

**ÇİNKO-OKSİT(ZNO) İNCE FİMLERİN SENTEZLENMESİ
VE FOTOVOLTAİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF PHOTOVOLTAIC
PROPERTIES OF ZINC-OXIDE THIN FILMS**

AHMET MUHAMMED AKBAŞ

DOÇ. DR. ABDULLAH CEYLAN

Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim – Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin
NANOTEKNOLOJİ ve NANOTIP Anabilim Dalı İçin Öngördüğü
YÜKSEK LİSANS TEZİ
olarak hazırlanmıştır.

2015

AHMET MUHAMMED AKBAŞ'in hazırlamış olduğu “**Çinko-Oksit (ZnO) İnce Filmlerin Sentezlenmesi ve Fotovoltaik Özelliklerinin İncelenmesi**” adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **NANOTEKNOLOJİ VE NANOTIP ANABİLİM DALI**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Semra İDE

Başkan :.....

Doç. Dr. Abdullah CEYLAN

Danışman :.....

Prof. Dr. Recai ELLİALTIOĞLU

Üye :.....

Prof. Dr. Şadan ÖZCAN

Üye :.....

Yrd. Doç. Dr. Efe ESELLER

Üye :.....

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

Prof. Dr. Fatma Sevin Düz
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Aldığım her kararda ve girdiğim her yolda desteklerini esirgemeyen -başta annem olmak üzere- aileme, minik yeğenlerime ve müstakbel eşime ithafen...

ETİK

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

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

beyan ederim.

16/06/2015

AHMET MUHAMMED AKBAŞ

ÖZET

ÇİNKO-OKSİT (ZNO) İNCE FİMLERİN SENTEZLENMESİ VE FOTOVOLTAİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Ahmet Muhammed AKBAŞ

Yüksek Lisans, Nanoteknoloji ve Nanotıp Anabilimdalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Abdullah Ceylan

Haziran 2015, 83 sayfa

Bu çalışma p-tipi Si alttaş üzerine magnetron sputter tekniği ile büyütülen ZnO ve ZnO:Ge incefilmlerin yapısal, optik ve elektriksel özelliklerinin araştırılmasını kapsamaktadır. Kuantum sınırlama etkisi ile bant yapısının değişeceği beklenen Ge nanoparçacıkların ZnO içerisine katılanması ile fiziksel özelliklerin nasıl değiştiğinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla reaktif ve reaktif olmayan şartlarda büyütülen ZnO incefilm katmanlar arasına çok ince Ge katmanlar büyütülmüş bu katmanlara 600°C'de 60 saniye hızlı tavlama işlemi uygulanarak Ge nanoparçacıkların oluşması sağlanmıştır. Reaktif ve reaktif olmayan büyütme koşullarında büyütülen ve ısıtma işlemi uygulanan örnekler diyot fabrikasyonu yapılmış ve elektriksel özellikler incelenmiştir. İnce filmlerin yapısal karakterizasyonları XRD, SEM ve Raman Spektroskopisi ile yapılmıştır. Spektral tepkileri fotoluminesans (PL) ölçümleriyle belirlenmiştir. Aydınlik ve karanlık koşullarda yapılan akım-gerilim (I-V) ölçümleriyle örneklerin Ge katkılama, tavlama ve ZnO büyütme işleminin reaktif olup olmamasına bağlı davranışları ve performansları incelenmiştir. Üretilen diyotların güneş simülatöründe açık devre gerilimi ve kısa devre akım ölçümleri yapılmıştır. İnce film örneklerinde film direnci, katkılama ve tavlama düşüş göstermektedir. Reaktif örneklerin direnç değerleri reaktif olmayanlara göre yüksek olmaktadır. Yapılan açık devre voltajı ölçümünde 239 mV'a ulaşan değerler elde edilirken kısa devre akımı ölçüm limiti olan 10 nA'in altında kalmıştır.

Anahtar Kelimeler: Magnetron Sputter, güneş hücresi, ZnO:Ge nanokompozit ince film, PN heteroeklem diyot, XRD, SEM, RTA, IV

ABSTRACT

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF PHOTOVOLTAIC PROPERTIES OF ZINC-OXIDE THIN FILMS

Ahmet Muhammed AKBAŞ

Master of Science, Department of Nanotechnology and Nanomedicine

Supervisor: Assoc. Prof. Abdullah Ceylan

June 2015, 83 pages

This work includes the investigation of structural, optical and electrical properties of ZnO and ZnO:Ge thin films deposited onto p type Si substrates with reactive and non-reactive magnetron sputtering processes. It is aimed to determine how do the physical properties of thin films change with quantum confinement effect that changes the band structure of Ge doped into ZnO films. For this purpose, very thin Ge layers was deposited between ZnO thin film layers deposited under reactive and non-reactive conditions and Ge nanoparticles was occurred by annealing of these layers at 600°C for 60 seconds. Diode fabrications have been done onto samples deposited under reactive and non-reactive conditions and applied annealing processes, and the electrical properties of them have been investigated. Structural characterizations of films synthesized have been performed with XRD, SEM and Raman Spectroscopy. Spectral responses of the films have been performed with photoluminescence (PL) spectral measurements. And the electrical properties of films and heterojunction diodes have been investigated with the IV measurement under dark and illuminated ambient, the behaviours and performances of samples depending on doping, annealing and reactivity of processes have been investigated. Open circuit voltages and short circuit currents of the diodes produced have been measured under solar simulator. The resistivity of the films decreases with doping and annealing processes. The resistivity of films deposited with reactive processes are higher than non-reactive processes'. While the open circuit voltages can reach 239 mV, the short circuit currents stays under the measurement limit of 10 nA.

Keywords: Magnetron Sputtering, solar cell, ZnO:Ge nanocomposite film, PN heterojunction diode, XRD, SEM, RTA, IV.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamda yol gösterici olan, her konuda yardımlarını anlayışlı bir şekilde sunan, bilgi ve tecrübelerini esirgemeyen değerli tez danışmanım Doç. Dr. Abdullah CEYLAN'a,

Süperiletkenlik ve Nanoteknoloji Grubu laboratuvar imkânlarını sunan değerli Hocam, Prof. Dr. Şadan ÖZCAN'a,

Tez çalışmalarımın büyük bir çoğunluğunu icra etme imkânı bulduğum Bilkent Üniversitesi Nanoteknoloji Araştırma Merkezi alt yapısını cömertçe sunan Prof. Dr. Ekmel ÖZBAY'a,

Bilgi ve tecrübelerine danıştığım, her konuda yardımcı olan kıymetli ağabeyim, Dr. M. Deniz ÇALIŞKAN'a,

Tez çalışmam kapsamında film sentezleme çalışmalarında ve XRD analizlerinde üstün yardımları olan değerli arkadaşım Ali Emre GÜMRÜKÇÜ'ye, optik karakterizasyonlarda yardımcı olan arkadaşım Pakize ÖZTOP'a, SEM analizlerinde yardımcı olan kıymetli arkadaşım Doğan YILMAZ'a, tez yazımda yardımcı olan arkadaşım Ahmet TOPRAK'a ve tez çalışmamda işlerimi kolaylaştıran, yardım etmekten çekinmeyen kıymetli arkadaşım Okan ATEŞAL'a içtenlikle teşekkür ederim...

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	vi
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK BİLGİLER	5
2.1. Güneş Enerjisinin Önemi	5
2.2. Fotovoltaik İnce Filmler ve Yeni Nesil Fotovoltaikler.....	6
2.2.1. Organik Güneş Pilleri.....	6
2.2.2. Tandem Güneş Hücreleri.....	7
2.2.3. Çok Katlı İnce Film Güneş Hücreleri.....	8
2.3. Kuantum Noktalı Güneş Pilleri	9
2.4. Arabant Güneş Pilleri	10
2.5. Boyuta Bağlı Elektronik Bant Yapısının Değişimi.....	13
2.6. Germanyum Bant Yapısı Üzerine Teorik Modeller	15
2.7. İnce Film ve Teknolojik Uygulamalardaki Önemi	18
2.8. İnce Film Büyütme Teknikleri.....	19
2.8.1. Spin Kaplama – Sol-Gel Yöntemi.....	19
2.8.2. Elektrokimyasal Kaplama Yöntemi	21
2.8.3. Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD) Sistemleri.....	22
2.8.4. Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD) Sistemleri	24
2.8.4.1. Elektron Demeti Buharlaştırma Yöntemi	24
2.8.4.2. Termal Buharlaştırma Yöntemi	25
2.8.4.3. Magnetron Sputter (Kopartma) Yöntemi	26
2.8.4.4. X-Işınları Kırınımı (XRD).....	29
2.8.4.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi.....	30

2.8.4.6.	Raman Spektroskopisi Analizi	31
3.	MATERYAL VE YÖNTEM	31
3.1.	ZnO ve ZnO:Ge Çok Katlı İnce Filmlerin Büyütülmesi.....	31
3.1.1.	RTA İşlemi ile Ge Nanoparçacıkların Oluşturulması	35
3.1.2.	Örneklerin Yapısal Karakterizasyonu	37
3.1.2.1.	X-Işınları Kırınımı (XRD) Analizleri	37
3.1.2.2.	Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi.....	42
3.1.2.3.	Raman Spektroskopisi Analizi	47
3.1.2.4.	Optik Özellikler-Fotoluminesans (PL) Ölçümleri.....	49
3.2.	PN Heteroeklem Diyot ve Güneş Hücresi Fabrikasyonu ve Karakterizasyonu	53
3.2.1.	ZnO:Ge/Si/Safir Alttaş P-N Diyot Çalışması	53
3.2.1.1.	Kimyasal Aşındırma Geliştirme Çalışmaları	53
3.2.1.2.	Diyot Fabrikasyonu.....	54
3.2.1.3.	I-V Karakterizasyonu	58
3.2.2.	ZnO:Ge/Si Alttaş P-N Diyot Çalışması	60
3.2.2.1.	Diyot Fabrikasyonu.....	60
3.2.2.2.	I-V Karakterizasyonu	60
3.2.3.	ZnO:Ge/Si Alttaş P-N Diyot-Güneş Hücresi Çalışmaları	62
3.2.3.1.	Diyot Fabrikasyonu.....	62
3.2.3.2.	IV Karakterizasyonu	64
3.2.3.3.	Kısa Devre Akımı ve Açık Devre Gerilimi Ölçümü.....	73
4.	SONUÇ.....	76

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

E_g	Yasak Enerji Aralığı
Ar^+	Argon İyonu
e^-	Elektron

Kısaltmalar

CO_2	Karbondioksit
Si	Silisyum
Ti	Titanyum
Al	Alüminyum
GaAs	Galyum-Arsenit
TCO	Geçirgen İletken Oksit
XRD	X-Işını Kırınımı
ZnO	Çinko-Oksit
ZnO:Ge	Germanyum katkılı Çinko-Oksit
QD	Kuantum Noktası
QD-IBSC	Kuantum Noktalı Arabant Güneş Hücresi
PR	Fotoaktif polimer, Fotorezist (Fotodirenç)
Si_xN_y	Silisyum-Nitrür
SiO_2	Silisyumdioksit
CVD	Kimyasal Buhar Biriktirme
PECVD	Plazma Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme
RF	Radyo Frekansı
DC	Doğru Akım
RTA	Hızlı Isıl Tavlama
NP	Nanoparçacık
TLM	İletim Hattı Modeli

PL	Fotolüminesans
DI Su	Deiyonize Su
MSM	Metal-Yarıiletken-Metal Diyot
No O2	Reaktif olmayan işlemle üretilen örnek
WO2	Reaktif işlemle üretilen örnek
(r.b.)	Rastgele birim

1. GİRİŞ

Evrenin işleyişinin -ve dolayısıyla canlılığın- en temel gereksinimi enerjidir. Bilindiği üzere kütlenin dahi kaynağı enerjidir. Medeniyetin gelişimiyle ve dünya canlılarının popülasyonundaki artışla birlikte enerji gereksinimi hızlanarak artmıştır ve artmaya devam etmektedir. Yaşamı kolaylaştıran en basit teknolojik ürünlerden en karmaşık sistemlere kadar tümü ancak enerji kullanarak işlevlerini yerine getirebilmektedir. Dünyadaki biyolojik ve ekolojik sistemlerin enerji kaynağı da Güneş'tir. Tüm canlılık Güneş'ten doğrudan gelen veya dolaylı olarak Güneş kaynaklı enerji biçimlerini kullanmaktadır. Her geçen gün gelişmekte olan teknolojinin vazgeçilmez olduğu günümüzde enerji ihtiyacını karşılayabilmek için enerji arayışları da artmıştır. Enerji arayışının sonucu olarak fosil yakıtlar yaygın bir şekilde kullanılmıştır ve hâlâ kullanılmaktadır. Bunların yanında nükleer enerji ve yenilenebilir enerji türleri kendilerini göstermektedir. Doğadaki enerji potansiyelleri genellikle elektrik enerjisine çevrilerek insanların hizmetine sunulmaktadır. Fosil yakıtların enerji ihtiyacını karşılama amacıyla kullanımı, doğaya ve canlılara büyük zararlar verdiği bilinmektedir. Fosil yakıtların kullanımı ile ortaya çıkan CO₂, atmosferde sera etkisini artırdığı için küresel ısınmayı artırmaktadır. Bu durum ekolojik dengeyi tatlı su kaynaklarını ve hava kirliliği ile canlılığı tehdit etmektedir. Ayrıca fosil yakıtların tükenmeye yüz tuttuğu bilinmektedir. Bu nedenle temiz ve yenilenebilir enerji kaynaklarının bulunmasına ihtiyaç olduğu anlaşılmıştır. Yenilenebilir enerji kaynakları sınıfında rüzgâr enerjisi, hidroenerji, jeotermal enerji ve güneş enerjisi yer almaktadır. Bu enerji türlerinden hidroenerjinin ekolojik dengeyi olumsuz etkilediği bilinmektedir. Rüzgâr enerjisinin elektriğe dönüştürülmesinde kullanılan rüzgâr türbinleri de bulunduğu bölgede rüzgâr akışını bozduğu için çevresel olarak zararlı olduğuna yönelik görüşler bulunmaktadır. Ayrıca rüzgâr türbinlerinin yerleştirilmesi için çok geniş alanlara ihtiyaç bulunmaktadır ve maliyet açısından pahalı bir teknolojidir. Bu türbinler yakın bölgelerde bulunan canlıları (arılar, kuşlar ve yeraltı canlılarını)

olumsuz etkilemektedir. Gürültülü çalışan bu sistemler yakın bölgelerdeki insanlar açısından da rahatsız edici olmaktadır. Bunların yanında, rüzgâr akış miktarı bu sistemlerin çalışmasında büyük önem arz etmektedir. Bu da her zaman türbinlerin çalışmayacağı anlamına gelmektedir. Rüzgâr miktarı bir bölge için önceden kestirilemez ve rüzgâr türbinlerinin kurulacağı bölgelerde rüzgâr akış miktarı netleştirilemez. Bu durum karşısında güneş enerjisi ve jeotermal enerji daha avantajlı olduğunu göstermektedir. Belli bölgeler için yılda güneşlenme miktarı belirlenebilmektedir. Bu durum jeotermal enerji için de geçerlidir. Bölgedeki jeotermal enerji potansiyelinin miktarı önceden belirlenebilir. Bu da santrallerin kurulacakları yeri netleştirmede fayda sağlamaktadır [1]. Enerji gereksinimini gidermek amacıyla yaygın bir biçimde kullanılan enerji türü ise nükleer enerjidir. Fizyon ve füzyon reaksiyonlarında açığa çıkan enerjinin elektrik enerjisine dönüştürülerek kullanılmasına dayanan bir yöntemdir. Esas olarak çevre açısından zararı olmayan bu yöntemin uygulama gücü ve güvenlik problemleri bulunmaktadır. Nükleer reaksiyonlarda açığa çıkan enerji fosil yakıtların yanma reaksiyonlarında açığa çıkan ile karşılaştırıldığında oldukça yüksek olmaktadır. Bu da nükleer enerji santrallerini cazip kılabilmiştir. Nükleer enerji santralının kurulumu oldukça yüksek bütçeler gerektirmektedir. Fakat kurulmasından sonra etkin bir şekilde elektrik üretimi ile uzun vadede avantajlı olmaktadır. İşletilmesi sürecinde radyoaktif atıkların oluşması canlılar ve çevre için tehdit olabilmektedir. Tüm bu yöntemler arasında ucuz ve tamamen zararsız olanı güneş enerjisidir. Bilimsel ve teknolojik gelişmelerde şaşırtıcı sonuçlar, genellikle doğadan esinlenilerek geliştirilenlerdir. Bir uçağın, kameranın, fonksiyonel yüzeylerin geliştirilmesi, doğadan esinlenilerek mümkün kılınmıştır. Nanoteknoloji kavramı dahi doğanın içinde barındırdığı bir işleyiş mekanizmasının bilim dünyasına yansması olarak görülebilir. Enerji arayışı konusunda da bilim dünyası doğaya yönelerek tıpkı yeşil yapraklı bir bitkinin Güneş'ten gelen foton enerjisini doğrudan kullanması gibi Güneş'ten istifade etmeyi hedeflemiştir. Güneş

enerjisinden faydalanmak üzere yoğunlaştırıcı sistemler ve yarıiletken sistemler bulunmaktadır. Yoğunlaştırıcı sistemlerde parabolik aynalar kullanılarak su hattının ısıtılması sağlanır ve su buhar basıncı kullanılarak elektrik elde edilebilmektedir [2]. Yarıiletken güneş enerji sistemlerinde ise Güneşten gelen enerji doğrudan elektriğe dönüştürülmektedir. Bu, fotovoltaiik etkidir. Yoğunlaştırıcı sistemlerde çok fazla mekanik parça bulunması ve bu parçaların çok yüksek sıcaklıklara çıkmasından dolayı yaşlanma oluşmaktadır ve sıkça bakım gerektirmektedir. Yarıiletken güneş enerji sistemleri uzun yıllar dayanıklılığını koruyarak sık bakım gerektirmezler. Hem üretilmeleri düşük maliyetli olup hem de kurulum sonrası çalıştırılmasında yüksek maliyet gerektirmezler. Bu da diğer sistemlere göre yarıiletken güneş enerji sistemlerini avantajlı kılmaktadır. Güneş hücrelerinde ticari olarak tercih edilen yapı silisyum (Si) p-n diyot güneş hücresi yapısıdır. Nanoteknolojik üretim yöntemleri kullanılarak düşük maliyette güneş hücresi üretimi yapılabilmektedir. 2014 yılı itibarı ile Si güneş hücrelerinde Watt (W) başına maliyet 0.36 \$'lara kadar inmiştir [3]. Ticari güneş hücrelerinde verimlilik %19 seviyelerindedir. Daha üstün üretim teknikleri kullanılarak bu değer %30'lara çıkmaktadır. Bunun artırılmasına yönelik çeşitli bilimsel çalışmalar bulunmaktadır. Özel tasarlanmış Si güneş hücreleri ile verimin arttığı bilinmektedir. Fakat üretim güçlükleri nedeniyle ticari olarak daha basit güneş hücreleri tercih edilmektedir. Bunların yanında ince film güneş hücreleri, çoklu bant tandem hücreler, organik güneş pilleri ve kuantum noktalı güneş hücreleri gibi birçok yapıda güneş pili üretilmekte ve araştırılmaktadır. Geleneksel tasarımlarda güneş hücresinin üst yüzeyinden elektriksel kontak alabilmek için üst yüzeyde geniş alan kaplayan metal ızgaralar kullanılmaktadır. Bu da Si malzemeyi gölgeleyerek güneş ışığından yeterince faydalanılmasına engel olmaktadır. Bunu önlemek için Si üzerine, geçirgen iletken oksit (TCO) malzemeleri ince film olarak kaplanıp tüm yüzeyden akım toplayabilen ve p-n heteroeklem yapı inşa etmeyi sağlayan yöntemler geliştirilmiştir. Bu çalışmada spektral olarak

birbirini tamamlayan geniş enerji bant aralığına sahip Germayum (Ge) nanoparçacık katkılı ve katkısız çinko-oksit (ZnO) filmler ile Silisyum alttaşın ortaya çıkardığı p-n heteroeklem yapıların fotovoltatik özellikleri incelenmektedir. ZnO film, düşük dalga boylarında tepkisi düşük olan Si'ü destekleyerek tüm görünür bölgede tepkisellik kazandırmayı sağlayacaktır. Bu çalışmada Ge nanoparçacık katkılı ZnO nanokompozit filmlerin ve katkısız ZnO filmlerin sentezlenmesi ile ve ZnO-Si heteroeklem yapısının fotovoltatik özelliklerinin incelenmesiyle ilgilenilmektedir.

2. TEORİK BİLGİLER

2.1. Güneş Enerjisinin Önemi

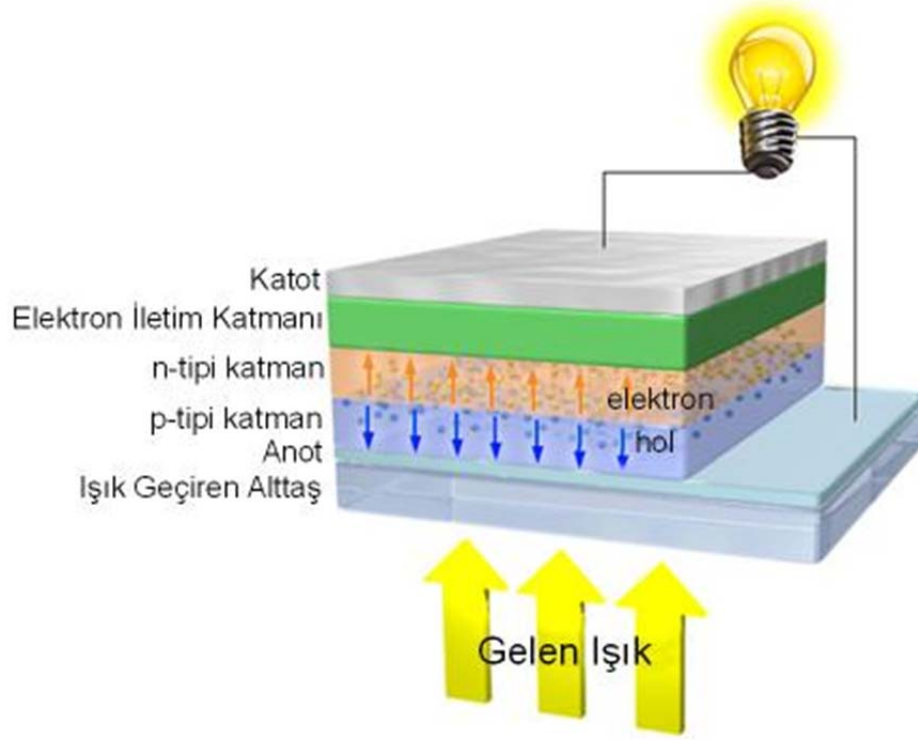
Güneş enerjisi dünya enerji kaynaklarının temelidir. Günlük yaşamda kullanılan en yaygın enerji türü elektriktir. Bu nedenle Dünya'daki enerji kaynakları genel olarak elektrik üretmek için kullanılmaktadır. Biliniyor ki bir termodinamik sistemde enerji türleri arasında dönüşüm kayıpsız olamaz. Yani kömürden elde edilen ısı enerjisi suyu buharlaştırırken, su buharı türbinleri döndürürken, türbinler kinetik enerjiyi elektriğe dönüştürürken her bir dönüşüm adımında enerjide kayıp yaşanmaktadır. Ayrıca bu dönüştürücü sistemlerin her biri fazladan birer maliyet kaynağı olmaktadır. Kullanılan enerji kaynağı yerine konulmaz bir şekilde tükenmektedir. Bu durum yenilenebilir olmayan diğer enerji kaynakları için de geçerlidir. Çevreye verdiği zararlar doğa tarafından telafi edilemeyecek noktalara ulaşabilecektir. Güneş enerjisi yenilenebilir kaynaklar arasında dahi en temiz ve maliyeti en düşük olanıdır. Milyarlarca yıldır Güneş tarafından ışınlanan Dünya bugünkü halini bu sayede almıştır. Teknoloji ve insan nüfusu gelişmiş olsa da enerji gereksinimini karşılamak için bu düzenin bozulmasına neden olabilecek yöntemler dışındaki yöntemler tercih edilmelidir. Güneş enerjisi ile elektrik üretimi bu beklentiyi karşılayan bir yöntemdir. Bu nedenle güneş enerjisi önemini her geçen gün artırmaktadır. Bunun farkında olan Avrupa ülkeleri enerji üretiminde güneş enerjisine yönelimlerini de artırmaktadır. Güneş enerji sistemleri bireysel olarak evlerde ve işyerlerinde küçük hacimdeki binaların ihtiyacını karşılayacak şekilde tasarlanıp uygulanabilmektedir. Araştırmacılar gelecekte yaygınlığının artacağına farkında olup bu alanda yeni ürün ve teknolojiler geliştirmek için güneş enerjisi sistemleri, fotovoltaik malzeme ve aygıtlar üzerine araştırmalarını yoğunlaştırmaktadırlar. Bununla ilgili olarak yarıiletken teknolojisi, ince film ve vakum teknolojisi, malzeme bilimi, mikro ve nanofabrikasyon alanlarında araştırma ve geliştirme faaliyetleri hızla artmaktadır.

