. R. , Hall, H.E., ‘‘Katıhal Fizikine Giriş’’, Literatür Yayın Evi, Sayfa No: 142-143, İstanbul, 1999
- [19] Neamen D.A., Çevirenler: Sağlam M., Ateş A., ‘‘Yarıiletken Fizikine Giriş’’, Aktif Yayınevi, Sayfa No: 151-156, 172-174, Erzurum, 2007
- [20] Serway, R. A. , Beichner, R. J. , ‘‘Fen ve Mühendislik İçin Fizik (Modern fizik) Cilt 3’’, Palmiye Yayın, Sayfa No:1419-1421, Ankara, 2005
- [21] Durlu T. N., ‘‘Katıhal Fizikine Giriş’’, Bilim Yayın, Sayfa No: 166-169, Ankara, 1996
- [22] Kara K., ‘‘Atmalı Filtreli Katodik Vakum Ark Depolama Yöntemi ile P-Tipi ZnO (Çinko Oksit) Üretimi ve Yapısal Özellikleri’’, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2008
- [23] Yanış H., ‘‘Atmalı Filtreli Katodik Vakum Ark Depolama Yöntemi ile P-Tipi ZnO (Çinko Oksit) Üretimi ve Elektriksel Özellikleri’’, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2008
- [24] Atsam A., ‘‘InSe İnce Filmlerin SILAR Yöntemiyle Büyütülmesi ve Karakterizasyonu’’, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2006
- [25] Çelik G., Şafak H., ‘‘Bir Cam Malzemenin Kırılma İndisinin Elipsometrik Yöntemle Belirlenmesi’’, S.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Fen Dergisi, Sayı 20, 39-47, Konya, 2002
- [26] Mane R.S., Sankapal B.R., Lokhande C.D., ‘‘A Chemical Method For The Deposition of Bi₂S₃ Thin Films From A Non-Aqueous Bath’’, Thin Solid Films 359 (2000) 136-140
- [27] Akaltun Y. , ‘‘ CdSe, ZnSe ve Cd_xZn_{1-x} Yarıiletken İnce Filmlerin SILAR Tekniği ile Büyütülmesi, Optik ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi’’, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2006
- [28] Bölükdemir M. H., ‘‘Sodyum Klorür ve Potasyum Klorür’ün Optik Uyarlamalı Lüminesans (OSL) Kinetiği’’, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2007
- [29] http://www.teknolojikarastirmalar.com/e-egitim/malzeme/atomik_bag.htm
(Erişim tarihi: 01.02.2009)

- [30] <http://web.sakarya.edu.tr/~toplant/elektrikselmalzemeler3.pdf>
(Erişim tarihi: 01.02.2009)
- [31] <http://www.fizikevreni.com/molekul.pdf> (Erişim tarihi: 01.02.2009)
- [32] http://www.dersimizkimya.com/konuanlatimivesoru_12_pdf/kativesivilardabaglar.pdf (Erişim tarihi: 01.02.2009)
- [33] <http://ieeexplore.ieee.org/stamp/stamp.jsp?arnumber=00519975>
(Erişim tarihi: 03.12.2008)
- [34] Koma A., “Van der Waals Epitaxy for Highly Lattice-Mismatched Systems”, Journal of Crystal Growth, 201/202 (1999) 236-241
- [35] Kittel C., “Introduction to Solid State Physics”, John Wiley & Sons Inc, Page, 435-440, 508, (2005)
- [36] <http://en.wikipedia.org/wiki/Heterojunction> (Erişim tarihi: 17.09.2008)
- [37] Neamen D. A., “Semiconductor Physics and Devices, Basic Principles”, McGraw-Hill Companies Inc., P.349-359, (2003)
- [38] Kittel C., Çeviren: Karaoğlu B., “Katıhal Fiziğine Giriş”, Güven Kitap Yayın Dağıtımı, Sayfa No: 140-142, İstanbul, 1996
- [39] Kúpeli A. Ö., “Güneş Pilleri ve Verimleri”, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2005
- [40] http://netfikir.blogcu.com/gunes-pilleri-fotovoltaik-piller_20710131.html
(Erişim tarihi: 12.01.2009)
- [41] Plass R., “Nanoparticle Sensitisation of Solid-State Nanocrystalline Solar Cell, These No =3017, P.(49-52), Lausanne, (2004)
- [42] <http://etd.rau.ac.za/theses/available/etd08172004113758/restricted/Chapter2.pdf>
(Erişim tarihi: 13.01.2009)
- [43] <http://www.people.man.ac.uk/~mbdsspo2/cbd.html> (Erişim tarihi: 18.09.2008)
- [44] www.electrochem.org/dl/ma/203/pdfs/0600.pdf (Erişim tarihi: 11.10.2008)
- [45] <http://books.google.com.tr/books?id=bpWe4TNGnBAC&printsec=frontcover&dq=Chemical+Solution+Deposition+of+Semiconducting#PPP1,M1>
(Erişim tarihi: 14.12.2008)
- [46] <http://books.google.com/books?hl=tr&id=M5w8d8axMv4C&dq=Electrochemistry+of+Nanomaterials&pg=PA70&lpg=PA70&sig=ACfU3U0MxmdDyd1Gx2IFswAbfURBgJlasA&q=cdb#PPP1,M1> (Erişim tarihi: 14.12.2008)