2.2. Fotovoltaik İnce Filmler ve Yeni Nesil Fotovoltaikler

Son dönem bilimsel çalışmalar Si güneş hücrelerinden sonra geliştirilen ince film güneş hücreleri kendini göstermektedir. Bir alttaş üzerine büyütülen tek veya daha fazla ince film katmanı içeren, güneş ışığını elektriğe çeviren aygıtlara ince film güneş pili denilmektedir [4]. Yüksek verimlilik, uygulama ve üretim kolaylığı, düşük maliyet gibi avantajlar sağlanması hedeflenen tasarımlarla kristal Si güneş pillerinden sonra "ikinci nesil güneş pilleri" olarak karşımıza çıkmaktadır [5]. İnce film güneş pillerine örnek olarak organik güneş pilleri, tandem hücreler, çok katlı ince film güneş pilleri ve kuantum noktalı güneş pilleri verilebilmektedir.

2.2.1. Organik Güneş Pilleri

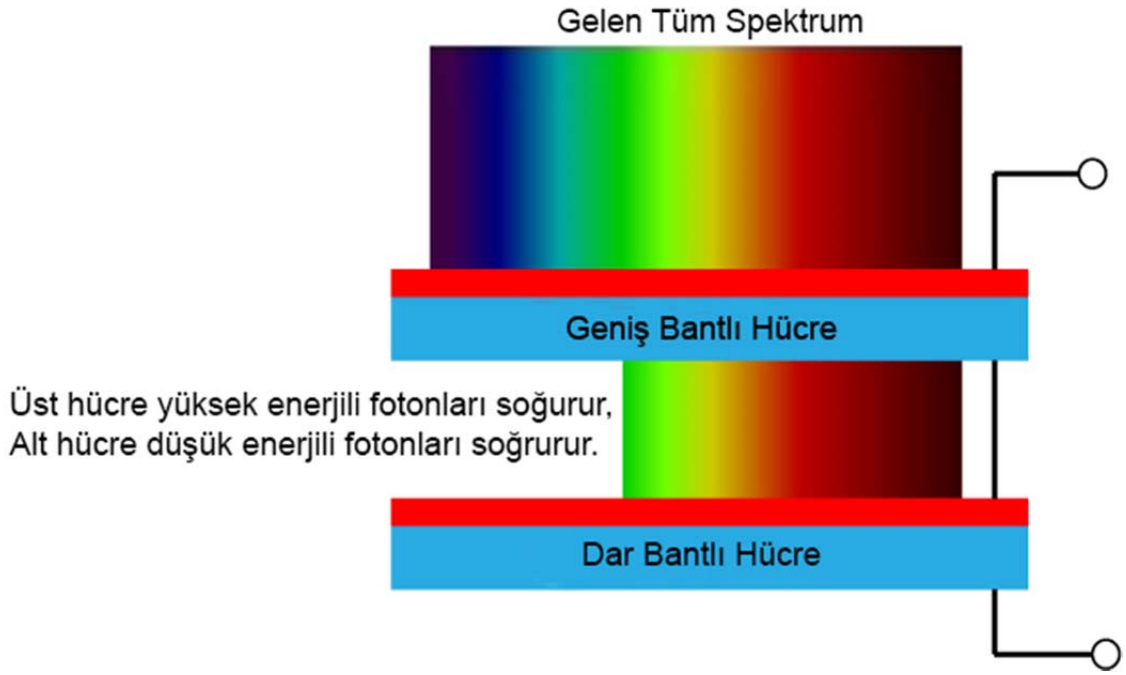
Organik (plastik) güneş pilleri, geleneksel inorganik güneş pillerine alternatif olarak geliştirilmiş fotovoltaiktir. Organik yarıiletken malzemeler kullanılarak donör ve akseptör katmanlar büyütülmesiyle güneş pili yapısı elde edilmektedir. Bu yapıların avantajları hafif ve esnek modüller halinde üretilebilmeleri, kısmi optik geçirgenlik, kolay ve düşük maliyetli üretim olarak görülmektedir. Laboratuvar düzeyi çalışmalarda verimleri %10 düzeylerine çıkmış olsa da ticari olarak sunulan ürünlerde verim %1.5-2.5 aralığında kalmaktadır [6]. Organik güneş pillerinde güneş ışığının elektriğe dönüşümü elektron-hol çifti oluşması yerine eksitonlar ile enerji dönüşümü yapmaktadır [7]. Organik yarıiletkenlerde elektron ve hollerin bağ enerjileri yüksektir. Bu nedenle verimleri de daha düşük kalmaktadır. Şekil 2.1'de organik güneş pilleri yapısına bir örnek gösterilmektedir [8]. Farklı tasarımlarda organik güneş pilleri bulunmaktadır. Organik güneş pillerinin yalnızca aktif katman ve elektron-hol toplayıcı katman barındıran türleri de bulunmaktadır. Bu tür yapılarda TCO ince filmler de kullanılmaktadır.



Şekil 2.1. Organik güneş pili yapısı [8].

2.2.2. Tandem Güneş Hücreleri

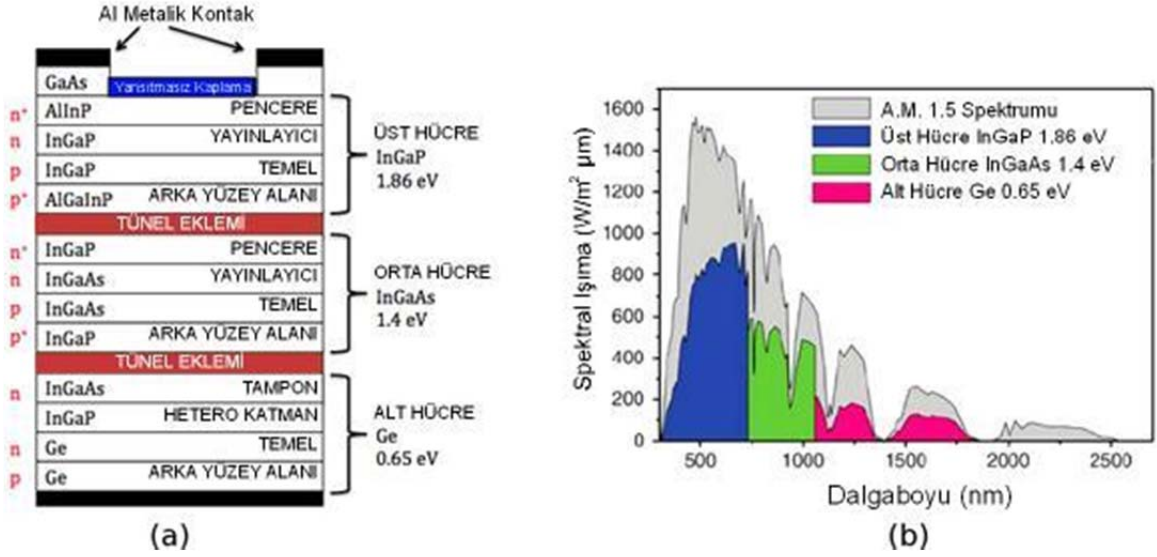
Tandem güneş hücreleri, güneş ışığının spektrumundan daha etkin bir şekilde istifade etmek üzere tasarlanmış birden fazla aşamalı güneş hücreleridir. Her bir aşamada güneş ışığı spektrumunun bir bölgesi soğurularak ışık, elektriğe dönüştürülmektedir. Soğrulmayan kısım bir alt katmandaki farklı özellikte bulunan güneş hücresi tarafından soğurularak mümkün merteye tüm görünür bölge spektrumundan yararlanmayı sağlamaktadır. Her bir katman kendi yasak enerji aralığının belirlediği dalga boylarını soğurarak elektrik üretimi yapar. Bu yapılar ardışık olarak dizilimlendikleri gibi tek başlarına da kullanılabilirler. Farklı yasak enerji aralığına sahip hücrelerin sayısının artışı verimi artırmaktadır. %60'ın üzerine kadar çıkarabilmektedir. Şekil 2.2'de tandem hücrelerin yapısını ve çalışma biçimi yer almaktadır [9].



Şekil 2.2. Tandem güneş hücrelerinin yapısı ve çalışması [9].

2.2.3. Çok Katlı İnce Film Güneş Hücreleri

Çok katlı ince film güneş hücreleri farklı yasak enerji aralığında enerji dönüşümü sağlayacak kısımlar barındırması açısından tandem hücrelerle benzerlik göstermektedirler. Fakat bu tür güneş hücrelerinde tandem hücrelerden farklı olarak tüm katmanlar tek bir alttaş üzerine büyütülmektedir. Üst üste büyütülen p-n heteroeklem yapıları ile birbirine seri olarak bağlı farklı yasak enerji aralığına sahip ve dolayısıyla farklı dalga boylarında soğuruculuğa sahip bitişik bir yapı elde edilmektedir. Bu tür bir yapı elde edilirken katmanlardaki malzemenin enerji bant aralığı yarıiletkenin kompozisyonu değiştirilerek belirlenir. Bu yapıda güneş hücrelerinde verim %9 seviyelerinde olsa da laboratuvar ortamında geliştirilenlerde %30'lara kadar çıkmaktadır. Şekil 2.3'te çok katlı ince film güneş hücrelerinin yapısı ve spektral davranışı yer almaktadır [10].

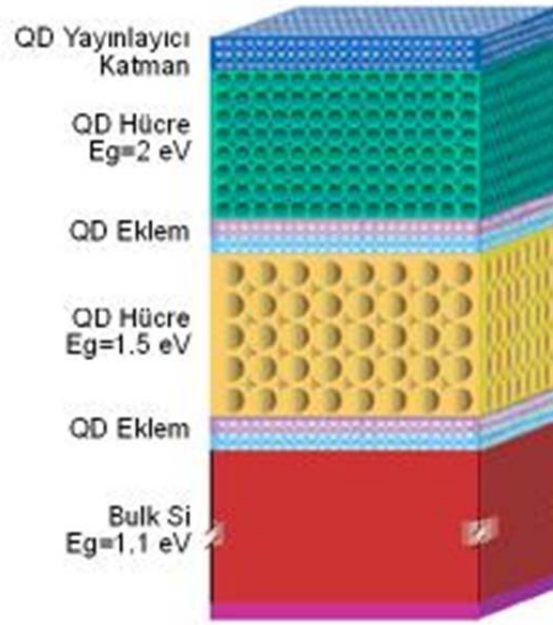


Şekil 2.3. Çok katmanlı güneş pili (a) ve katmanların spektral davranışı (b) [10].

2.3. Kuantum Noktalı Güneş Pilleri

Kuantum noktalı (QD) güneş pilleri, soğurucu malzeme olarak kullanılan kuantum noktalarının büyüklüklerini değiştirerek soğurulacak dalga boyunu değiştirmeye imkân sağlayan bir güneş pili tasarımıdır. Son yıllardaki yüksek verimli ve düşük maliyetli güneş pili üretimi fikri literatüre "üçüncü nesil güneş pilleri" olarak gösterilen kuantum noktalı güneş pillerini kazandırmıştır [5]. Kuantum noktalarının büyüklüğüne bağlı olarak enerji bant aralığı değişmektedir. Bu özellikten faydalanarak farklı dalga boylarında aktif soğurucu malzemeler elde edilmektedir. Kristal kuantum noktalar aktif malzeme matrisi içinde yerleştirilmektedir. Bu malzemeler güneş pillerinin verimini artırmak için de kullanılmaktadır. Gelen ışık ile sıradan Si güneş pilleri bir tane uyarılmış elektron oluştururken kuantum noktaları ile bu sayı 7'lere çıkabilmektedir [11]. Kuantum nokta matris yapıları, birçok çeşit güneş hücresi yapısında verimi artırma amaçlı kullanılabilir. Bunlar, tandem güneş hücreleri, çok katmanlı ince film güneş pilleri ve organik güneş pilleri olabilmektedir. Kuantum nokta elde edilen malzemeler Si, SiO₂ gibi malzemeler olmaktadır. Toksik olmayan Si malzemeler güneş

enerji sistemlerinin çevre dostu sistemler olmalarını destekledikleri için tercih edilmektedir. Kuantum noktalar sayesinde Si'un enerji bant aralığı değiştirilebilmektedir. Şekil 2.4'te bu tasarıma örnek bir tandem güneş hücresi görselleştirilmiştir [12].

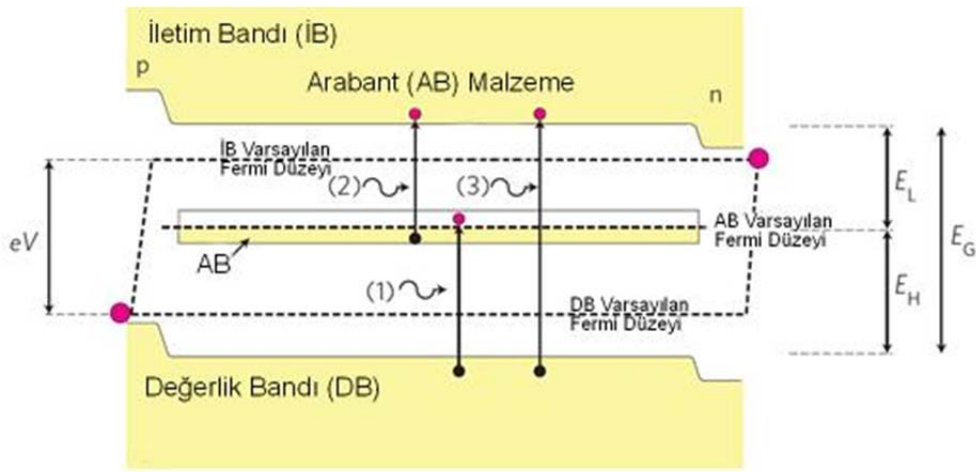


Şekil 2.4. Kuantum noktalı tandem güneş hücresi.

2.4. Arabant Güneş Pilleri

Arabant güneş pilleri tek ve geniş enerji bandına sahip güneş pillerinin verimini artırma amacı ile ortaya çıkmış bir güneş pili modelidir [13]. Geleneksel Si güneş pillerinde enerji bant aralığı geniş ve tektir. Bu geniş bant aralığında bir bölgede oluşturulacak ara bant sayesinde elektronları uyarmak için daha düşük enerjilerdeki fotonlar yeterli olabilecektir. Ara bölgede yerleşmiş enerji bant seviyesi sayesinde değerlik bandında bulunan elektronlar büyük enerji bandını aşmak zorunda kalmadan aşamalı olarak önce ara banda, oradan da iletim bandına ulaşabilmektedir. Ayrıca ara bant malzemesine ait elektronlar da uyarılarak iletim bandına ulaşabilmektedir. Tek bantlı güneş

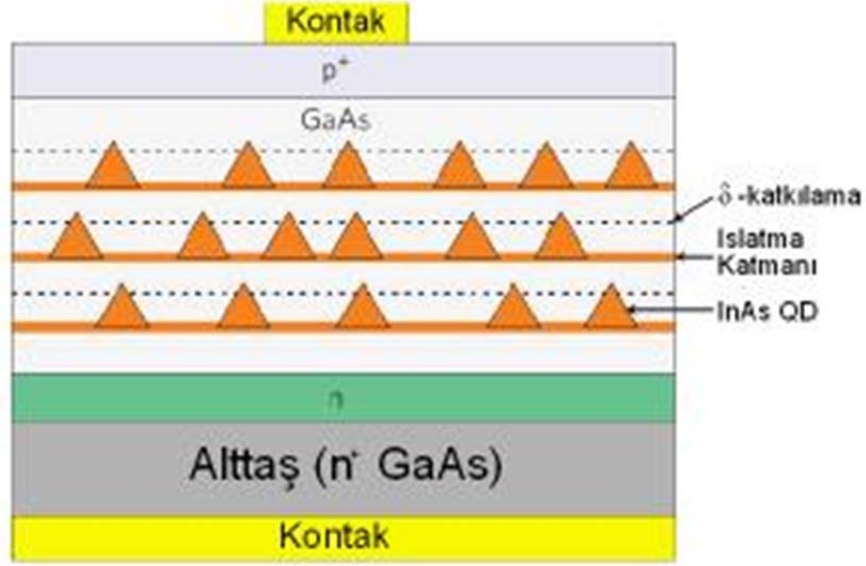
pillerinde elektronun uyarılma olasılığı daha düşüktür. Geniş yasak enerji aralığını parçalara ayıran ara bant modelinde daha düşük enerjili fotonlarla muhatap olabilen bant yapısında soğurulma ve elektron-hol çifti oluşma olasılığı artmaktadır. Bu da güneş pilinde açık devre voltajını düşürmeden ışık kaynaklı akımı artırmaktadır. Böylece güneş pilinin verimi artmaktadır [14]. Şekil 2.5'te ara bant içeren yarıiletkenin bant diyagramı oluşturulmuştur.



Şekil 2.5. Arabant güneş pilinin enerji bant diyagramı [15].

Arabant enerji yapısına sahip malzeme elde etmek için çeşitli yöntemler bulunmaktadır. Bunlardan bazıları, doğrudan sentezleme ve kuantum noktalı arabant güneş hücreleridir (QD-IBSC). Doğrudan sentezleme işleminde bileşik yarıiletken malzemelerin büyütülmesi sırasında metaller ile katkılanmasıyla ara bant yapısına sahip yarıiletken malzeme elde edilmektedir [14,16]. Buna örnek olarak GaAs yarıiletken malzemesine Ti katkılanması ile elde edilen Ga_4As_3Ti yapısı ve Ti katkılı Si verilebilir. Ayrıca bunlara Ge katkılı ZnO yapıları da örnek olarak verilebilmektedir. Kuantum noktalı arabant güneş hücrelerinde yarıiletken malzemelerden elde edilen 5-15 nm aralığında boyuta sahip nanoparçacıkların üretilmesi ve bunların bir matris içine yerleştirilmesiyle elde edilmektedir. Matris malzemesi bariyer malzeme

olup yüksek enerji bant aralığına sahip olmalıdır. Bu elde edilen QD'lı bariyer malzeme p ve n tipi katmanlar ile sandviç edilerek güneş pili yapısı elde edilebilmektedir [14]. Şekil 2.6'da QD-IBSC yapısını anlatan bir görsel bulunmaktadır.



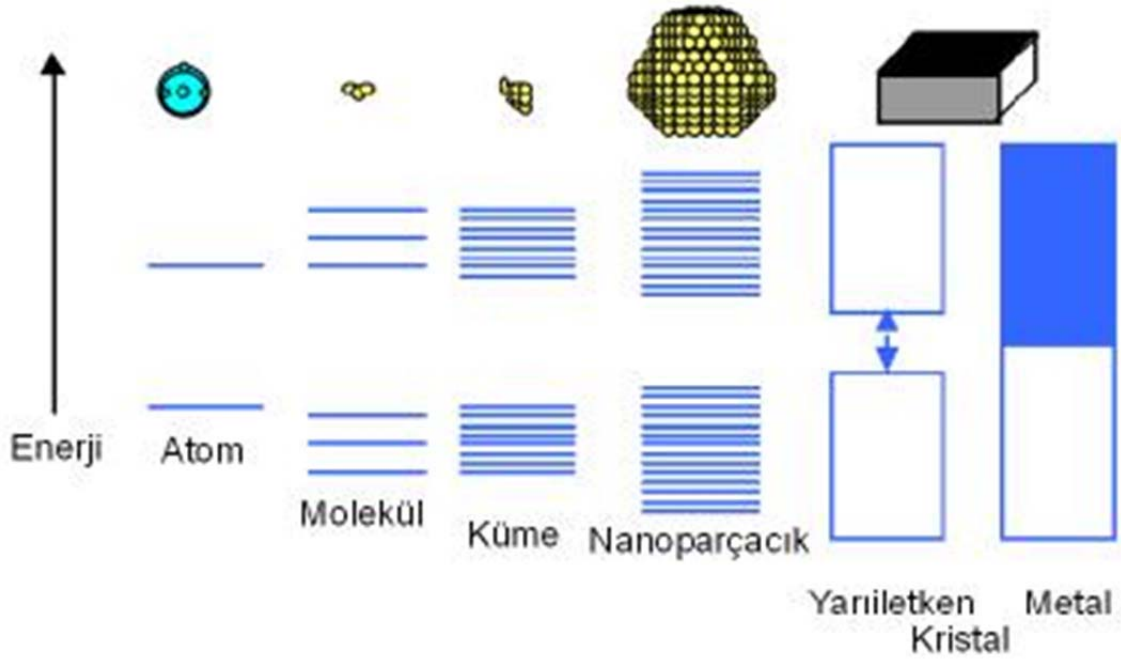
Şekil 2.6. InAs QD içeren GaAs QD-IBSC aygıt yapısı [15].

Güneş hücreleri, yüksek enerjili fotonlar dışında uyarılma olasılıklarının düşük olması nedeniyle enerji dönüşüm veriminde %40.7 gibi bir limite sahiptir. Arabant olgusu yüksek enerjili foton bağımlılığını kırdığı için bu limitin ilerisine geçmeyi mümkün kılmıştır [17]. İnce film büyütme yöntemleri ile üretilen bu yapılar teknolojsi gereği düşük maliyet vadetmektedir. Enerji dönüşüm verimi de geleneksel yöntemlere göre yüksek olduğu için elde edilen güç değerleri için maliyet daha da düşük sayılabilmektedir.

Arabant yarıiletken yapılar tandem güneş hücreleri ve çok katlı ince film güneş hücreleri gibi yapılarda da soğurucu aktif malzeme olarak kullanılmaktadır. Bu şekilde güneş hücrelerinin verimi artabilmektedir. Elektromanyetik spektrumun farklı bölgelerinde yüksek verimle enerji dönüşümüne imkân sağlanmaktadır.

2.5. Boyuta Bağlı Elektronik Bant Yapısının Değişimi

Bilindiği gibi malzemeler nanometre boyutlarına indiklerine fiziksel özelliklerinde değişimler meydana gelmekte ve buna bağlı olarak farklı davranışlar göstermektedirler. Yarıiletken nanokristaller de bu şekilde boyutlarının küçülmesi ile elektronik ve optik özelliklerinde değişimlere uğramaktadırlar. Bu değişimler iki grupta incelenebilir. Birincisi yüzey-hacim oranıdır. Parçacık boyutu küçüldükçe yüzey ile hacmi arasındaki oran büyümektedir. Bu nedenle yüzey etkileri ihmal edilebilir olmaktan çıkarak parçacığın davranışını etkilemektedir. Yüzeyde bulunan kararsız atomlar sayesinde parçacıkların bağlanma özellikleri ve elektriksel iletim özellikleri değişime uğramaktadır. Bir diğer etki ise metal ve yarıiletken nanokristallerdeki elektronik etkidir. Parçacık boyutunun küçülmesiyle birlikte elektronik bant yapısında değişim meydana gelmektedir. Metalde bulk (yığın) durumda değerlik ve iletkenlik bandında durum yoğunlukları süreklilik göstermektedir. Nanokristal yapıya ulaşıldığında bu süreklilik ortadan kaybolarak enerji bantları ayrık enerji düzeylerine bölünmektedir. Parçacık boyutunun küçülmesiyle bu enerji düzeyleri arasındaki farklar büyümektedir. Yarıiletken malzemelerde ise bulk yapıda da değerlik ve iletkenlik bantları ayrık durumdadır. Fakat bu bantlar kendi içlerinde sürekli durumdadır. Parçacık boyutunun küçülmesiyle birlikte bantlar arasındaki aralık genişlemektedir ve bant yapısı enerji düzeylerine ayrılmaktadır. Parçacık boyutu De Broglie dalgaboyundan küçük olduğu durumda parçacık içindeki elektronlar Kuantum Mekaniksel olarak kutu içine hapsolmuş parçacık olarak davranmaktadır. Hapsolan elektron nanoparçacığın boyutu ile sınırlandırılmış olur. Bu durum kuantizasyon etkisi olarak bilinmektedir. Bu boyularda olan parçacıklar kuantum nokta (QD) olarak da adlandırılmaktadır. Kuantum noktaya dönüşen metal atom kümecikleri yarıiletken davranışı göstermeye başlamaktadırlar. Şekil 2.7’de boyuta bağlı olarak bant yapısındaki değişim gösterilmektedir.



Şekil 2.7. Parçacık boyutuna bağlı enerji bant yapısındaki değişim [18].

Parçacık boyutu küçüldükçe elektronik uyarılma enerjisi de yükselmektedir. Serbest parçacıklar için enerji ve kristal momentumu belirlenebilmektedir. Fakat çok daha küçük kristal boyutlarına inilerek elektronlar için konumdaki belirsizliğin sınırlandırıldığı durumda momentumun ve enerjinin belirsizliği artmaktadır. Bu durum "Heisenberg belirsizlik ilkesi"nin sonucudur. Eşitsizlik (2.1) belirsizlik ilkesini açıklamaktadır. " Δp " momentumdaki belirsizlik, " Δx " konumdaki belirsizliktir. " \hbar " Plank sabitidir.

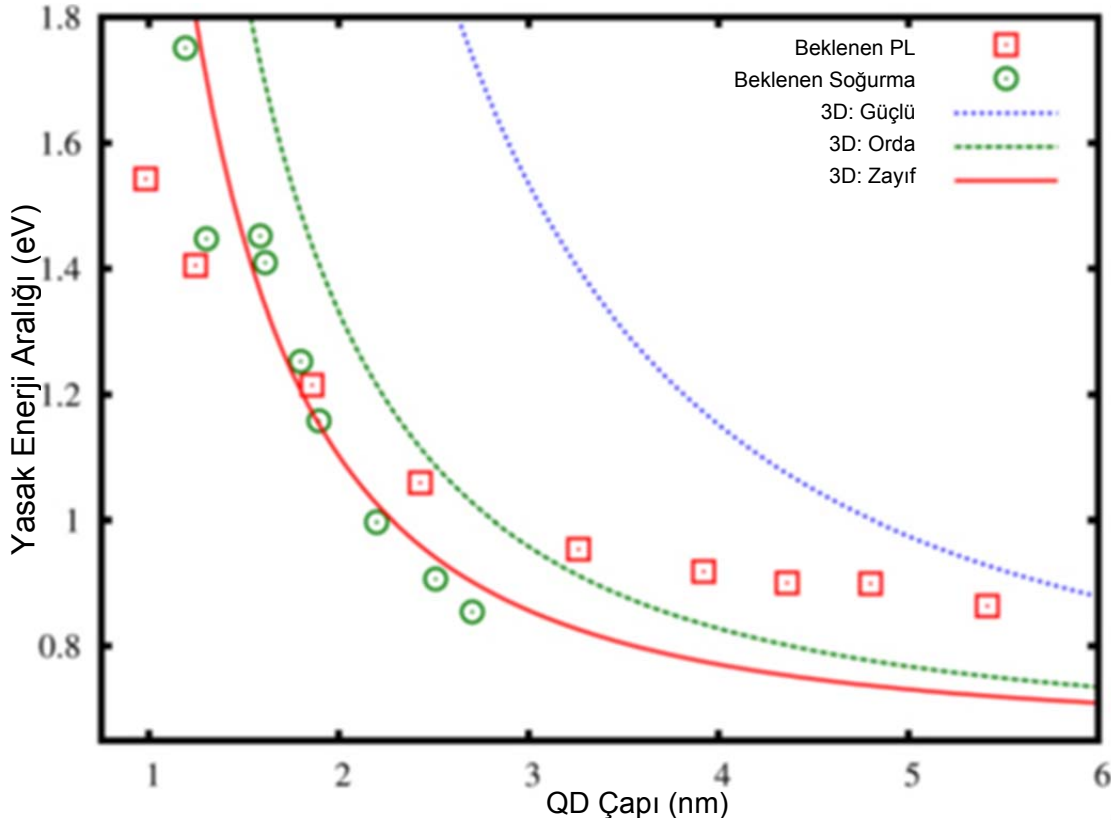
$$\Delta p \Delta x \geq \hbar/2 \quad (2.1)$$

Yeterince küçük boyutlara inildiği zaman yarıiletken kristalde değer ve iletkenlik bandındaki durum yoğunlukları azalmaktadır. Enerji bant aralığının genişlemesi de bu duruma bağlıdır [18]. Parçacık boyutu değiştirilerek QD nanoparçacıkların bant aralığı ayarlanabilmektedir. Böylece nanoparçacıkların soğuruculuk gösterdiği dalga boyu ayarlanabilmektedir.

2.6. Germanyum Bant Yapısı Üzerine Teorik Modeller

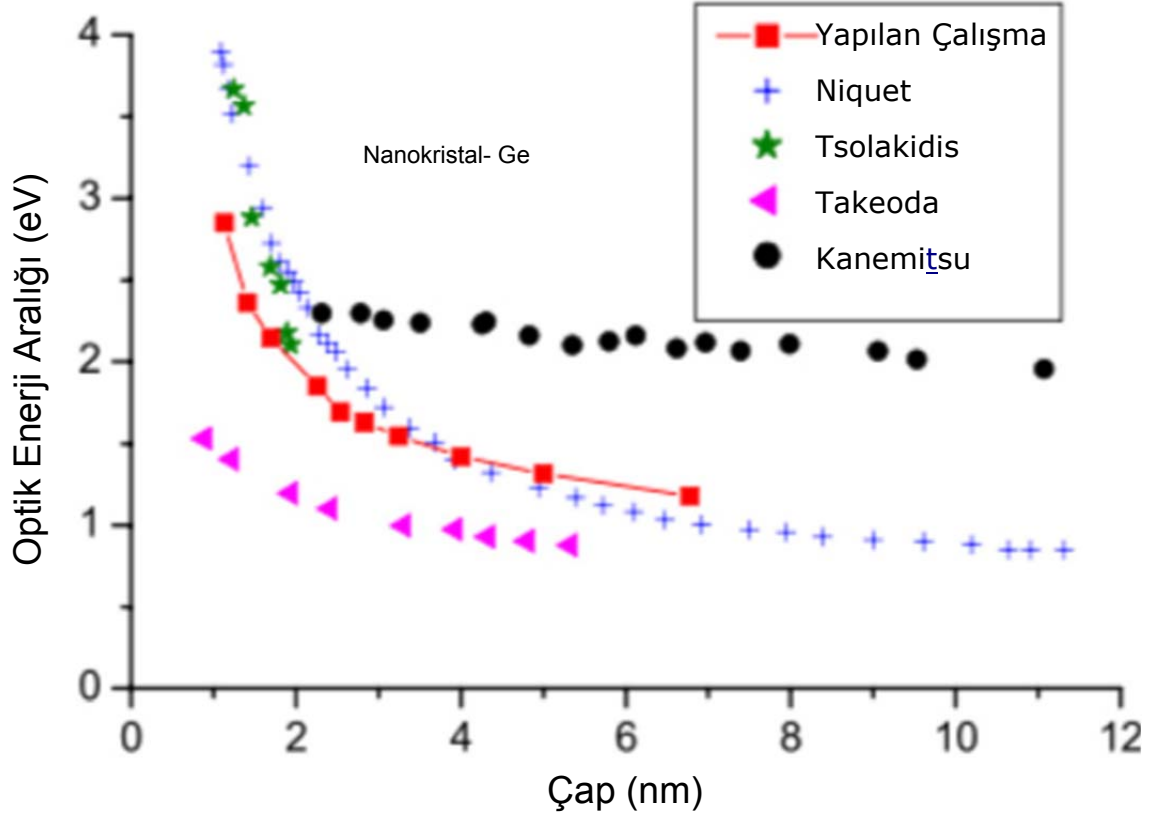
Germanyum kristali silisyum kristali gibi doğrudan olmayan (indirect) yasak enerji aralığına sahiptir. Si ve Ge nanoyapılarında kuantum sınırlama etkisi (quantum confinement effect) üzerine yapılan teorik bir çalışmada E. G. Barbagiovanni ve arkadaşları boyuta bağlı bant yapısındaki değişimi şöyle açıklamaktadırlar [19]: "Doğrudan olmayan yasak enerji aralığına sahip yarıiletken malzemelerde momentumun korunumu için fonon saçılmaları meydana gelmektedir. Fakat bu durum kuantum sınırlanma etkilerinin (quantum confinement effect) görüldüğü nanoparçacık boyutlarında değişiklik göstermektedir. Ge atomu için kuantum sınırlama etkilerinin görüldüğü büyüklükler 24 nm'lik Bohr yarıçapından küçük olan parçacıklarda enerji geçişleri kısıtlı enerji düzeyleri arasında meydana gelmektedir. Kuantum sınırlama etkisi üç evrede incelenmiştir. Bunlar, "zayıf sınırlama", "orta sınırlama" ve "güçlü sınırlama" evreleridir. Bu evrelerin oluşumunu belirleyen şey parçacık boyutunun küçülmesiyle bant aralığının büyümesindeki miktardır. Zayıf olan sınırlama etkilerinde parçacık boyutu küçüldükçe bant aralığında az miktarda bir büyüme oluşmaktadır. Orta sınırlama etkileri ise zayıf sınırlama etkilerine göre nispeten daha büyük değişimlere neden olmaktadır. Fakat güçlü sınırlama evresinde bant aralığı belirgin bir şekilde büyüyerek durum yoğunluklarında azalmaya neden olmaktadır. Bu da enerji düzeyleri arasındaki geçişleri sınırlandırmış olmaktadır. Parçacık boyutu küçüldükçe elektronlar ve holler için konum daralmış olmaktadır. Belirsizlik ilkesine göre parçacık boyutunun küçülmesiyle momentumdaki yani ters uzay vektörü olan "k" vektöründeki belirsizlik artmaktadır. Bu da vektör seçimini zorlaştırmaktadır. Böylece elektron-hol yeniden birleşmesi (recombination) "doğrudan" gerçekleşmektedir. Doğrudan geçişe doğru kayma olurken fonon titreşimlerinde azalma olacaktır. Bu olgu 2.5 nm'den küçük boyutlardaki Ge nanoparçacıklarda ortaya çıkmaktadır."

Şekil 2.8’de orta sınırlama etkisinden güçlü sınırlama etkisine geçen Ge nanoparçacıklarda boyuta bağlı bant aralığındaki değişim gösterilmektedir. Deneysel sonuçlar ile modelleme arasında uyum olduğu gösterilmektedir.



Şekil 2.8. Ge NP’larda boyuta bağlı bant aralığı değişimi [19].

Aynı çalışmada farklı araştırmacıların yaptığı çalışmalarla karşılaştırma yapılmıştır. Diğer çalışmalarla da benzer sonuçlar elde edilmiştir. Bununla ilgili Şekil 2.9’da boyuta bağlı bant aralığındaki değişimler gösterilmektedir.



Şekil 2.9. Farklı çalışmalarda boyuta bağlı bant aralığındaki değişim.

Görüldüğü gibi bant yapısının belirgin değişimi, sınırlama etkisinin daha yoğun olarak görüldüğü 6 nm'nin altındaki nanoparçacıklarda ortaya çıkmaktadır. Boyuta bağlı olarak dar bant aralığından geniş bant aralığı değerlerine kadar Ge nanoparçacıkların boyutları değiştirilerek soğuracağı dalga boyunun ayarlanabilmesi mümkün olmaktadır. Literatüre kazandırılmış bu bilgilerin ışığında bu tez çalışmasında katkılama düzeyine bağlı olarak elde edilen Ge nanoparçacıkların, ZnO:Ge nanokompozit filmlerde optik soğurmaya etkisi incelenmiştir. Çok katlı film olarak büyütülen ZnO:Ge ince filmlerde katkılama miktarına bağlı olarak tavlama işlemiyle birlikte oluşturulan Ge nanoparçacıkların boyutlarının soğuruculuğa etkileri incelenmiştir.

Bu tez çalışmasında hızlı ısıl tavlama yöntemiyle nanoparçacık yapıya dönüştürülen Ge katmanlarının ZnO filmin yapısal, elektriksel ve optik soğurma özelliklerini nasıl etkilediği incelenmiştir.

2.7. İnce Film ve Teknolojik Uygulamalardaki Önemi

İnce film, nanometre boyutlarından mikrometre boyutlarına kadar kalınlıklara sahip malzeme katmanlarına verilen isimdir. İnce filmler çok az miktarda malzeme kullanarak gerekli işlevleri yerine getirebilecek sistemler üretebilmeye imkân sağlamaktadır. İnce film malzemeler, malzemenin yığın haldeki fiziksel özelliklerini taşımakla beraber nanometre boyutlarında yeni özellikler de kazanmaktadırlar. Çok düşük maliyetlerle işlevsel ve küçük sistemlerin üretilmesi sağlanmaktadır. İnce film teknolojisi entegre devre gibi küçük sistemler üretmek amacı ile geliştirilmiştir [20]. Elektronik, haberleşme, enerji, optik, tekstil gibi birçok bilimsel ve endüstriyel alanda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. İnce film teknolojisinin geliştirilmesiyle birlikte birçok şaşırtıcı ürün gelişimi sağlanmıştır. Bunların en başında taşınabilir bilgisayarlar, aydınlatma cihazları (LED'ler), yüksek çözünürlüklü monitörler, bellekler, haberleşme cihazları, kameralar gelmektedir. İnce film teknolojisinin sunduğu diğer ürünler fonksiyonel yüzeyler olup, yansıtıcı-yansıtma yüzeyler, su geçirmez-leke tutmaz kumaşlar v.b. uygulamalar. Temiz ve yenilenebilir enerji arayışları çerçevesinde ince film teknolojisi bizlere ince film güneş pillerini sunmaktadır. Geleneksel güneş pillerinin üretiminde dahi ince film teknolojisi kullanılırken, tamamen ince filmden oluşan güneş pilleriyle düşük maliyetle yüksek verim ve üretim kolaylığı sunmaktadır. İnce film teknolojisiyle birlikte önceki bölümlerde konu edilen çok katmanlı güneş hücresi yapıları, tandem güneş hücreleri, kuantum noktalı güneş pilleri ve arabant güneş pilleri gibi birçok tasarım ve model ortaya çıkmıştır. İnce film teknolojisi sadece aktif malzeme büyütme için değil, koruyucu, soğurucu katman büyütme, elektriksel kontak ve pasivasyon gibi amaçlar için de kullanılmaktadır. İnce film teknolojisi, araştırma-geliştirme faaliyetlerinden geniş hacimli üretim alanlarına kadar her ölçekte kullanılabilir sistemleri barındırmaktadır. Böylelikle laboratuvarlarda geliştirilen ürünler kolaylıkla endüstriye uygulanabilir ve seri üretime geçirilebilir. Malzeme sarfiyatını katlarca düşüren ince film teknolojisi bu

sayede mühendisliğin gereği olan "maliyet etkin" üretime imkân sağlamaktadır.

2.8. İnce Film Büyütme Teknikleri

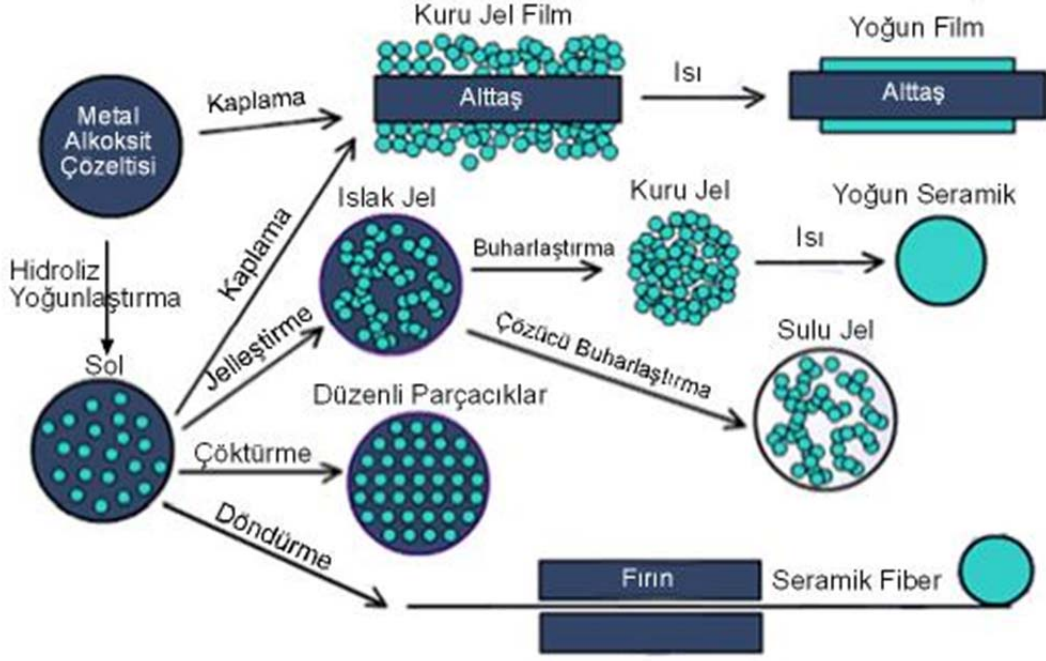
İnce film büyütme teknikleri vakum gerektiren ve vakum gerektirmeyen yöntemler olarak iki grupta incelenebilir. İnce film kalitesinin yüksek olması için birçok geliştirilen yöntem vakum ortamında uygulanacak şekilde olmuştur. Vakum ortamında üretilen filmler genellikle yüksek kalitede, yüksek kristal kalitesine sahip olması gereken uygulamalar için kullanılmaktadır. Epitaksiyel katman büyütme işlemleri, optik kaplamaları, buharlaştırma gerektiren metal ve dielektrik kaplamaları, kimyasal reaksiyon esasına dayanan film büyütme işlemleri için vakum ortamı gerekmektedir. Vakum gerektirmeyen yöntemler genellikle akışkan ve süspansiyon çözeltilerinin alttaş üzerine kaplanması ile polimer ve seramik yapıda ince filmler elde etmek için kullanılan yöntemlerdir.

2.8.1. Spin Kaplama – Sol-Gel Yöntemi

Spin kaplama yöntemi ve sol-gel yöntemi verilebilir. Spin kaplama yönteminde örneğin fotoaktif polimer (photoresist, PR) fotolitografi işlemleri için alttaş üzerine kaplanmaktadır. Fotoaktif polimer malzeme bir çözücü içinde çözülerek akışkan viskoz bir kıvama getirilir. Bu haliyle alttaş yüzeyine yayılarak spinner makinelerinde istenilen devirde döndürülür. Malzemenin fazlası ilk anda alttaş yüzeyinden merkezci kuvvet ile atılır. Geri kalan kısım da yüzeye ince bir katman şeklinde yayılır. Burada film kalınlığını belirleyen dakikadaki devir, döndürme zamanı ve malzemenin viskozitesidir. Devir arttıkça filmdeki incelme artmaktadır. Malzemenin viskozitesi arttıkça yüzeyden akması zorlaştığı için kaplanan film kalın olmaktadır. Örneğin fotolitografide yaygınca kullanılan Microchemicals firmasının ürettiği "AZ 5214" ve "TI35 ES"

fotoaktif polimer malzemeler çözücü içinde çözünmüş halde satılmaktadır. AZ 5214 fotorezisti, TI35 ES fotorezistine göre daha akışkandır ve aynı dönü hızlarında ve aynı sürede spin edildiklerinde sırasıyla kalınlıkları yaklaşık 1.4 µm ve 3.5 µm olmaktadır. Bu fotorezistlerin isimleri de bu kalınlık değerlerine göre verilmiştir. Spin işleminden sonra alttaş belirlenen sıcaklık ve sürede sıcak plaka üzerinde kurutulurak polimer kaplama işlemi tamamlanır.

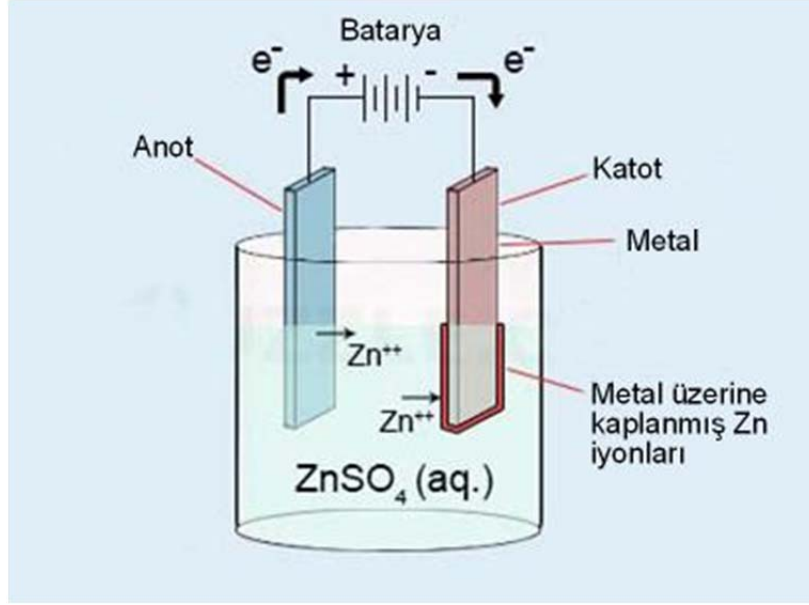
Sol-Gel yöntemi de benzer olarak ZnO gibi metal oksit seramik film kaplamaları için kullanılmaktadır. Başlangıç olarak metalin çözünmüş olduğu alkollü oksit (metal-alkoksit) ön maddeleri alttaş üzerine yayılır. Daha sonra bu fırınlanarak yoğunlaştırılmış film elde edilir. Okamura ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada ZnO filmleri sol-gel yöntemiyle üretilmiştir [21]. Bu çalışmada ön madde olarak kullanılan Zn(EtO)₂ (dietoksi-çinko), asetil-aseton ve n-bütanol ile çözülmüştür. Alttaş çözelti içine daldırıldıktan sonra 700°C'nin üzerinde bir sıcaklıkta oksijen (O₂) atmosferinde fırınlanmıştır. Böylece hidrokarbon bileşenler de uçurulmuştur. Kurutma işlemi sırasında çatlakların oluşmaması için tekrarlanan her daldırma işleminde kaplama kalınlığı 20 nm'den az olacak şekilde ayarlanmıştır. Her daldırmada alttaş üzerine kaplanan film kalınlığı jel'in yoğunluğu ile ilgilidir. Şekil 2.10'da Sol-Gel yöntemiyle elde edilen film, katı yapı ve fiber yapılarını anlatan görsel bulunmaktadır.