- [47] Hodes G., “Chemical Solution Deposition of Semiconductor Films”, Marcel Dekker Inc., P. 2-3, (2002)
- [48] Kundakçı M., “ In_2S_3 , CdS ve $\text{In}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ Yarıiletken İnce Filmlerin SILAR Metodu ile Büyütülmesi ve Karakterizasyonu”, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2007
- [49] <http://en.wikipedia.org/wiki/Nucleation> (Erişim tarihi: 14.12.2008)
- [50] Doğan T., “Çözelti İçinde Büyütme Tekniği ile CdS İnce Film Kaplama Oluşturulması; Yapısal ve Optiksel Özellikler”, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2005
- [51] Türkmen C., “Kimyasal Banyo Biriktirme Yöntemi ile CdS, ZnS ve PbS Yarıiletken Nano Yapıların Üretilmesi ve Karakterizasyonu”, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2006
- [52] <http://www.science24.com/paper/1966> (Erişim tarihi: 19.11.2008)
- [53] <http://journals.cambridge.org/production/action/cjoGetFulltext?fulltextid=326788> (Erişim tarihi: 27.12.2008)
- [54] Pathan H. M., Kulkarni S.S. at al., “Preparation and Characterization of Indium Selenide Thin Films From A Chemical Route”, Materials Chemistry and Physics 93 (2005) 16–20
- [55] Pathan H. M., Lokhande C.D., “Deposition of Metal Chalcogenide Thin Films by Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction (SILAR) Method”, Bull. Mater. Sci., Vol. 27, No. 2, (2004) , p. 85–111
- [56] Kannianen T., “Studies of Zinc and Lead Chalcogenide Thin Films Grown by SILAR (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction) Technique”, University of Helsinki Faculty of Science Department of Chemistry Laboratory of Inorganic Chemistry, Helsinki, 2001
- [57] Pahtan H.M., Lokhande C.D. at al, “Chemical Deposition and Characterization of Copper Indium Diselenide (CISE) Thin Films”, Applied Surface Science 245 (2005) 328–334
- [58] Pathan H.M., Lokhande C.D. at al, “Modified Chemical Deposition and Physico-Chemical Properties of Copper(I) Selenide Thin Films”, Applied Surface Science 211 (2003) 48–56