Şekil 2.10. Sol-Gel yönteminin aşamaları [22].

2.8.2. Elektrokimyasal Kaplama Yöntemi

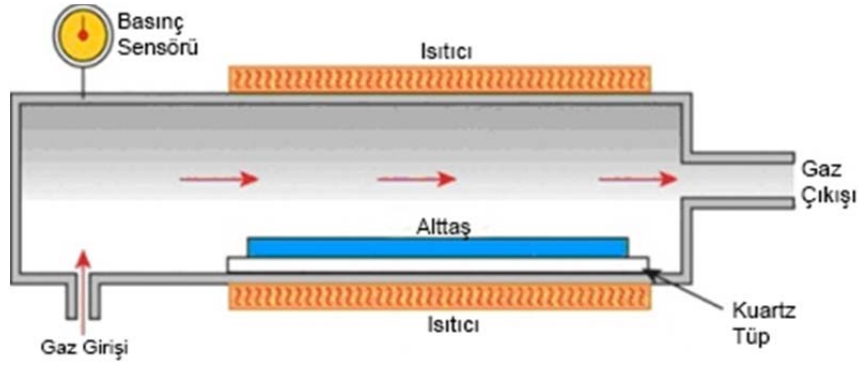
İsminden de anlaşılacağı gibi bu yöntemde elektrik enerjisi kullanılarak kimyasal bir reaksiyon sonucu kaplama işlemi gerçekleştirilir. Bu yöntem ayrıca "elektroliz ile kaplama" veya "electroplating" olarak da bilinmektedir. Genellikle metal veya iletken yüzeylere metal kaplamak amacıyla kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemde bakır-sülfat (CuSO_4), çinko-sülfat (ZnSO_4) sulu çözeltileri metal iyonları içeren sıvılar içinde katoda bağlı olan iletken yüzey elektrik alanının etkisiyle metal iyonları ile kaplanır. Çözeltinin iyon dengesini sağlamak için anot kısmına kaplanan metalin katı hali bağlanır [23]. Şekil 2.11'de elektrokimyasal kaplama yöntemini anlatan bir görsel bulunmaktadır.



Şekil 2.11. Elektrokimyasal kaplama yöntemi [24].

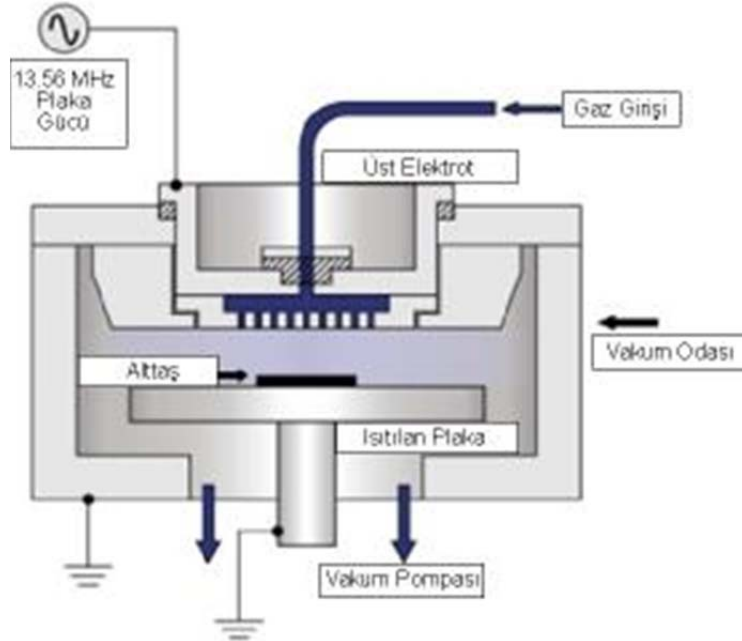
2.8.3. Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD) Sistemleri

Kimyasal buhar biriktirme yöntemlerinde gaz fazdaki ön maddelerin uygun koşullarda reaksiyona girerek ürün olarak katı film elde etmeyi sağlayan yöntemdir. Kimyasal reaksiyon genellikle enerji alan reaksiyonlardır. Bu nedenle dışardan ısı enerjisi, elektriksel enerji, ışık enerjisi gibi enerji uygulanmasıyla kimyasal reaksiyonlar meydana gelir. CVD yöntemi genellikle vakum ortamında ve düşük basınçta yapılmaktadır. Yaygın olarak CVD yöntemi plazma destekli veya yüksek sıcaklığa çıkan reaktif odalar ile uygulanmaktadır. CVD yöntemi genellikle silisyum-nitrür (Si_xN_y) ve silisyumdioksit (SiO_2) gibi dielektrik film kaplamaları için kullanılmaktadır. Reaksiyon gazları stokiometrik oranları sağlayacak miktarlarda oda içine gönderilir. Isıtılan alttaş (veya oda) üzerine yüksek sıcaklık veya radyo frekans elektrik alanı ile reaktif hâle getirilen gazlar reaksiyona girerek alttaş üzerinde film büyümesini sağlar. Şekil 2.12'de standart bir CVD sistemi gösterilmektedir.



Şekil 2.12. Kimyasal Buhar Biriktirme sistemi [25].

Kimyasal buhar biriktirme yönteminde reaksiyonun gerçekleşmesi için 1000°C gibi yüksek sıcaklıklar gerekmektedir. Yüksek sıcaklık işlemlerinin pratik olmamasından ve sistemlerin ömrünü kısaltmasından dolayı bunun yerine plazma destekli kimyasal buhar biriktirme (PECVD) sistemleri kullanılmaktadır. Bu sistemlerde reaksiyon enerjisi 13.56 MHz'lik radyo frekansı (RF) elektrik alanı ile sağlanır. Altaş 300°C civarına ısıtılarak reaksiyon gazları RF gücü ile iyonlaştırılır. Reaksiyon için gerekli sıcaklık moleküler düzeyde plazma ile sağlanarak oda ısıtılmadan reaksiyon gerçekleştirilir. Bir PECVD sistemine ait görsel Şekil 2.14'tedir.



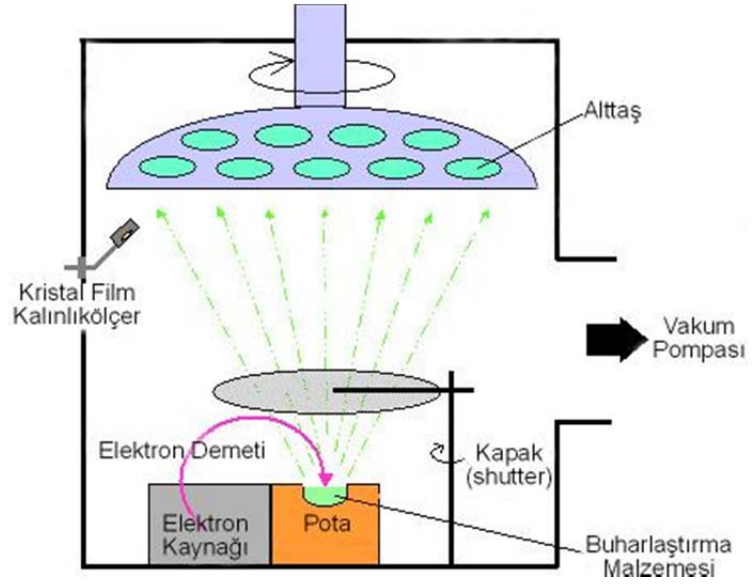
Şekil 2.13. Plazma destekli kimyasal buhar biriktirme sistemi [26].

2.8.4. Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD) Sistemleri

Fiziksel buhar biriktirme (PVD) vakum ortamında kaplanacak malzemenin buharlaştırılması veya atomik-moleküler olarak koparılıp alttaş üzerine kaplanması temeline dayanan bir yöntemdir. Kaplanacak film kimyasal olarak başlangıçta da aynı yapıdadır. PVD yöntemlerinde kaplanacak malzeme vakum ortamında elektron demeti, iyon demeti ile veya ısı olarak buharlaştırılır ve kaynak karşısında yerleştirilen alttaş üzerine kaplanır. Bunlardan ayrı olarak plazma ortamında ağır iyonların kaynak malzemesini (hedef malzemesi) dövmesi ve böylece kaynaktan koparılan atom ve moleküllerin alttaş üzerine kaplanmasını sağlayan "Sputter (saçtırma)" yöntemi bulunmaktadır.

2.8.4.1. Elektron Demeti Buharlaştırma Yöntemi

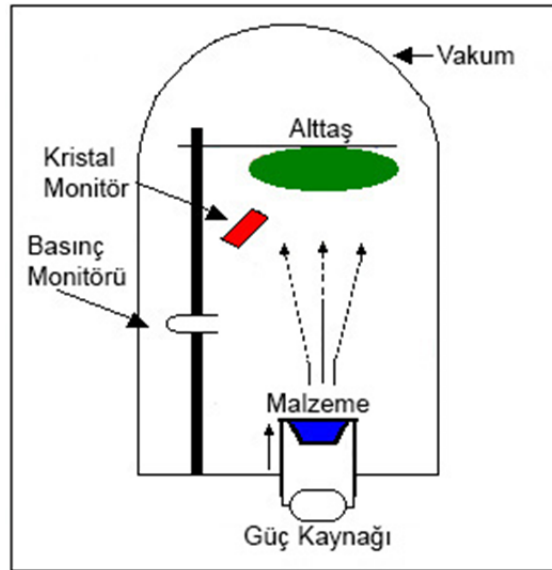
Elektron demeti buharlaştırma yönteminde ısınan filamandan açığa çıkan elektronlar odaklanarak demet haline getirilmektedir. Bu demet manyetik alan ile bükülerek kaynak malzemesinin bulunduğu potaya yönlendirilir. Lokal olarak malzemeyi çok yüksek sıcaklıklara çıkaran elektron demet enerjisi ile buharlaşma sağlanmaktadır. Bu işlemler yüksek vakum koşullarında gerçekleştirilmektedir. Bu yöntem ile metal, alaşım, dielektrik malzemenin buharlaştırılması yapılabilmektedir. Bu yöntem yaygın olarak metal kaplama amacı ile kullanılmaktadır. Tez kapsamında yapılan çalışmalarda, ZnO/Si heteroeklem güneş hücrelerinin kontak metal kaplamaları bu yöntemle kaplanmıştır. Litografi yapılmış yüzeylere seçimli olarak metal kaplama işlemini gerçekleştirme yeteneğine sahip bir yöntemdir. Şekil 2.14'te elektron demeti ile malzeme buharlaştırmasını anlatan bir görsel bulunmaktadır.



Şekil 2.14. Elektron demeti buharlaştırma yöntemi [27].

2.8.4.2. Termal Buharlaştırma Yöntemi

Termal buharlaştırma yöntemi, yüksek vakum ortamında kaplanacak malzemenin ısı olarak buharlaştırması temeline dayanan bir fiziksel buhar biriktirme yöntemidir. Vakum ortamında üzerinden yüksek akım geçen pota elektrik akımı ile ısıtılarak içinde bulunan malzeme eritilip buharlaştırılmaktadır.



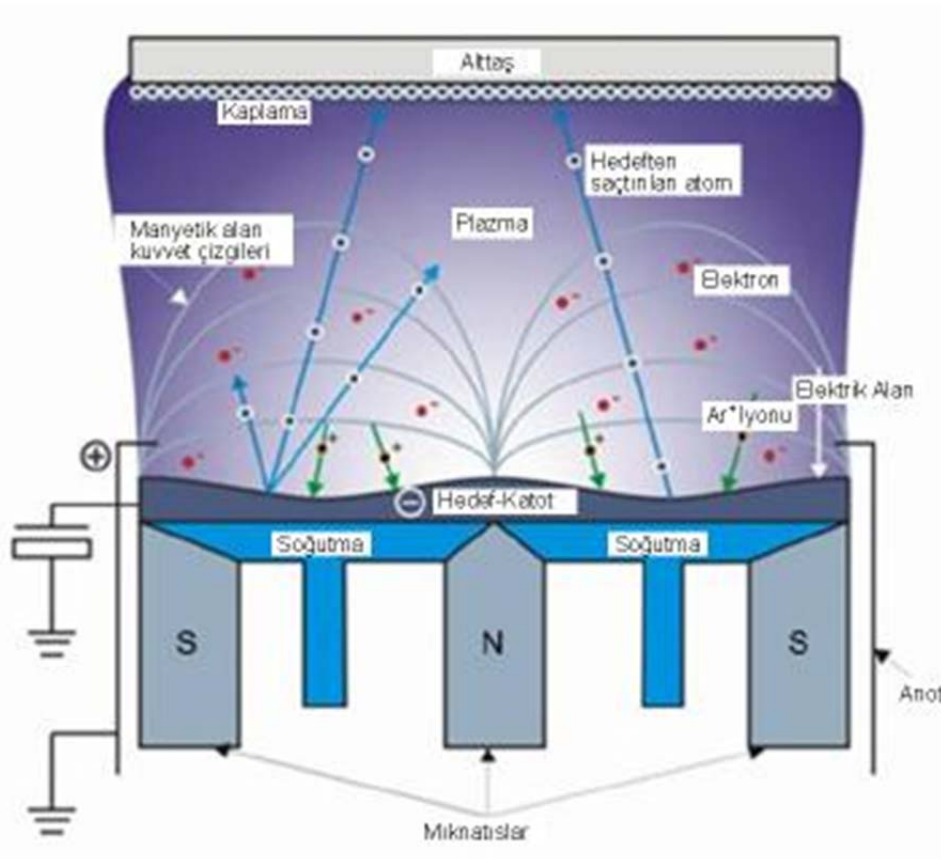
Şekil 2.15. Termal buharlaştırma sistemi [28].

2.8.4.3. **Magnetron Sputter (Kopartma) Yöntemi**

Sputter (kopartma) yöntemi enerjik parçacıklar ile hedef malzemedan atom ve molekül koparma işlemidir. Kopan parçacıklar alttaşa ulaşarak kaplama işlemini gerçekleştirir [29]. Magnetron sputter yöntemi ise daha yoğun malzeme koparma işlemi gerçekleştirmeye imkân sağlayacak şekilde tasarlanmıştır. Esas olarak standart sputter işlemiyle benzer fiziksel olaylar gerçekleşmektedir. Magnetron sputter kaynağında plazmayı güçlendirmek üzere farklı olarak mıknatıslar bulunmaktadır. Kaynakta dış kısımda nötr elektrot, orta kısımda (hedefin bulunduğu yerde) negatif elektrot bulunmaktadır. Kullanılan sputter işlem gazı genel olarak argondur (Ar) [30]. Argonun büyük atom ağırlığına sahip olması ve hiçbir malzeme ile reaksiyona girmemesi tercih edilmesinde büyük rol oynamaktadır. Ortamda bulunan bir serbest elektron ile çarpışan Ar atomu, iyonlaşıp Ar^+ haline gelerek elektriksel alanın etkisiyle negatif elektrotta bulunan hedef malzemeye çarpar. Bu işlem sırasında Ar atomuna ait olan elektron (e^-) diğer Ar atomlarını iyonlaştırarak bu şekilde bir plazma ortamı meydana gelmektedir. Sputter kaynağı içinde bulunan merkez ve kenar kısımlarda birbirine ters kutuplu yerleştirilmiş olan ve yönteme "magnetron" ismini veren mıknatıslar, oluşturdukları manyetik alan çizgileri sayesinde elektronları hedef üzerindeki bölgede yoğun bir şekilde hapsederek plazmanın bu bölgede güçlenmesini sağlamaktadır. Plazmanın yoğun olduğu bu bölgede Ar^+ iyonları elektriksel enerji ile kazandıkları momentumu hedef malzemeye aktararak yüzeyinden atom (veya molekül) koparmaktadır. Kopan bu parçacıklar ilk hızlarıyla birlikte alttaşa doğru ve diğer yönlere doğru hareket etmektedirler. Alttaş yüzeyine gelen atomlar burada çekirdeklenererek filmi oluşturmaktadır.

Şekil 2.16'da magnetron sputter kaynağına ait bir görsel bulunmaktadır. Şekil 2.16'da görüldüğü gibi hedef malzeme negatif elektrot üzerinde bulunmaktadır. Dış kısımlarda hedef malzemeye göre pozitif kutuplu

olan elektrotlar yer almaktadır. Elektriksel alan bu nötr ve negatif elektrotlar arasında oluşarak sputter işlemini gerçekleştirmektedir.



Şekil 2.16. Magnetron sputter kaynağı [31].

Sputter işleminde kullanılan elektriksel alan doğru akım (DC) veya radyo frekansı (RF) alternatif akım ile elde edilebilmektedir. Hedef malzemeye göre DC veya RF elektriksel alan tercih edilir. Hedef malzeme iletken ise sabit elektrik alan altında hızlandırılan iyonlarla kopartma işlemi gerçekleştirilir. İyonların malzemeye çarpmasıyla birlikte yükler malzemeye kolayca geçerek yük birikimine neden olmaz. Fakat eğer malzeme yalıtkan ise malzemenin iletkenlik bandı serbest yük dolaşımına izin vermez. Bu da zamanla bölgesel olarak yük birikimine sağlar. Biriken yükler yüzeyin bombardıman edilmesine engel olmaktadır. Bu durumun önüne geçmek için 50 kHz'in üzerinde bir frekansta alternatif elektriksel alan uygulanır. Bilimsel çalışmalarda

standart bir frekans değeri olan 13.56 MHz kullanılmaktadır. Ağır iyonlar elektriksel alandaki alternatif değişimi takip edemedikleri için sadece elektronlar yüzeye çarparak yük birikimini gidermektedir [29].

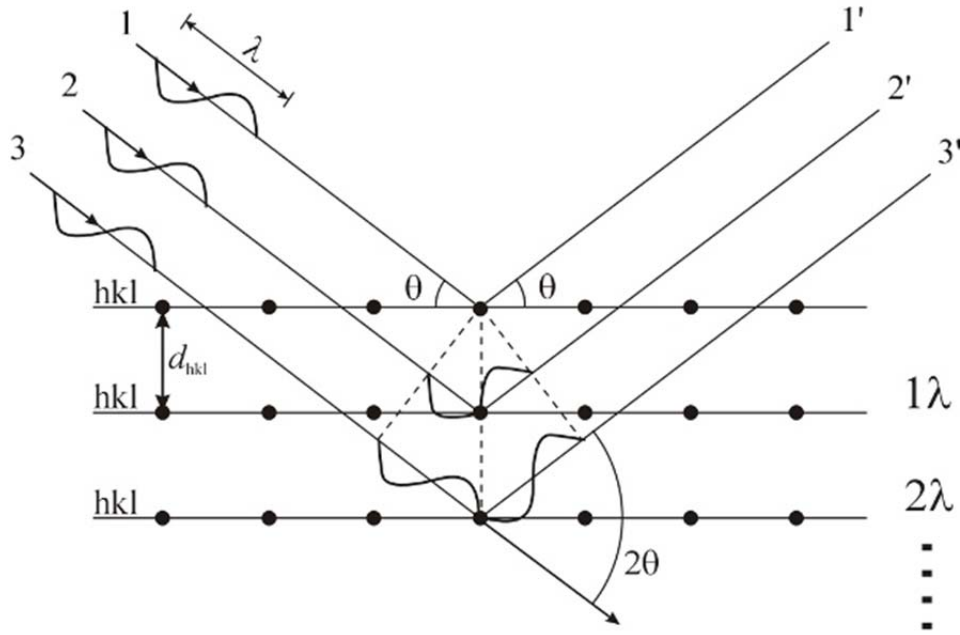
Sputter işlemi "reaktif" ve "reaktif olmayan" olarak ikiye ayrılmaktadır. Tek atomlu hedef malzemeleri kullanıldığı zaman sadece fiziksel bir işlem olan "reaktif olmayan sputter" işlemi kullanılmaktadır. Reaktif sputter işleminde malzeme kopartmak için kullanılan asal gaz (Ar)'a ek olarak malzeme ile reaksiyona girerek farklı film kompozisyonu oluşturan veya filmin stokiometrik yapısını değiştiren reaktif gazlar kullanılmaktadır. Genel olarak metal-oksit ve metal-nitrür filmlerde reaktif sputter işlemine ihtiyaç duyulmaktadır. Reaktif ortam oluşturmak üzere O₂ (Oksijen) ve N₂ (Azot) gazları kullanılmaktadır. Metal-oksit veya metal-nitrür hedefler kullanılarak reaktif olmayan ortamda sputter işlemi yapılabilmektedir. Fakat ağır Ar⁺ iyonlarının çarpmasıyla metal atomları ve oksijenler arasındaki bağlarda kırılma olabilmektedir. Bu da kaplanan metal-oksit (veya metal-nitrür) filmde stokiometrik eksiklikler oluşturmaktadır. ZnO film oluşumunda oksijen eksikliğinin doğal oluşan ve literatürde yaygınca bahsedilen bir kusur olduğu bilinmektedir [32]. Oksijen eksikliği filmin elektriksel direncini düşüren ve n-tipi iletkenliği artıran bir durumdur. Oksijen eksikliğinden dolayı oluşan film Zn (çinko) bakımından zengin olmaktadır. Zn kolay iyonlaşan ve kolay elektron verebilen bir yapıya sahip olduğu için n tipi iletkenlik artmaktadır [33,34]. ZnO film içindeki oksijen eksikliğini gidermek için reaktif sputter yöntemi oldukça başarılı sonuçlar vermektedir. Sputter işlemi esnasında kullanılan oksijen miktarına göre Zn/O oranını inceleyen bir çalışmada oksijensiz yapılan (reaktif olmayan) sputter işleminde oksijen miktarının eksik kaldığı görülmektedir. Aynı çalışmada Ar akışına ilave edilen O₂ gazı ile birlikte bu oranın "1"e çok yaklaştığı ve bu şekilde optimize edilebildiği aktarılmaktadır [35]. Reaktif sputter işlemlerinde O₂ gaz miktarının artışı film yüzey morfolojisini iyileştirmektedir. Film kalitesi böylece artmaktadır [36]. Fakat reaktif proseslerde plazmada bulunan negatif

oksijen iyonlarının pozitif kutupta bulunan alttaşa doğru elektriksel alanın etkisiyle hızlanarak film yüzeyini dövmesi mümkündür. Bu da alttaşa büyüyen filmin yüzeyinde geri saçırma (resputter) etkisi oluşturarak film yüzeyini bozabilmektedir. Bu etki negatif iyon geri saçırma etkisi olarak bilinmektedir. Bu durumdan kaçınmak için işlem gazında kullanılan oksijen miktarı uygun bir düzeyde ayarlanmalıdır. Bir diğer yöntem alttaşı hedefin tam karışmasına koymak yerine bir miktar kayık olarak yerleştirmek olabilmektedir. Negatif iyonlar alttaşın bulunduğu pozitif elektrota doğrudan ulaşmaktadır. Hedeften sökülen atom ve moleküller daha geniş bölgeye yayılarak kaplamayı sağlamaktadır [37]. Film kalitesinin artışı ışık-elektrik dönüşüm özelliğini de iyileştirmektedir. Bu özellik filmin fotoluminesans (PL) spektroskopisi ile açıklanabilmektedir. Stokiyometrik oranı 1 olan filmlerde PL şiddeti diğerlerine göre daha yüksek olmaktadır [34]. Stokiyometrik oranın daha doğru olmasına imkân sağlayarak filmin elektriksel ve optik özelliklerinin reaktif sputter ile üretilmiş filmler reaktif olmayan işlemlerle üretilenlere göre üstün olmaktadır.

2.8.4.4. X-Işınları Kırınımı (XRD)

X-Işınları kırınımı yöntemi Å mertebesinde dalga boyuna sahip elektromanyetik dalgaların kristal düzlemlerinde yer alan atomlardan yaptığı saçılma ile oluşturdukları girişim prensibine dayalı yapısal analiz yöntemidir. Kristal düzlem arası mesafeler ile aynı mertebelerde dalga boyuna sahip olan X-Işınları gelen atomdan her doğrultuda saçılmaya uğramaktadır. Fakat malzemeye göre değişiklik gösteren belli doğrultularda bu saçılmanın şiddeti belirgin bir şekilde yüksek olmaktadır. Bu şiddet artışı yapının karakteristik piklerini vermektedir. Bu özellik malzemelerin kristal yapısı hakkında bilgi vermektedir. Ayrıca XRD analizi sayesinde filmlerin tanecik boyutlarını yaklaşık olarak hesaplama imkânı sunmaktadır. Şekil 2.17'de kristal düzlemlerinden

yansıma yapan x ışınlarının davranışını gösteren görsel bulunmaktadır[38].



Şekil 2.17. X-Işınlarının kristal düzlemlerinden yansıması.

Kristal büyüklüğü Scherrer denklemi (2.2) ile hesaplanmaktadır.

$$t = 0.9\lambda/\beta.\cos(\theta_B) \quad (2.2)$$

Denklemden yer alan t , kristal (veya katman) büyüklüğü, λ X ışınının dalga boyu, β radyan cinsinden pik yarı genişliği (FWHM), θ_B ise pikin olduğu 2θ değerinin yarısı, Bragg açısıdır. β değeri, pikin dağılımına fit edilen Gaussiyen eğri ile elde edilmektedir. Bu değerler kullanılarak kristal büyüklüğü hesaplanabilmektedir.

Tez kapsamında örneklerin kristalografik analizlerinde tercih edilen XRD analiz işlemleri Hacettepe Üniversitesi Fizik Mühendisliği Bölümü Süperiletkenlik ve Nanoteknoloji Grubu Laboratuvarında bulunan XRD sistemi kullanılarak yapılmıştır.

2.8.4.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi

SEM analizi yüksek vakum ortamında elektron tabancasından çıkan elektronların yapı üzerine gönderilerek saçılan elektronlardan yapının

görüntüsünü elde etmeyi sağlayan mikroskopik yöntemdir. 30 nm kadar küçük boyutları gözlemleyebilme yeteneğine sahiptir. Tez kapsamında üretilen örneklerin SEM analizleri Bilkent Üniversitesi Nanoteknoloji Araştırma Merkezi (NANOTAM) alt yapısında bulunan SEM sistemi kullanılarak yapılmıştır.

2.8.4.6. Raman Spektroskopisi Analizi

Raman Spektroskopisi kimyasal bağların kızılaltı bölgede yer alan dönü ve titreşim modlarından yararlanarak malzeme ve bağlanma türü hakkında bilgi vermektedir. Kimyasal bağlardaki titreşim ve moleküllerdeki dönü modları kızılaltı bölgedeki enerji düzeylerinde yer almaktadır. Raman spektroskopisi genel olarak bu titreşim ve dönü modları monokromatik bir ışık ile (örneğin lazer) uyarılarak modlardaki enerji düzeyleri arasındaki geçişler nedeniyle salınan kızılaltı fotonun dalga numarasının belirlenmesi temeline dayanan bir karakterizasyon yöntemidir. Fotonun dalga numarası enerjisi hakkında bilgi verir. Her bir kimyasal bağın titreşiminin veya dönü hareketinin kendine özgü enerji düzeyleri bulunmaktadır. Bu düzeyler arası geçişlerden salınan foton da o bağa özgüdür. Böylelikle uyarılan malzemedeki geri alınan kızılaltı spektrum malzemedeki kimyasal bağlar hakkında bilgi vermektedir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. ZnO ve ZnO:Ge Çok Katlı İnce Filmlerin Büyütülmesi

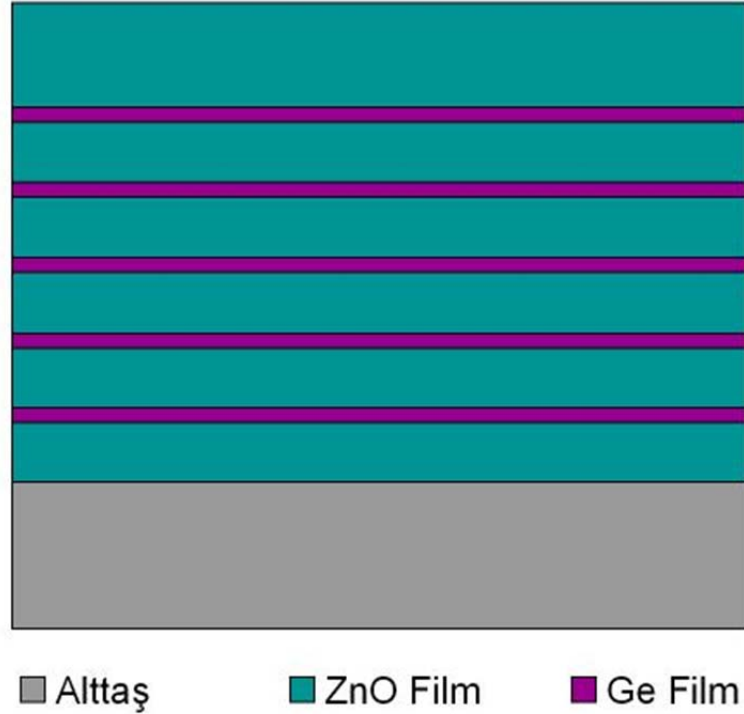
Tez çalışması kapsamında, ZnO ve ZnO:Ge çok katlı filmlerin büyütme işlemleri magnetron sputter yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Magnetron sputter yönteminde moleküler malzeme koparma imkanı bulunduğu ve reaktif işlem ile stokiyometri kontrolü sağladığı için film büyütme işlemlerinin bu yöntemle gerçekleştirilmesi uygun görülmüştür. ZnO katmanlarının reaktif ve reaktif olmayan koşullarda büyütülmesi ve katkılama miktarına bağlı olarak katkısız ve Ge nanoparçacık katkılı ZnO

ince filmlerin yapısal, optik ve elektriksel özelliklerindeki değişimi incelemek amacıyla ZnO ve ZnO:Ge çok katlı ince film yapıları büyütülmüştür. Ayrıca reaktif ve reaktif olmayan koşullarda büyütülen ZnO katmanlarının, incefilm halinde büyütülen ve hızlı ısı tavlama işlemiyle oluşturulan Ge nanoparçacıkların fiziksel özellikleri üzerindeki etkilerinin incelenmesi hedeflenmiştir.

ZnO ve ZnO:Ge çok katlı ince filmler Hacettepe Üniversitesi Fizik Mühendisliği Bölümü Süperiletkenlik ve Nanoteknoloji Grubu Laboratuvarı'nda bulunan magnetron sputter sisteminde büyütülmüştür. Sputter sisteminde bir adet DC ve bir adet RF magnetron sputter kaynağı bulunmaktadır. Filmler saf ZnO ve ZnO:Ge çok katmanlı ince film yapıları halinde sentezlenmiştir. ZnO film katmanları %99,999 saflıkta 2" büyüklükteki ZnO hedef kullanılarak RF magnetron sputter tabancası ile Ge katmanları ise %99,99 saflıkta 2" büyüklükteki Ge hedef kullanılarak DC magnetron sputter tabancası ile büyütülmüştür.

Film sentezleme çalışmaları kapsamında ZnO incefilmler reaktif (oksijenli) ve reaktif olmayan (oksijensiz) ortamlar olmak üzere iki farklı şekilde büyütülmüştür. Her bir yöntem için Ge katmanlarının kalınlıkları değiştirilerek çok katlı ZnO:Ge ince film örnekleri elde edilmiştir. Her iki yöntemde de Ge kaplama işlemi sırasında sisteme oksijen verilmemiştir. Ayrıca her bir yöntem için saf ZnO ince film örnekler hazırlanmıştır. ZnO ve Ge katmanları sırayla kaplanarak çok katlı film yapısı elde edilmiştir. 6 katman ZnO filmin aralarında belirlenen kalınlıklarda 5 katman Ge bulunmaktadır. Tasarlanan çok katlı film yapısında, reaktif olmayan işlemlerde ZnO katmanlarının kalınlığı 100 nm olup en üstteki ZnO katman kalınlığı ise 200 nm olarak belirlenmiştir.. Reaktif işlemlerde ZnO katman kalınlıkları aynı kaplama süresinde %40 daha az olmaktadır. Yapıdaki Ge katman kalınlıkları her bir örnek seti için 1 dakika, 2 dakika ve 3 dakika süre ile kaplanmış olup bu kaplama sürelerinin yapılan SIMS analizinde 7, 14 ve 20 nm kalınlıklara karşılık geldiği görülmüştür. Örnek serilerinden her bir tür için bir adet kontrol

örneği ve bir adet ısıl işlem uygulanmış örnek alınarak bu örneklerin yapısal, optik ve elektriksel özellikleri incelenmiştir. Şekil 3.1'de büyütölen çok katlı ZnO:Ge film yapısı görselleştirilmiştir.



Şekil 3.1. Alttaş üzerine büyütölen ZnO:Ge çok katlı film yapısı.

Film Büyütme Koşulları:

ZnO ince filmler ve ZnO:Ge çok katmanlı filmler p tipi Si (100) alttaşlar üzerine büyütölmüştür. Kaplama öncesinde alttaşların temizlikleri yapılmıştır. Organik kirliliklerden arındırmak için aseton ile yıkanan örnekler daha sonra izopropil alkol ile aseton kalıntıları yüzeyden uzaklaştırılarak deiyonize su ile durulanmıştır. Si alttaşlar üzerine büyütölen film elektriksel olarak aktif bir hetero eklem oluşturacağı için Si yüzeyindeki doğal oksit katmanının temizlenmesi gerekmektedir. Bunun için Si alttaşlar %7 lik hidroflorik asit (HF) çözeltisinde 30 saniye bekletilerek yüzeyin hidrofobik olması sağlanmıştır. Yüzeyin hidrofobik oluşu, doğal oksitin tamamının aşınmış olduğu anlamına gelmektedir. Daha sonra örnek su ile durularak izopropil alkol ile dehidrasyon yapılmıştır. Örnekler argon ile kurutulmuştur. Örnekler kaplama için örnek tutucuya çift taraflı termal bant ile yapıştırılmıştır. Termal bant

örneğin arka yüzeyinde herhangi bir kirlilik bırakmayan vakuma uygun özel bir malzemedir. Örnek tutucu kaplama boyunca sabit hızla dönebilme özelliğine sahiptir böylece homojen bir kaplama elde etme imkânı sağlamaktadır. Temizlenmiş olan boş p tipi Si (100) alttaşlar sputter sistemine (vakum odasına) yerleştirildikten sonra vakumlama işlemi gerçekleştirilmiştir. Vakum seviyesinin 1×10^{-6} Torr'a inmesi beklenmiştir. Bu vakum seviyesine ulaşıldıktan sonra odanın atmosfer gazlarının kalıntılarında arınması için 250 mTorr basınç oluşacak şekilde Ar gazı akıtılarak atmosfer gazları temizlenmiştir. Daha sonra Ar gaz akışı, basıncın 45 mTorr olduğu seviyede sabitlenmiştir. (Reaktif ZnO sputter işlemlerinde Ar gazına ek olarak 5 mTorr kısmi basınçta O₂ kullanılmıştır. Reaktif ZnO sputter işlemlerinde toplam işlem basıncı 50 mTorr'dur.) ZnO film kaplamada 100 W RF güç kullanılmıştır. Kaplama kalınlıkları süre ile kalibre edilmiştir. Reaktif olmayan ZnO katmanları dakikada 10 nm kaplama hızında büyütülürken, reaktif ZnO sputter işleminde ise kaplama hızı dakikada yaklaşık 6 nm'ye inmiştir. Reaktif üretilen filmler daha yoğun ve daha pürüzsüz olmaktadır. Ge katmanları ise 100 W DC güçte kaplanmıştır. Ge kaplama aşamalarında Ge hedefi ve kaplanan Ge ince film katmanlarını oksitlememek için O₂ gaz akışı kesilmiştir. Ge sputter işlemleri 45 mTorr basınçta yalnızca Ar gazı kullanılarak yapılmaktadır. Ge kaplama hızı dakikada yaklaşık 7 nm olmaktadır. Ge katman kalınlıkları 7, 14 ve 20 nm olarak üç farklı değerde tercih edilmiştir. Bu katman kalınlıkları 1, 2 ve 3 dakikalık Ge kaplama sürelerine karşılık gelmektedir. ZnO ve Ge katman kalınlık değerleri "ikincil iyon kütle spektroskopisi" (SIMS) analizi ile belirlenmiştir. ZnO kalınlık değerleri ayrıca yüzey profilometre sisteminde yapılan ölçümlerle teyit edilmiştir.

Alttaş olarak p tipi Si seçilerek ZnO film yapısı ile p-n heteroeklem elde edilmiştir. Bu elde edilen alttaş-film heteroeklem yapıları ile $350 \times 350 \mu\text{m}^2$ aktif alanlı diyot üretimi ve $10 \times 10 \text{mm}^2$ çip boyutunda diyot üretimi çalışmaları yapılmıştır. Farklı deneme çalışmalarında safir alttaş üzerine büyütülen $1 \mu\text{m}$ 'lik p tipi Si film üzerine 1 dakikalık Ge

içeren çok katlı ZnO:Ge film yapısı büyütülerek heteroeklem diyot çalışmaları yapılmıştır. Film yapılarının optik, elektriksel ve yapısal davranışları, p tipi Si alttaş üzerine büyütülen filmler üzerinden incelenmiştir. Aynı zamanda bu örnekler p tipi Si ile heteroeklem diyot yapısı oluşturarak güneş hücresi yapısındadır. Çizelge (3.1)'de p tipi Si alttaş üzerine büyütülen katkısız, 1 dakikalık, 2 dakikalık ve 3 dakikalık Ge katman içeren örneklerden oluşan kontrol örnekleri ve tavllanmış örnek serileri yer almaktadır. Bu örnekler hem reaktif olmayan ZnO işlemleri hem de reaktif ZnO işlemleri için tekrarlanmıştır. Kontrol örnekleri, ısıl işlem sonrası ortaya çıkan değişiklikleri izlemek üzere üretildikleri şekliyle korunmuştur.

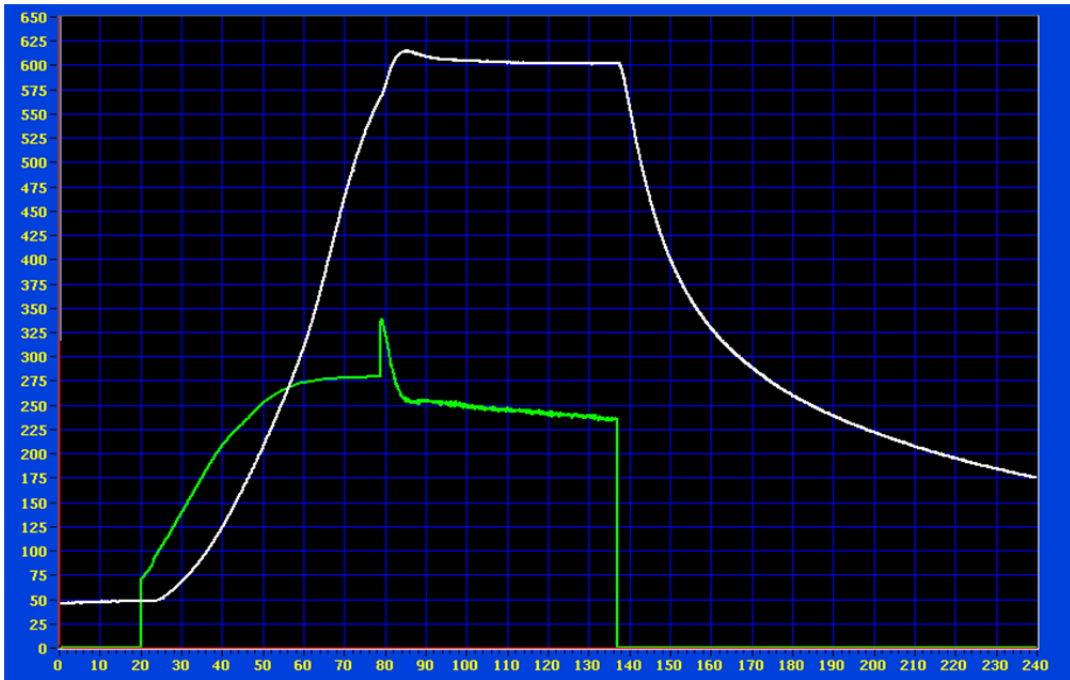
Çizelge 3.1. Si alttaş üzerine büyütülen ZnO ve ZnO:Ge çok katlı film örnek serisi.

Reaktif Olmayan ZnO Film Örnekleri		Reaktif ZnO Film Örnekleri	
Kontrol Örnekleri	600°C'de 60 s RTA Uygulanmış Örnekler	Kontrol Örnekleri	600°C'de 60 s RTA Uygulanmış Örnekler
ZnO (katkısız)	ZnO (katkısız)	ZnO (katkısız)	ZnO (katkısız)
ZnO:Ge (1 dk.)	ZnO:Ge (1 dk.)	ZnO:Ge (1 dk.)	ZnO:Ge (1 dk.)
ZnO:Ge (2 dk.)	ZnO:Ge (2 dk.)	ZnO:Ge (2 dk.)	ZnO:Ge (2 dk.)
ZnO:Ge (3 dk.)	ZnO:Ge (3 dk.)	ZnO:Ge (3 dk.)	ZnO:Ge (3 dk.)

3.1.1. RTA İşlemi ile Ge Nanoparçacıkların Oluşturulması

Çok katmanlı olarak büyütülen ZnO:Ge filmleri ısıl işlemde geçirilerek Ge katmanlarında kristallenme meydana gelmektedir. Kristallenen yapı film katman kalınlığı mertebesinde nanoparçacıklara (NP) dönüşmektedir. RTA işlemi SSI marka, Solaris 75 model RTP (rapid thermal processing) sisteminde gerçekleştirilmiştir. Tavlama sıcaklığı 600°C olup tavlama süresi 60 saniyedir. Tavlama koşulları daha önce yapılmış olan çalışmalardan yola çıkarak belirlenmiştir. 600°C Ge'un

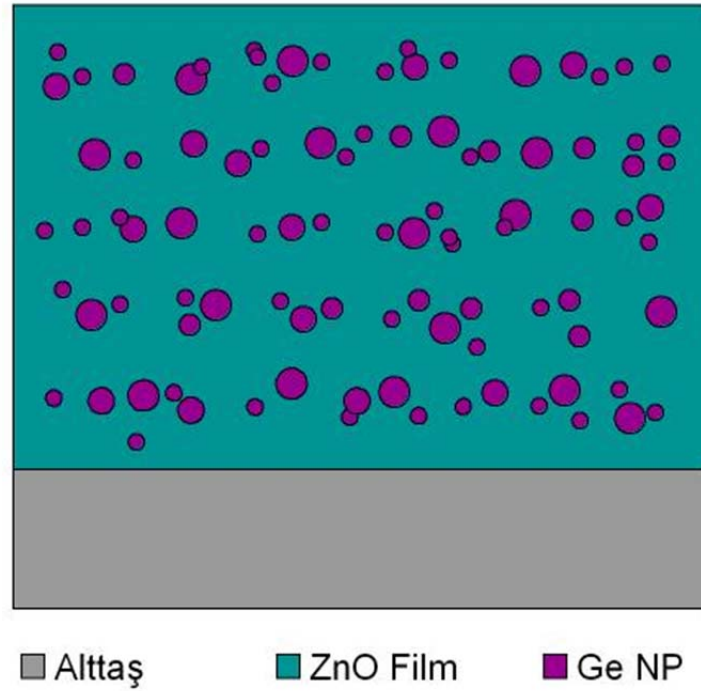
kristallenmesi için uygun sıcaklıktır. 60 saniyelik süre ise Ge nanoparçacıkların birbirinden ayrık bir şekilde büyüebilmesi için ideal süredir [39]. Isıl işlem, %95 N₂+%5 H₂ gazlarından oluşan (forming gaz) bir atmosferde yapılmaktadır. Şekil 3.2’de uygulanan ısıl işlemin sıcaklık profili görülmektedir. Yatay ekseninde saniye biriminden zaman, dikey ekseninde santigrat derece cinsinden sıcaklık bulunmaktadır. Beyaz eğri sıcaklık profilini gösterirken, yeşil eğri ısıtma gücündeki değişimi göstermektedir. Örnek sıcaklığı yaklaşık 60 s’de 600°C’ye yükselmektedir.



Şekil 3.2. Tavlama işleminin zamana bağlı sıcaklık profili.

Uygulanan ısıl işlemde sonra, çok katlı film yapısında ve elektriksel, optik davranışlarında değişimler meydana gelmektedir. Ara bölgelerde bulunan ince Ge film katmanları ısıl işlemin etkisiyle kristalize olup nanoparçacıklara dönüşmektedir. Bu durum ilerideki bölümlerde açıklanacak olan X-Işınları Kırınımı (XRD) ölçüleriyle gözlenebilmektedir. Literatürde bu değişimi gösteren örnekler de bulunmaktadır[40]. Tavlanmayan örneklerde Ge izlerine rastlanmazken tavlandıktan sonra filmlerde Ge kristallerinden gelen pikler görünür hale gelmektedir. Film katmanının bulunduğu bölgede farklı büyüklüklerde

Ge nanoparçacıkları oluşmaktadır. Şekil 3.3'te ısıtma işlemi sonrasında filmin yapısındaki değişim şematik olarak tasvir edilmiştir.



Şekil 3.3. Isıl işlem sonrası oluşan Ge nanoparçacıklı ZnO nanokompozit ince film.