- [59] Pathan H.M., Lokhande C.D. at al, "Preparation and Characterization of Copper Telluride Thin Films by Modified Chemical Bath Deposition (M-CBD) Method", Applied Surface Science 218 (2003) 290–296
- [60] www.electrochem.org/dl/ma/203/pdfs/0570.pdf (Erişim tarihi: 17.10.2008)
- [61] Bagotsky V. S., "Fundamentals of Electrochemistry", John Wiley & Sons, Inc, P.621, (2006)
- [62] <http://www.gesimat.de/electrochromism.htm> (Erişim tarihi: 28.11.2008)
- [63] Hankare P.P., Jadhav A.D. at al, "Chemical Deposition of Thallium Doped Cadmium Selenide Thin Films and Their Characterization", Materials Chemistry and Physics 80 (2003) 102–107
- [64] <http://www.springerlink.com/content/g327675442735723/>(Erişim trh:23.01.2008)
- [65] http://www.webelements.com/compounds/gallium/gallium_selenide.html (Erişim tarihi: 25.12.2008)
- [66] Thamilselvan M., Prem Nazeer K. at al, "Effect of Substrate Temperature on Ac Conduction Properties of Amorphous and Polycrystalline GaSe Thin Films", Materials Research Bulletin 39 (2004) 1849–1859
- [67] Çoğlakoğlu T., Parlak M., "Effect of Cd-Doping Level on The Electrical, Structural and Photoconductivity Properties of GaSe Thin Films", Thin Solid Films 492 (2005) 52 – 60
- [68] Kolesnikov N.N., Borisenko E.B. at al, "Influence of Growth Conditions on Microstructure and Properties of GaSe Crystals", Journal of Crystal Growth 300 (2007) 294–298
- [69] http://books.google.com.tr/books?id=v_8sMfNAcA4C&printsec=frontcover&dq=s+emiconductors+handbook#PPP1,M1 (Erişim tarihi: 21.12.2008)
- [70] Gujar T.P., Shinde V.R. at al, "Electrodeposition of Photoactive 1D Gallium Selenide Quantum Dots", Electrochimica Acta 54 (2008) 829–834
- [71] Haohua Tu, Karoly Mogyrosi at al, "Intraband Spectroscopy and Photophysics in GaSe Nanoparticles", Physical Review B 72, 205-306, (2005)
- [72] http://www.tf.unikiel.de/matwis/amat/matwissem_en/kap_6/illustr/gerngross_reverey_paper_ws_08_1.pdf (Erişim tarihi: 15.03.2009)
- [73] Pudov A.O., Sites J.R. at al., "CIGS J–V Distortion in The Absence of Blue Photons", Thin Solid Films 480–481 (2005) 273– 278

- [74]<http://www.wipo.int/pctdb/en/wo.jsp?IA=US1996019814&DISPLAY=DESC>
(Erişim tarihi: 08.10.2008)
- [75] Mane R.S., Lokhande C.D., ‘‘Chemical Deposition Method for Metal Chalcogenide Thin Films’’, Materials Chemistry and Physics 65 (2000) 1-31
- [76] Hankare P.P., Chate P.A. at al, ‘‘Structural and Opto-Electrical Properties of Molybdenum Diselenide Thin Films Deposited by Chemical Bath Method’’, Journal of Crystal Growth 291 (2006) 40–44
- [77] Zainal Z., Saravanan N. at al, ‘‘Chemical Bath Deposition of Tin Selenide Thin Films’’, Materials Science and Engineering B107 (2004) 181–185
- [78]<http://www.gregthatcher.org/Chemistry/BalanceChemicalEquations.aspx?StartsWith=G> (Erişim tarihi: 15.02.2009)
- [79] Sankapal B.R., Mane R.S. at al, ‘‘Preparation and Characterization of Bi₂Se₃ Thin Films Deposited by Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction (SILAR) Method’’, Applied Surface Science 187 (2002) 108-15
- [80]http://host.nigde.edu.tr/hytem/YAYINLAR/ELEKTRON%20TARAMALI%20M%C4%B0KROSK_OP%20_SEM.pdf (Erişim tarihi: 14.03.2009)
- [81] <http://www.fizik.us/katihah-fizigi/x-isininlari-kirinimi-deneysel-yontemleri.html>
(Erişim tarihi: 14.03.2009)
- [82] Dhanam M., Manoj P.K. at al, ‘‘High-Temperature Conductivity in Chemical Bath Deposited Copper Selenide Thin Films’’, Journal of Crystal Growth 280 (2005) 425-435
- [83]<http://www.scribd.com/doc/6705910/UvVeGorunurBolgeMolekulerAdsorpsyonu?autodownload=pdf> (Erişim tarihi: 14.03.2009)
- [84] Akhundov G.H., Abdullaev G.B, ‘‘Proceeding International Conference Physics Semiconductors’’, 1277, PARIS, 1964
- [85] Sprinford M., Prog. Phys. Soc, B2 1020, 1968
- [86] Kurtin S., Mead C.A., ‘‘Tabakalı GaSe’de yüzey engeli’’ Phys.Chem Solid, 29, 1865, (1968)
- [87] Kurtin S., Mead C.A., ‘‘GaSe Schottky Engelleri’’ Proc. IEEE, Sb 1594, (1968)
- [88] Lambert M.A., Park M., ‘‘Current Injection in Solid’’ A.P. New York -London (1970)

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Murat DÖNMEZ
Doğum Yeri : Avanos / NEVŞEHİR
Doğum Tarihi : 1984
Medeni Hali : Bekar
Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Kalaba Fatih Sultan Mehmet Lisesi - 2000
Lisans : Kafkas Üniversitesi -2005
Yüksek Lisans : Kafkas Üniversitesi -2009

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl

Yayımları (SCI ve diğer)

Diğer