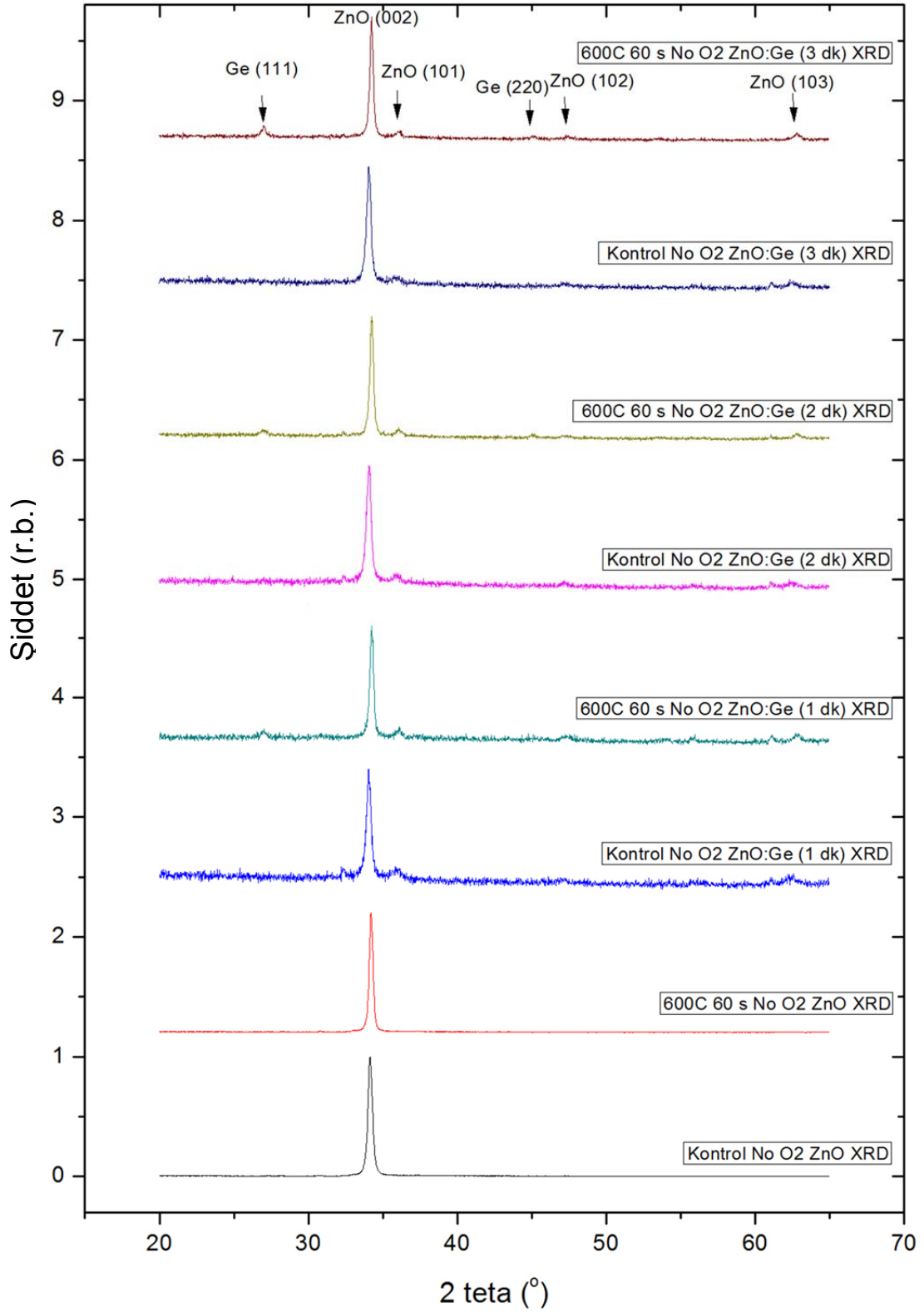
3.1.2. Örneklerin Yapısal Karakterizasyonu

3.1.2.1. X-Işınları Kırınımı (XRD) Analizleri

Çizelge 3.1'de verilen örneklerin yapısal karakterizasyonu kapsamında XRD analizleri yapılmıştır.

Reaktif Olmayan İşlemlerle Üretilen Örneklerin XRD Analizleri:

Çizelge 3.1'de belirtilen reaktif olmayan işlemlerle üretilmiş ZnO ve ZnO:Ge çok katlı filmlerin tavlama yapılmamış ve tavlama yapılmış durumlarının XRD analizleri yapılmıştır. Şekil 3.4'te bu örneklere ait normalize edilmiş XRD desenleri yer almaktadır. XRD analiz sonuçları anlaşılır olabilmesi için Origin Pro grafik analiz programında iki grupta çizdirilerek sunulmuştur. Desenlerin etiketinde yer alan "No O₂" ifadesi, filmlerin reaktif olmayan (oksijen içermeyen) işlemlerle üretildiğini işaret etmektedir.

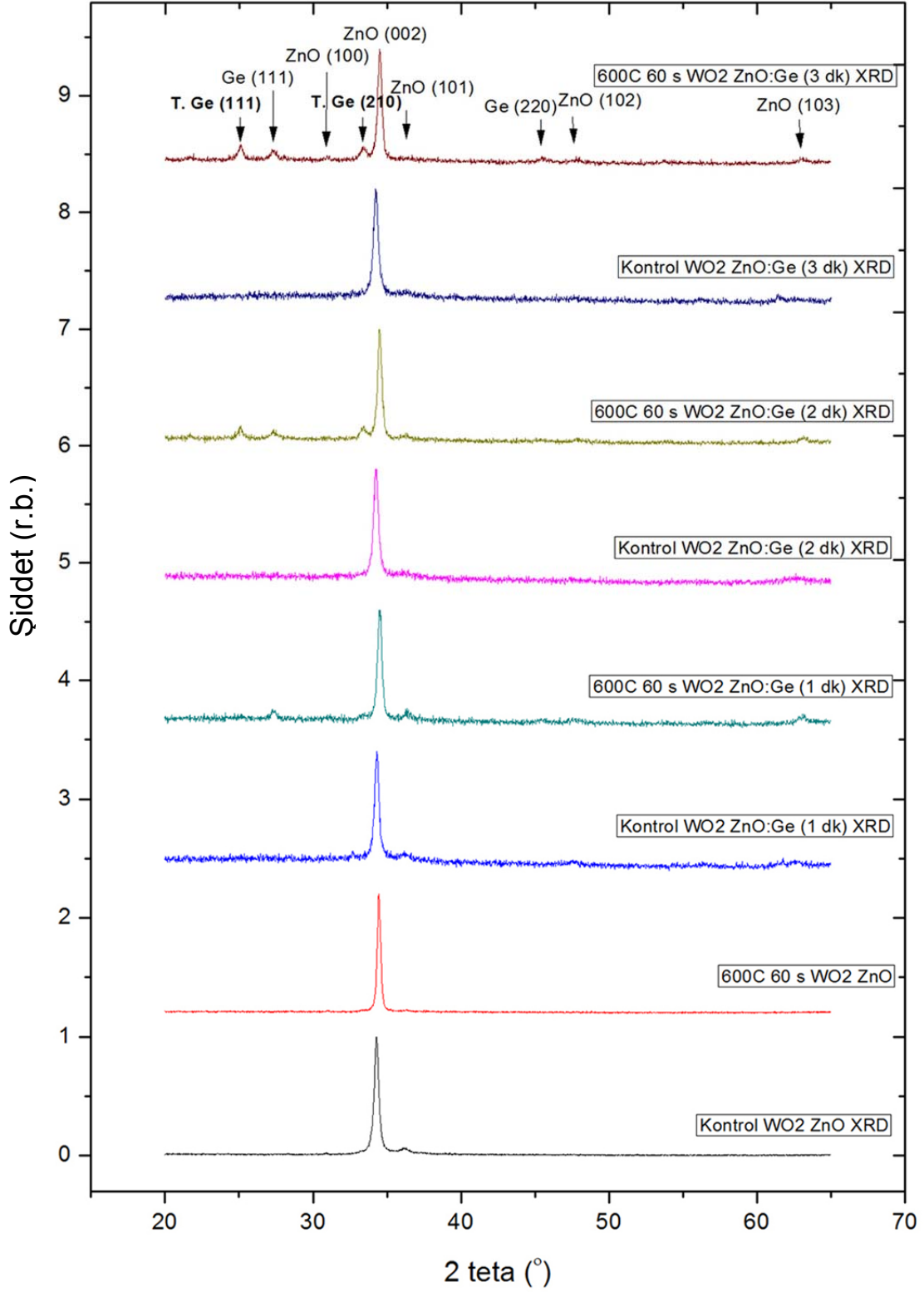


Şekil 3.4. Reaktif olmayan işlemlerle üretilen ZnO ve ZnO:Ge çok katlı filmlerin tavllanmış ve kontrol örneklerine ait XRD desenleri.

Şekil 3.4'te verilen XRD desenlerinde görüldüğü gibi Ge katmanı içeren örneklerin tavlınmamış olanlarında herhangi bir Ge kristali izine rastlanmamaktadır. Katmanlarda kaplı olan Ge yapısı amorf olduğu için XRD desenlerinde karakteristik pikler verememektedir. Tavlama işleminin ardından 1, 2 ve 3 dakikalık Ge katmanı içeren örneklerde Ge kristalleri (NP) oluşarak XRD desenlerinde belirgin hale gelmektedir. Tavlınmış örneklerin XRD desenlerinde $2\theta=27^\circ$ değerinde Ge'un (111) kristal yöneliminden gelen pik görülmektedir. Ayrıca 46° civarında şiddeti düşük bir Ge piki oluşmaktadır[41]. Ge katmanlarının kaplama süresi arttıkça piklerin şiddetinde artış meydana gelmektedir. Tavlanan örneklerde katkı düzeyinin artışı oluşan nanoparçacıkların boyutlarının büyük olmasına neden olmaktadır. Tavlınmış örnekler için Ge parçacık boyutları Denklem 2.2'de verilen Scherrer denklemi kullanılarak hesaplanmıştır. Origin Pro yazılımında Ge'a ait (111) piki seçilerek bu pike Gaussiyen dağılım fit edilmiştir. Programın hesapladığı pik yarı genişliği ve konumlandığı açı değeri kullanılarak tavlınmış olan 1, 2 ve 3 dakikalık örnekler için nanokristal boyutları sırasıyla "20.4 nm", "15.2 nm" ve "22.7" nm olarak hesaplanmıştır. Parçacık boyutlarının Ge kaplama süresiyle birlikte artış göstermesi beklenmektedir. Tavlama etkisiyle Ge katmanında bulunan Ge atomları düzenlenerek kristal haline gelmektedir. Kalın Ge katmanı içeren örneklerde bu kristallenmenin boyutu da büyük olacaktır. 1 dakikalık örnekte parçacık büyüklüğünün beklenenden büyük olmasının nedeni olarak şiddetin çok düşük olmasından Gaussiyen fitinin hatalı olabileceği düşünülmektedir.

Reaktif İşleme Üretilen Örneklerin XRD Analizleri:

Reaktif olmayan işleme üretilen örnekler gibi reaktif işleme üretilmiş tavlınmamış ve tavlınmış örneklerin XRD analizi yapılmıştır. Şekil 3.5'te reaktif işleme üretilmiş kontrol örnekleri ve tavlınmış örneklerin XRD desenleri iki grup halinde verilmektedir. XRD desenlerinin etiketlerinde yer alan "WO2" ifadesi ince filmlerin reaktif işleme (oksijenli) üretildiği anlamına gelmektedir.



Şekil 3.5. Reaktif işleme üretilen ZnO ve ZnO:Ge çok katlı filmlerin tavllanmış ve tavlınmamış durumlarına ait XRD desenleri.

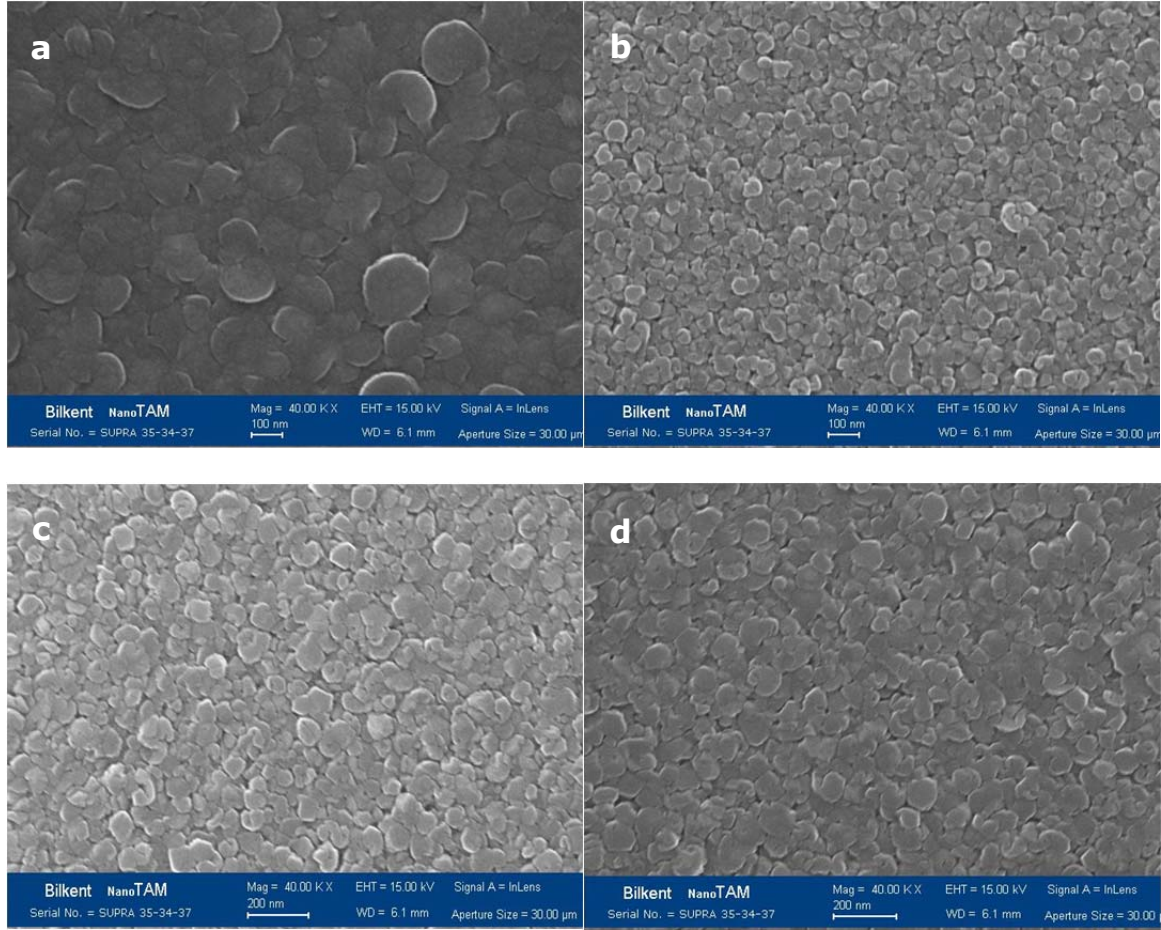
Şekil 3.5'te verilen reaktif işlemlerle üretilen ZnO ve ZnO:Ge çok katlı filmlere ait XRD desenlerinde Ge katmanları içeren filmlerin tavllanmış durumlarında Ge kristallerine ait pikler belirginleşmiştir. Böylece bölüm 3.1.1.'de anlatıldığı gibi tavlanan örneklerde Ge katmanları yapısal değişikliğe uğrayarak Ge nanoparçacıklara dönüşmekte ve bu şekilde ZnO filmler, Ge nanoparçacık katkılı nanokompozit film hâline gelmektedir. Ge içeren filmlerde Ge'a ait (111) piki yaklaşık 27° 'de, (220) piki ise yaklaşık 46° oluşmaktadır[41]. Reaktif işleme üretilen filmlerde farklı olarak ortaya çıkan ve dikkat çeken pik 25° 'deki piktir. Bu pik üzerinde literatürde farklı görüşler yer almaktadır. D. H. Fan ve arkadaşlarına göre bu pik GeO_2 pikidir[41]. T. Zheng ve arkadaşları ise, tavlama işleminin ZnO(reaktif)-Ge çok katlı filmler üzerindeki etkilerini araştırdığı ve sunduğu bir çalışmada $2\theta=25^\circ$ 'de oluşan bu pikin Zn_2GeO_4 yapısına ait (220) piki olduğunu belirtmişlerdir [40]. Fakat ilerideki bölümlerde bahsedilecek olan Raman spektroskopisi ölçümlerine göre yapılarda Ge-O bağının olmadığı anlaşılmaktadır. Bu da yapıda GeO_x kristalinin olmadığını göstermektedir. Raman spektroskopisi incelendiğinde yapıda tetragonal kristal yapıya sahip Ge nanokristallerinin bulunduğu anlaşılmaktadır. JADE XRD analiz programında yapılan analizde 25° 'deki bu pikin "JCPDS 72-1089" veri tabanı dosyasına göre (111) yönelimli tetragonal Ge nanokristallerinden kaynaklandığı anlaşılmıştır. Bu tetragonal Ge NP'ların kristal boyutları tetragonal (111) Ge (T. Ge) piki üzerine fit edilen Gaussiyen eğri yardımı ile Scherrer denklemi kullanılarak hesaplanmıştır. 1 dakikalık örnekte tetragonal Ge nanokristal oluşumu gözlenmemektedir. 2 ve 3 dakikalık Ge örneklerinde tetragonal Ge nanokristal boyutları sırasıyla "19.2 nm" ve "19.7 nm"dir. Tetragonal kristaller 20 nm'nin üzerine çıkamamaktadır. 20 nm'nin üstünde Ge nanokristalleri kübik yapıya dönüşmektedir. Bu nedenle tetragonal Ge nanokristallerinin boyutları 20 nm sınırında kalmaktadır[42]. Reaktif olmayan işlemlerde olduğu gibi reaktif işlemlerle üretilen ZnO:Ge çok katlı filmlerin tavllanmış durumlarında ortaya çıkan kristal yapıdaki Ge NP'ları için Ge'un (111)

piki üzerine Gaussiyen dağılımı fit edilerek parçacık boyutları hesaplanmıştır. 1, 2 ve 3 dakikalık Ge katmanı içeren örneklerin tavlama durumlarında oluşan NP'lerin boyutları sırasıyla "23.1 nm", "14.1 nm" ve "17.9 nm" olarak hesaplanmıştır. 1 dakikalık örnekte tetragonal Ge nanokristallerine rastlanmadığı için burada kübik Ge kristal boyutları örneklerdeki kübik Ge nanokristal boyutlarına göre daha büyük oluşmuştur. 2 ve 3 dakikalık örnekte ise tetragonal Ge kristal boyutları aynı olurken kübik Ge nanokristalleri, katman kalınlıklarıyla yaklaşık olarak orantılı boyutlarda şekillenmiştir. Reaktif olmayan örneklerde tetragonal Ge kristali oluşmamaktadır. Reaktif olmayan işlemle kaplanan filmin yoğunluğu düşük olduğu için film yapısında boşluklar oluşmaktadır. Bu da yapıda Ge kristallerinin serbest büyümesine zemin hazırlayarak kübik Ge nanokristallerini oluşturmaktadır. Reaktif işlemle üretilen filmlerde yoğunluk yüksek olduğu için yapıda boşluk reaktif olmayan filmlere göre çok daha azdır. Bu da Ge katmanlarında oluşacak Ge nanokristallerinin boyutlarını sınırlandırmaktadır. Sınırlanan Ge NP boyutları ile ortaya çıkan nanokristal yapıların tetragonal yapıda oluşmasına neden olmaktadır.

3.1.2.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi

Film yüzeylerinin morfolojisi hakkında bilgi edinebilmek için örneklerin taramalı elektron mikroskop (SEM) görüntüleri alınmıştır. Örnek üzerine gönderilen elektron demetinin saçılması ile yüzey görüntüsü 30 nm'nin altındaki yapılara kadar gözlenebilir olmaktadır. Çizelge 3.1'de yer alan örneklerin her birinin yüzey görüntüsü aynı büyütme oranında alınarak incelenmiştir. Tavlanmamış kontrol örnekleri ile tavlama örneklerin film yapısındaki değişim incelenmiştir. Reaktif olmayan işlemle elde edilen filmler ile reaktif işlemle elde edilen filmlerin yüzey yapıları ve gözlenen tanecik boyutları karşılaştırılmıştır.

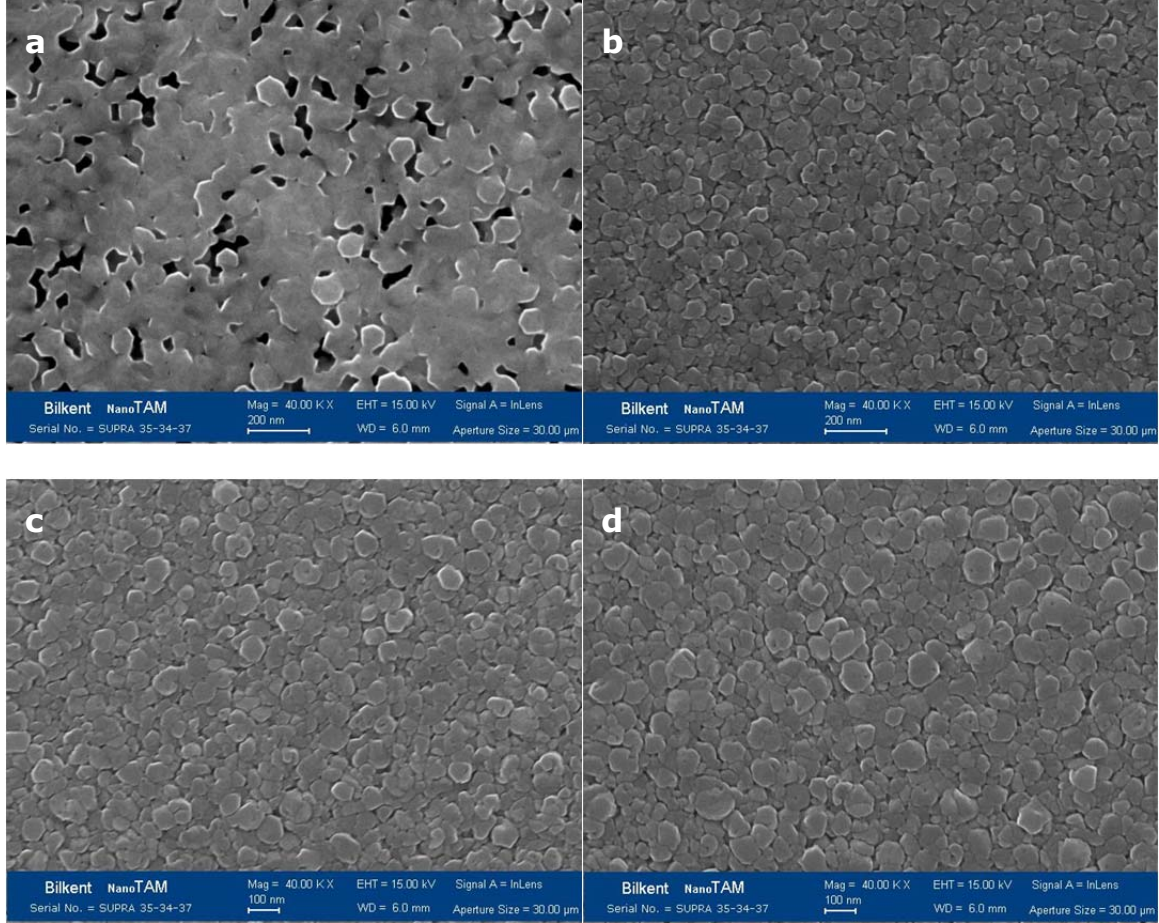
Şekil 3.6'da reaktif olmayan işlemlerle üretilen ZnO ve 1, 2, 3 dakikalık Ge katmanları içeren örneklerin tavlannmamış durumlarına ait SEM görüntüleri bulunmaktadır.



Şekil 3.6. Reaktif olmayan işlemlerle üretilen (a) katkısız ZnO, (b), (c) 2 ve (d) 3 dakikalık Ge katmanları içeren örneklerin tavlannmamış durumlarına ait SEM görüntüleri.

Yapının içine Ge girmesiyle birlikte tanecik boyutlarında küçülme gözlenmektedir. XRD desenlerinde de Ge içeren filmlerde arka planda gürültü benzeri bir desenlenme oluşmuştur. Kristal boyutları katkısız ZnO filmlerinde daha büyüktür. Ge içeren örneklerde üst katmanda bulunan ZnO'nün tanecik boyutları küçülmektedir. Yapı amorf'a doğru kaymaktadır. XRD desenlerinde katkısız ZnO filmlerinde (002) ZnO piki katkısız filmde oldukça keskin ve dardır. Ge içeren örneklerde ise bu pikin şiddeti bir miktar azalarak genişliği daralmaktadır. XRD desenlerinden elde edilen bilgiler ile SEM görüntülerinden elde edilen

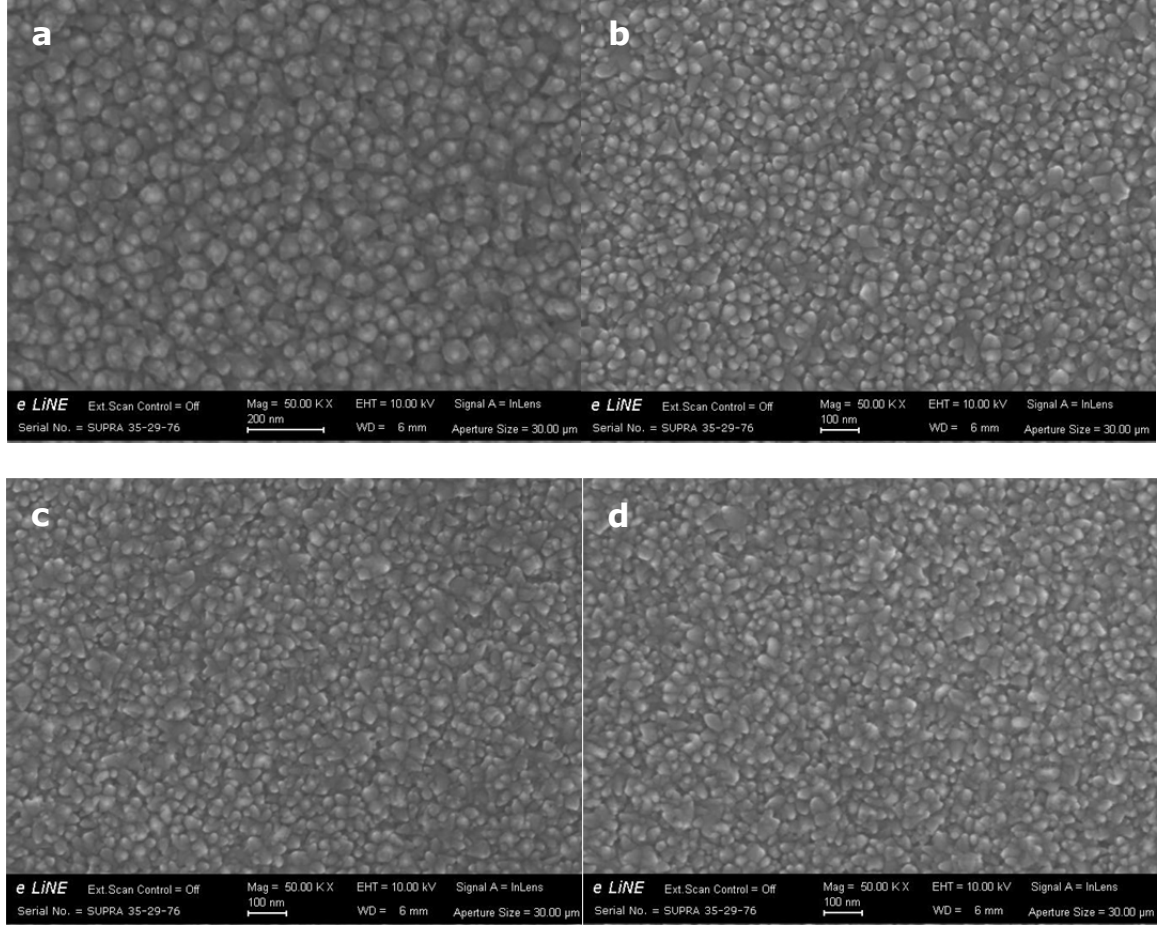
sonuçlar uyum içindedir. Katkısız ZnO örneklerinde tanecik boyutları ortalama 200 nm civarında iken Ge içeren örneklerde bu boyutlar 100 nm'nin altına inmektedir. Ge kaplama aşamasında ZnO film yüzeyinde bulunan boşluklara dolarak st katmanlardaki ZnO kristal boyutlarının daha küçük çekirdeklenmesine neden olmaktadır.



Şekil 3.7. Reaktif olmayan ilemlle üretilen (a) katkısız ZnO, (b) 1, (c) 2 ve (d) 3 dakikalık Ge katmanları içeren örneklerin tavlannı durumlarına ait SEM görüntüleri.

Şekil 3.7 (a)'da görüldüğü gibi katkısız ZnO filminde aynı yapıdaki tanecikler tavlamanın etkisiyle büyük lde birlemitir. Tavlama ile ZnO incefilmdeki oksijenin yapıdan uzaklamasıyla film yapısında boşluklar ortaya çıkmaktadır. J. W. Shin ve arkadaşları tavlama

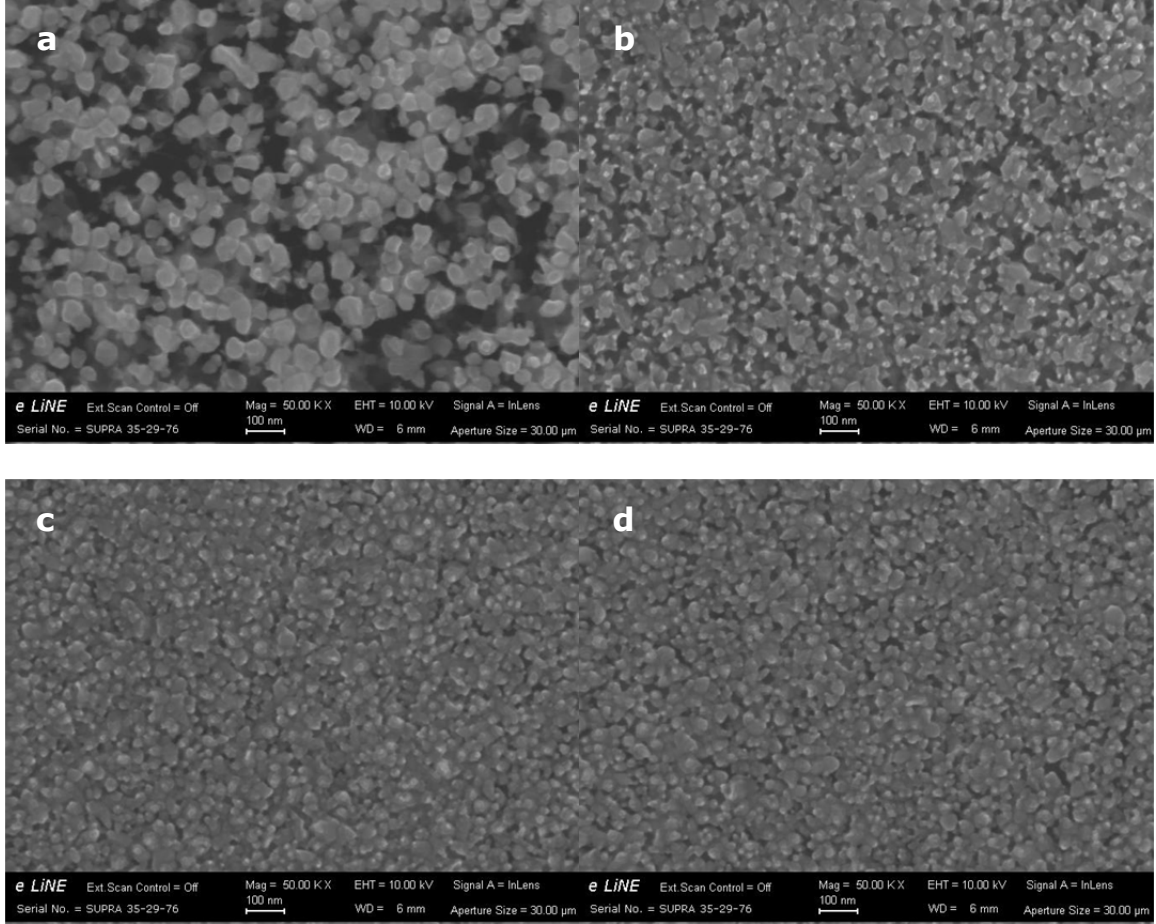
işleminin ZnO film üzerindeki etkilerini inceledikleri çalışmada bu durumu, tavlama ile oksijenin film yapısı dışına difüzyonunun olduğunu belirterek açıklamaktadırlar[43]. Tavlama işlemi taneciklerin birleşmesini sağlayarak film kalitesini artırmaktadır.



Şekil 3.8. Reaktif işleme üretilen (a) katkısız ZnO, (b) 1, (c) 2 ve (d) 3 dakikalık Ge katmanları içeren örneklerin tavlınmamış durumlarına ait SEM görüntüleri.

Şekil 3.8'de reaktif işlemlerle üretilen ZnO ve ZnO:Ge ince filmlerinin tavlınmamış durumlarına ait yüzey SEM görüntüleri bulunmaktadır. Şekil 3.8 (a)'da görüldüğü gibi ZnO filmde tanecik boyutları reaktif olmayan ZnO filmdeki tanecik boyutlarına göre küçüktür. Bu durum filmi daha yoğun yapmaktadır. Film yapısında oluşan boşluklar giderilmiş olmaktadır. Filmlerin büyütülmesinin anlatıldığı bölüm 3.1'de filmlerin reaktif olmaları durumunda aynı süre içinde kaplanan ZnO katmanların

reaktif olmayanlara göre daha ince olması, filmin boşlukların azaldığını ve yoğunluğunun arttığını göstermektedir. Bu bilgi ile SEM görüntülerinden elde edilen sonuçlar birbirleriyle uyumaktadır.



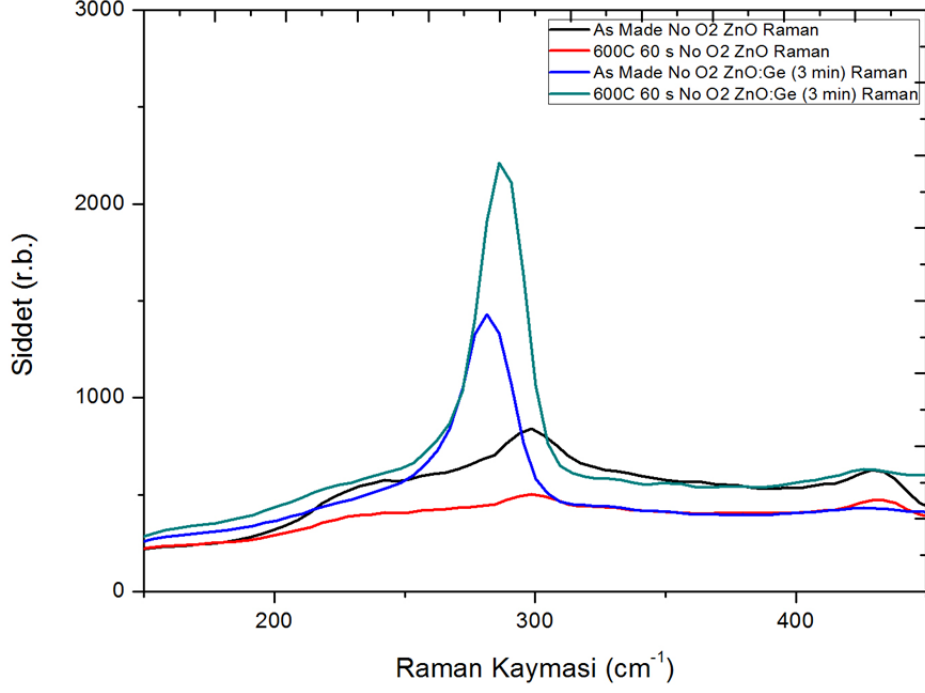
Şekil 3.9. Reaktif işleme üretilen (a) katkısız ZnO, (b) 1, (c) 2 ve (d) 3 dakikalık Ge katmanları içeren örneklerin tavllanmış durumlarına ait SEM görüntüleri.

Şekil 3.9'da Reaktif işleme üretilen katkısız ZnO ve 1, 2, 3 dakikalık Ge katmanları içeren tavllanmış örneklerin SEM görüntüleri yer almaktadır. Katkısız ZnO filmde reaktif olmayan örneklerde olduğu gibi tavlama sonrasında film yapısında boşluklar oluşmuştur. Fakat bu boşluklar reaktif olmayan örneğe göre daha az olup düzenli bir büyüme görülmektedir. Film kalitesi açısından daha kararlı olması beklenen reaktif örneklerde beklendiği gibi tanecik boyutları küçülerek film yoğunluğu artmıştır. Yapıda oluşan boşluklar reaktif olmayan örneklerde

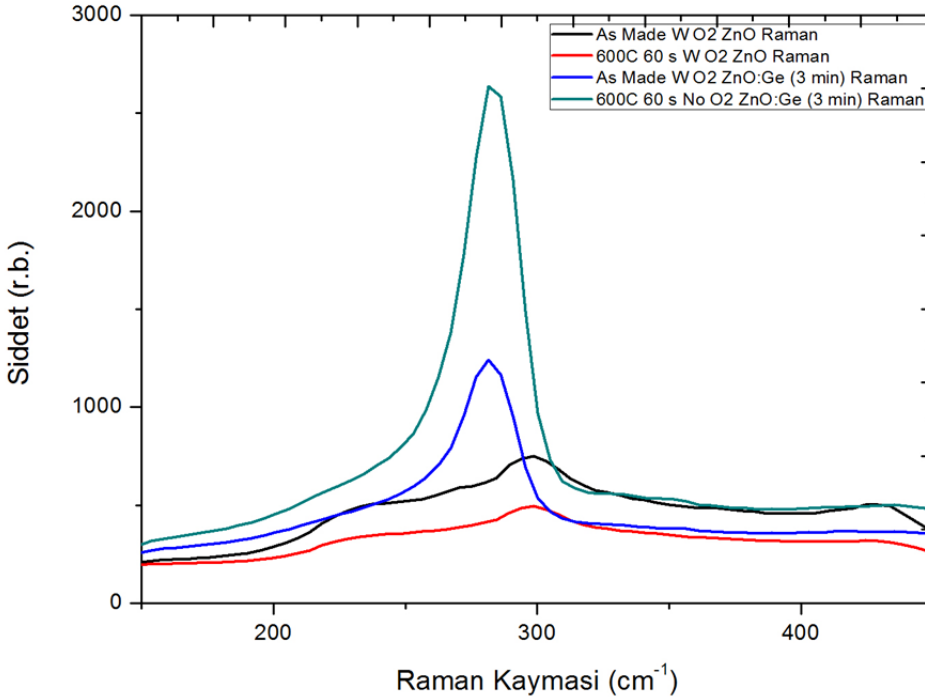
olduğu gibi tavlama işleminde oksijenin film yapısı dışına difüzyonundan kaynaklanmaktadır. Fakat reaktif ZnO filmi oksijen bakımından reaktif olmayan örneğe göre daha zengin olduğu için boşluk oluşumu daha düşük düzeyde olmaktadır. Reaktif olmayan örneklerde katkısız ZnO filmlerde taneciklerin birleştiği görülürken reaktif örneklerde bu yönde bir değişiklik olmamıştır. Bu durum Şekil 3.9 (a)'da görüldüğu gibi reaktif ZnO filmde tavlama işleminde sonra gözlenememektedir. Reaktif olmayan örneklerde olduğu gibi Ge içeren örneklerde boşluklar oluşmamış yüzey pürüzlülüğu artmıştır. Ge içeren tüm örneklerin XRD desenlerinde pikler dışında arka planda gürültü benzeri desenlenme gözlenmektedir. Bu, yapının amorf özelliği de taşıdığı anlamına gelmektedir.

3.1.2.3. Raman Spektroskopisi Analizi

Üretilen filmlerde kimyasal bağlanma hakkında bilgi edinmek için katkısız ve 3 dakikalık Ge katman içeren örneklerin tavlamış ve tavlanamamış durumları için Raman spektroskopisi analizi yapılmıştır. Bu ölçümler reaktif ve reaktif olmayan işlemler için tekrarlanmıştır. Şekil 3.10 ve Şekil 3.11'de reaktif olmayan ve reaktif işleme üretilen ZnO ve ZnO:Ge (3 dakika) örneklerinin tavlamış ve tavlanamamış durumlarına ait Raman Spektroskopisi ölçümleri yer almaktadır.



Şekil 3.10. Reaktif olmayan işlemlle üretilen katkısız ZnO film ve 3 dakikalık Ge içeren örneklerin tavllanmış ve tavlınmamış durumlarına ait Raman Spektroskopi ölçümleri.



Şekil 3.11. Reaktif işlemlle üretilen katkısız ZnO film ve 3 dakikalık Ge içeren örneklerin tavllanmış ve tavlınmamış durumlarına ait Raman Spektroskopi ölçümleri.

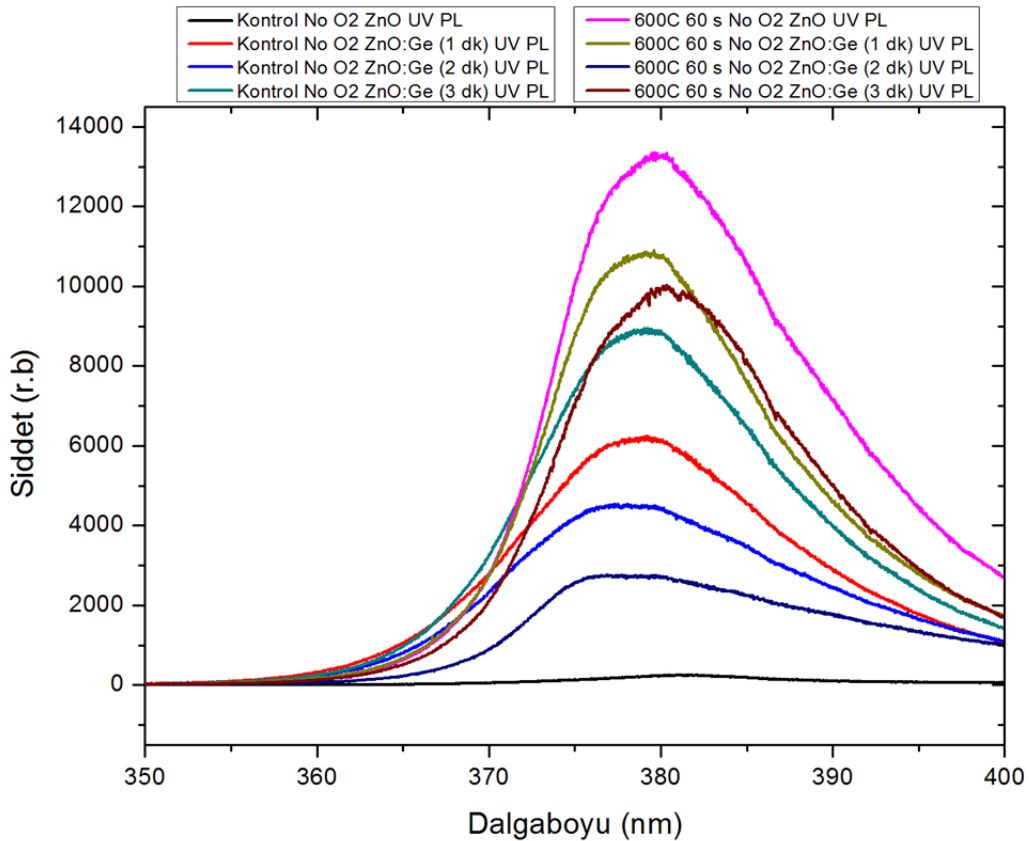
Şekil 3.10 ve Şekil 3.11’de görüldüğü gibi, katkısız ZnO örneklerde herhangi bir pik gözlenmezken film yapısına Ge’un girmesiyle birlikte yaklaşık 280 cm^{-1} dalga sayısı değerinde bir pik belirmektedir. Bu pik XRD desenlerinin anlattığı ile uyum göstererek tavlama ile büyümektedir. Tavlama işlemi ile Ge-Ge bağlarının kurularak nanokristal olduğu XRD analizinde de belirlenmiştir. Raman spektroskopi ölçümü de tavlama işlemi ile Ge-Ge bağlarının sayısının arttığını işaret etmektedir. Reaktif olmayan örneklerde Ge-Ge bağlarından gelen pik simetrik bir dağılıma sahiptir. Fakat reaktif örneklerde bu pikin dağılımı değişmektedir. Düşük dalga sayısı değerlerine doğru pikin simetrisi bozulmaktadır. Bu asimetrik pik bölüm 3.1.2.1’de anlatıldığı gibi tetragonal Ge yapısından kaynaklanmaktadır.

3.1.2.4. **Optik Özellikler-Fotoluminesans (PL) Ölçümleri**

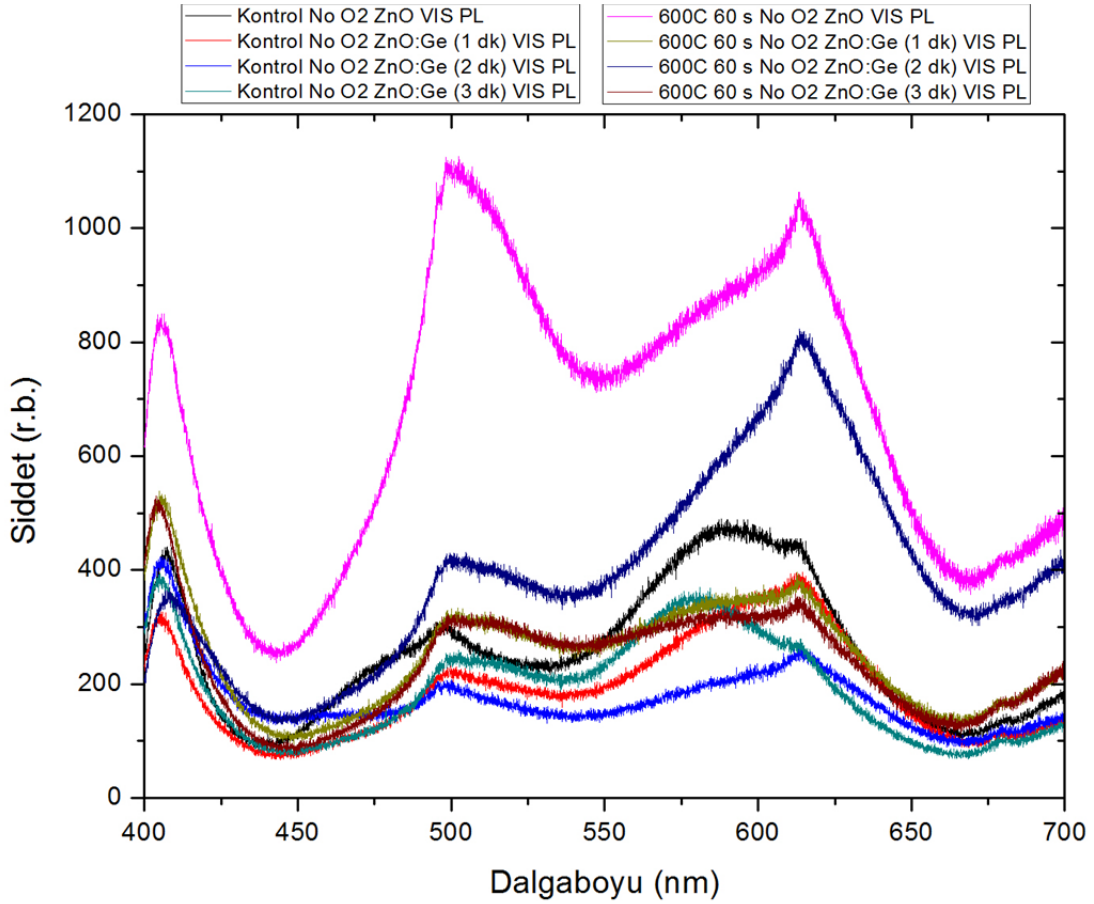
Üretilen katkısız ZnO film ve ZnO:Ge nanokompozit film yapılarının optik soğurma özelliklerini incelemek üzere fotoluminesans ölçümleri yapılmıştır. Fotoluminesans ölçümü malzemenin yasak enerji aralığından büyük enerjiye sahip bir lazer ile uyarılmasından sonra tekrar uyarılmamış düzeye inerken yaydığı fotonların görünür bölge spektrumundaki dağılımını incelemeye dayalı bir optik karakterizasyon yöntemidir. ZnO malzemesinin enerji bant aralığı 3.3 eV ’tur [44]. Bu malzemeyi uyarabilmek için 325 nm dalga boyuna sahip HeCd lazer kullanılmıştır. 325 nm dalgaboyundaki fotonun enerjisi 3.81 eV olmaktadır. Bu da ZnO filmin uyarılması için uygun bir enerji değeridir. Uyarılan malzemenin luminesans davranışı UV bölge ve görünür bölgede iki ayrı filtre ile iki aşamalı olarak ölçülmektedir. Ölçümler $330\text{-}400 \text{ nm}$ aralığında ve $400\text{-}700 \text{ nm}$ aralığında yapılmaktadır. Ge katmanı içeren örneklerin ve tavlama işleminin ZnO filmin soğuruculuğuna etkisini incelemek üzere reaktif olmayan işleme üretilen katkısız ZnO ve ZnO:Ge çok katlı filmlerin tavllanmış ve tavlansız durumları için fotoluminesans (PL) ölçümleri yapılmıştır.

RTA uygulanmış ve uygulanmamış örneklerin fotolüminesans ölçümleri

Katkısız ZnO ve Ge katmanlarının kalınlığına bağlı olarak tavllanmış ve tavlانmamış durumlarda fotolüminesans özelliğinin değişimini incelemek üzere reaktif olmayan örneklerden PL ölçümü yapılmıştır. Yapılan PL ölçümleri UV ve görünür bölge olmak üzere iki grupta verilmektedir. Şekil 3.12 ve Şekil 3.13'te reaktif olmayan örneklere ait UV ve görünür bölge PL spektrumları bulunmaktadır. Örneklerin kontrol örnekleri (as made) ve tavllanmış durumları karşılaştırıldığında tüm örneklerde tavlama ile fotolüminesans şiddeti artış göstermektedir. Tavlamanın etkisi ile ZnO film kalitesinde iyileşme olduğu için kusurlardan kaynaklanan lüminesans etkideki azalma giderilmiş olmaktadır. Böylece fotolüminesans şiddeti tavlama ile artmaktadır.



Şekil 3.12. Reaktif olmayan işleme üretilen ZnO ve ZnO:Ge çok katlı film örneklerinin tavllanmış ve kontrol örneklerinin UV bölge PL ölçümleri



Şekil 3.13. Reaktif olmayan işleme üretilen ZnO ve ZnO:Ge çok katlı film örneklerinin tavllanmış ve kontrol örneklerinin görünür bölge PL ölçümleri

Y. S. Yu ve arkadaşları, Ge katkılı ZnO yapıların optik özelliklerini inceledikleri çalışmalarında katkılama düzeyine bağlı olarak PL pikindeki kayma ile ilgili olarak şu bilgileri aktarmışlardır[44]: "Ge'un ZnO yapısındaki katı çözünebilirlik (solid solubility) limiti % 0.7 mol'dür. Bu seviyeye ulaşana kadar Ge atomları ZnO yapısı içinde atomlar arasında (interstitial) kalarak kristal yapıya katılmadan yapı içinde yer almaktadırlar. % 0.7 mol değerine yaklaşırken Zn ve O boşlukları Ge atomları ile doldurulurken düşük enerjili fotonların yayınlanması engellenerek daha yüksek enerjili fotonların yayınlanmasına başlanmaktadır. Bu durum mavi-kayması (blue shift) olarak adlandırılmaktadır. % 0.7 mol değerinin üstüne çıkıldığında donör

yoğunluğu arttığı için ZnO bandında daralma olmaktadır. Bu da daha düşük enerjili fotonların yani daha büyük dalga boylu fotonların yayınlanacağı anlamına gelmektedir. Bu durum kırmızı-kayması (red shift) olarak adlandırılmaktadır.”

Tez kapsamında üretilen örneklerin UV bölgedeki PL spektrumu incelendiği zaman 2 dakikalık örneğin tavllanmış durumunda tam olarak ZnO enerji bant aralığı değerine karşılık gelen enerjiye (3.3 eV) sahip olan 375 nm’de ikincil bir tepe oluşumu gözlenmektedir. Bu ikincil tepe diğer örneklerde de az da olsa gözlemlenebilir durumdadır. 3 dakikalık örnekte Ge miktarı diğerlerine göre çok daha fazla olduğu için donör yoğunluğunun artışıyla birlikte düşük enerjili foton yayılımı artmıştır. Bahsi geçen çalışmada aşırı katkılamadan dolayı kırmızı kayması oluşması 3 dakikalık örnekteki kayma ile benzerlik göstermektedir. UV bölgede en etkin fotolüminesans yayılım yapan örnek katkısız ZnO örneğin tavllanmış durumudur.

Görünür bölgede lüminesans şiddeti olarak baskın olan, yine katkısız ZnO filmin tavllanmış durumudur. Görünür bölge spektrumunda izlenebildiği gibi tavllanmış katkısız ZnO film örneğinde oldukça belirgin olup diğer örneklerde de görülen 500-525 nm civarında yerleşmiş pikler bulunmaktadır. Bu pikler ZnO’nun karakteristik piklerindedir[41]. Bir başka çalışmada 512 nm civarında oluşan pikin ZnO filmindeki kusurlardan kaynaklandığı belirtilmektedir[45]. Katkısız ZnO filmde sonra 2 dakikalık tavllanmış Ge örneği de şiddet düzeyi olarak diğer örneklerden ayrılmaktadır.

Tavlama işlemi film yapısını olumlu yönde etkileyerek fotolüminesans özelliklerini iyileştirmektedir. Fotolüminesans şiddetinin yüksek olması malzemenin gelen ışığı soğurarak serbest elektrona dönüştürebildiği anlamına gelmektedir. Fotolüminesans şiddetinin düşük olması gelen ışığın filmdeki kusurlar tarafından soğrulup yapıya ısı olarak katıldığını göstermektedir.

3.2. PN Heteroeklem Diyot ve Güneş Hücresi Fabrikasyonu ve Karakterizasyonu

Tez kapsamında p-Si film veya p-Si alttaş üzerine ZnO ve ZnO:Ge çok katlı filmleri büyütülerek PN hetero eklemleri elde edilmiştir. Bu heteroeklem yapılar güneş hücresi olarak üretilip elektriksel ve elektro-optik özellikleri incelenmiştir. Fabrikasyon sürecinde fotolitografi, elektron demeti buharlaştırma, magnetron sputter, kimyasal aşındırma işlemlerine başvurulmuştur.

3.2.1. ZnO:Ge/Si/Safir Alttaş P-N Diyot Çalışması

Öncelikle safir alttaş üzerine p tipi Si malzemesi Oerlikon Leybold Vacuum marka, Univex 350 model elektron demeti buharlaştırma sistemi ile büyütülmüştür. Bu yapı polikristal Si yapısıdır. Kaplanan Si filmin kalınlığı monitör değeri olarak 1000 nm'dir. Yapılan ölçümlerde bu değer 800 nm civarında olduğu görülmüştür. Si/Safir(alttaş) üzerine bölüm 3.1'de anlatılan film büyütme prosedürüne göre reaktif olmayan ZnO:Ge (1 dakikalık) çok katlı film yapısı büyütülmüştür. Bu haliyle p tipi Si film ile n tipi ZnO:Ge çok katlı film yapısı PN heteroeklem yapısını oluşturmaktadır.

3.2.1.1. Kimyasal Aşındırma Geliştirme Çalışmaları

Diyot fabrikasyonunda ihtiyacımız olan desenleme işlemleri için öncelikle ıslak aşındırma işlemi geliştirilmiştir. Bu işlem diyotları birbirinden yalıtım için gereklidir. Bunun için tavlama öncesi ve tavlama sonrası ıslak aşındırma (kimyasal aşındırma) denemeleri yapılmıştır. Literatürde ZnO filmlerin ıslak aşındırma işlemlerinde hidroklorik asit ve nitrik asit gibi asidik çözeltilerin kullanıldığı ve birçok asitin bu yapıyı aşındırabildiği söylenmektedir[46]. Tavlama işleminden sonra yapılan hidroklorik asit, nitrik asit, hidroflorik asit denemelerinde yapının tamamen aşındırılmadığı görülmüştür. Aşınmış bölgelerde kalıntıların

kaldığı gözlenmiştir. Bu kalıntıların temizlenmesi için örneğin asit çözeltisinde bekletilmesi çözeltilinin fotorezist ile maskelenmiş kısımlara da sızıyor olmasından dolayı uygun olmamıştır. Yüzeyde kalan kalıntılar yaklaşık 80 nm civarındadır. Toplam film kalınlığı 700 nm civarındadır. Aşındırma hızı kalıntılar kaldıktan sonra oldukça yavaşladığı için örneğin çözeltide daha fazla bekletilmesi çözüm olmamıştır.

Tavlama işleminden sonra aşındırma işlemi tam olarak başarılı olamamaktadır. Tavlama işleminde film katmanlarının kimyasal yapısı değiştiği ve Ge katmanlarında nanokristal yapılarının oluşması nedeniyle uygulanan asit çözeltileri yeterli olamamaktadır. Bu nedenle tavlama işlemi yapılmadan desenleme işlemi ve mesa aşındırma işlemi yapılmıştır.

3.2.1.2. Diyot Fabrikasyonu

Diyot fabrikasyonu mesa aşındırma litografisi, mesa aşındırma işlemi, P kontak litografisi, p kontak metal kaplaması ve n kontak litografisi ile n kontak metal kaplaması adımlarından oluşmaktadır. Safir alttaş üzerine büyütülen Si film ve ZnO:Ge çok katlı film yapısı bu işlemlerden geçirilerek diyot fabrikasyonu yapılmaktadır.

Mesa Aşındırma Fotolitografisi:

Diyotları birbirinden izole edebilmek için mesa aşındırma işlemi uygulanmaktadır. Bu işlemle belirli bölgelerde ZnO:Ge çok katlı film yapıları kalırken diğer bölgeler Si film yüzeyine kadar aşındırılmaktadır. Bu işlem için öncelikle fotolitografi işlemi uygulanır. Örnek üzerine Microchemicals AZ 5214 E fotorezisti ile litografi yapılmıştır. Örneğin spin coater'da rezist kaplaması yapılmıştır. Örneğin yüzeyi kapanacak kadar fotorezist damlatılarak 3000 rpm'de 40 saniye spin edilmiştir. Ardından sıcak plaka (hot plate) üzerinde 110°C'de 60 saniye süreyle örneğin kurutma işlemi gerçekleştirilmiştir. Diyot fotomaskelerinden

mesa fotomaskesi kullanılarak 3.4 saniye 12 mW/cm² güçteki geniş bant UV kaynağı ile pozlama yapılmıştır. Kullanılan fotomaskede aygıt boyutu 350 µm olup; aygıt dış kontak girintisi haricinde kare biçimdedir. AZ400K:Deiyonize (DI) Su (1:4) banyo çözeltisinde 30 saniye süreyle banyo edilerek mesa desenleri fotorezist maske olarak elde edilmiştir. Böylece mesa aşındırma için pozitif ton litografi işlemi tamamlanmış olur.

Mesa Aşındırma İşlemi-ZnO Film Aşındırma:

Litografi işleminden sonra önce %5 derişimdeki HF:DI Su çözeltisi ile ZnO katmanlar Si yüzeyinden koparılmaktadır. Daha sonra yaklaşık 80°C sıcaklığındaki HCl(%37):H₂O₂(%35):DI Su (1:1:5) çözeltisinde katmanlar tamamen aşındırılarak temizlenmektedir. Uygulanan aşındırma çözeltilerinin fotorezist maskenin kenar kısımlardan altına girmesinden dolayı elde edilen mesa boyutları 300 µm olmuştur. Şekil 3.14'te mesa aşındırması yapılmış olan ZnO film bölgesi görülmektedir. Uygulanan çözeltiler Si ile reaksiyona girmeyen çözeltilerdir. HF asit çözeltisi Si yüzeyindeki oksit katmanı alarak Si'a zarar vermemektedir. Uygulanan diğer çözelti ise Si temizlik işlemlerinde metalik-iyonik kirlilikleri temizlemekte kullanılan standart temizlik-2 (SC-2) çözeltisidir. Bu temizlik prosedürünün diğer adı RCA-2 (Radio Corporation of America) temizlik işlemidir. Bu işlem RCA temizlik işleminin üç adımından sonuncusudur[47].



Şekil 3.14. Mesa aşındırma işleminden sonra aygıt mikroskop görüntüsü

RTA Tavlama İşlemi:

Adacıklar şeklinde oluşturulan ZnO:Ge film bölgelerinde Ge nanoparçacıkların oluşması için 600°C'de 60 saniyelik tavlama işlemine tabi tutulmuştur. Bu tavlama işlemi bölüm 3.1.1'de anlatılan RTA prosedürüne göre SSI marka, Solaris 75 model RTP (rapid thermal processing) sisteminde gerçekleştirilmiştir.

P Kontak Litografisi-Ters Litografi:

Bu işlemin ardından p tipi kontak oluşturmak için AZ 5214 E fotorezisti ile ters litografi işlemi yapılmıştır. Litografi işlemi Karl Suss marka, MA6 model geniş bant UV kaynaklı maske hizalayıcı sistemde yapılmıştır. Örnek spin coater'da rezist kaplaması yapılmıştır. 3000 rpm'de 40 saniye spin edilmiştir. Ardından sıcak plaka üzerinde 110°C'de 60 saniye süreyle örneğin kurutma işlemi gerçekleştirilmiştir. Metal kaplandıktan sonra istenmeyen bölgelerin uzaklaştırılabilmesi için fotorezist desenlerinin duvarları içe dönük eğikliğe sahip olmalıdır. Bunun literatürdeki adı "undercut"tır. Bu yapıdaki fotorezist maskeyi oluşturmak için örnek düşük dozda pozlama işlemine tabi tutulur. Bu işlem için 12 mW/cm² güçte 1.3 saniye pozlanmaktadır. Pozlama ile

kırılmış olan polimer zincir bağlarının çapraz bağlanma yaparak ışıktan ve banyo çözeltisinden etkilenmemesi için fırınlama işlemi gerçekleştirilir. Bu işlem sıcak plaka üzerinde 110°C'de 120 saniye süreyle uygulanır. Bu işlem ile fotomaske üzerindeki desenin tersi elde edilmektedir. Ardından aynı optik güçte 3.4 saniye UV ışınımına maruz bırakılarak daha önceden fotomaske ile korunup ışık görmeyen kısımlar banyo çözeltisinde çözünür hale getirilir. AZ400K:Deiyonize Su (1:4) banyo çözeltisinde 26 saniye süreyle banyo edilerek p tipi kontak desenleri elde edilmektedir.

P Kontak Metal Kaplaması:

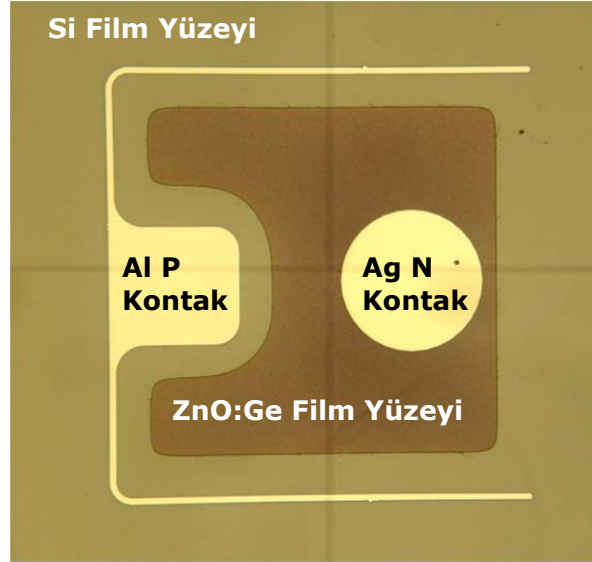
Metal kaplaması için litografi işlemi ile hazırlanan örneğin yüzeyine Oerlikon Leybold Vacuum marka, Univex 350 model elektron demeti buharlaştırma sistemiyle 150 nm Al kaplaması yapılmıştır. Kaplama işleminin ardından istenmeyen bölgelerdeki (fotorezist ile maskelenen bölgelerdeki) metallerin temizlenmesi için örnek aseton'da bir süre bekletilmiştir. Ardından izopropil alkol ile durulanmış, kurutulmuştur. P kontak metal kaplaması tamamlanan aygıta ait mikroskop görüntüsü Şekil 3.15'te verilmektedir.



Şekil 3.15: P tipi metal kapanmış aygıtın mikroskop görüntüsü.

N Kontak Litografisi ve N Kontak Metal Kaplaması:

Bu işlemin ardından son olarak ZnO mesa bölgelerinin üzerinde yer alacak şekilde n tipi kontak metalizasyon işlemi yapılır. Bunun için AZ 5214 fotorezisti kullanılarak yukarıda belirtilen ters litografi işlemleri bu sefer de n tipi kontak fotomaskesi kullanılarak tekrarlanır. Banyo işleminden sonra yüzeye elektron demeti buharlaştırma sisteminde 150 nm Ag kaplaması yapılır. İstenmeyen bölgelerdeki metallerin temizlenmesi için örnek aseton'da bekletilmektedir. Daha sonra örnek izopropil alkol ile temizlenerek kurutulur. Böylece heteroeklem diyot yapısı elde edilmektedir. Şekil 3.16'da fabrikasyonu tamamlanmış PN heteroeklem diyotun mikroskop görüntüsü yer almaktadır.

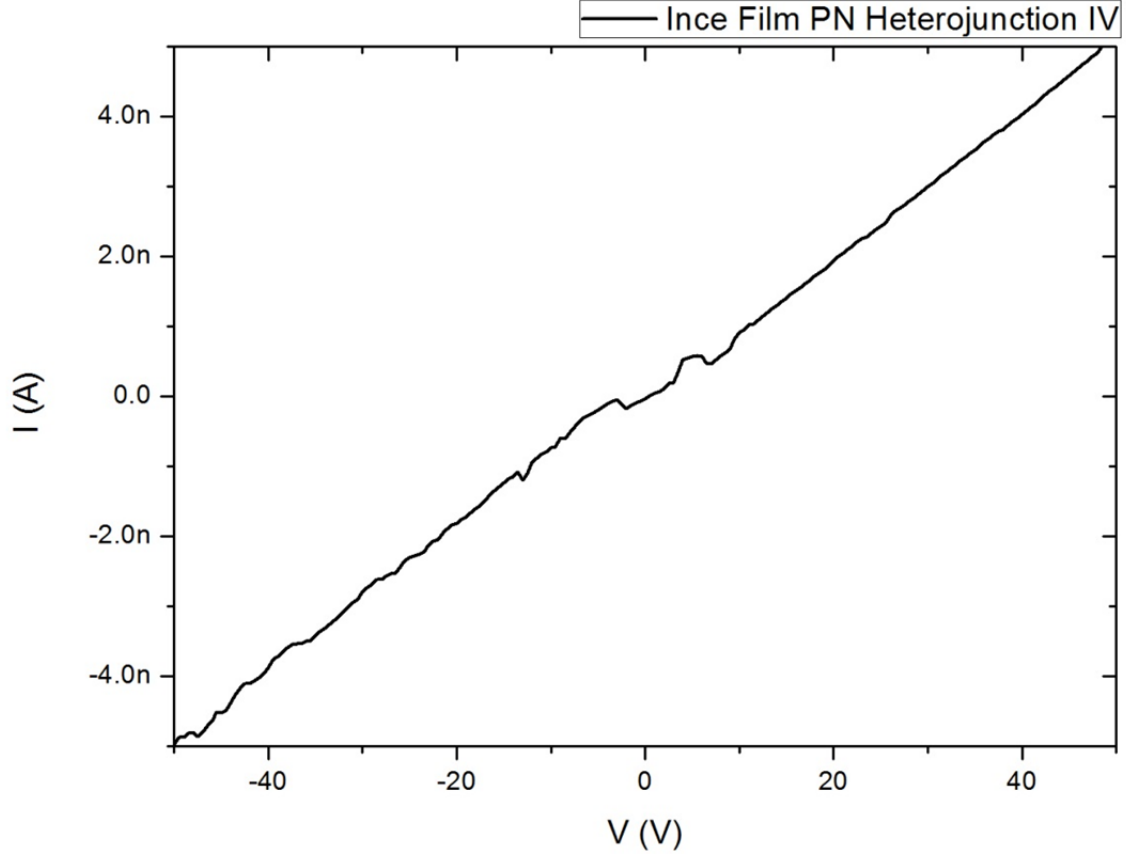


Şekil 3.16. ZnO:Ge film bölgelerinin üzerine n tipi kontak yapılmasıyla elde edilen heteroeklem diyota ait mikroskop görüntüsü.

3.2.1.3. I-V Karakterizasyonu

Üretilen 300 μm aktif alanlı aygıtların IV (akım-gerilim) karakterizasyonları Bilkent Üniversitesi Nanoteknoloji Araştırma Merkezi (NANOTAM) laboratuvarlarında bulunan Agilent marka B1500 model yarıiletken parametre analiz sistemiyle Cascade marka prob istasyonunda yapılmıştır. Aygıtın Si film yüzeyinde bulunan P kontak ve

ZnO:Ge çok katlı film yapısı üzerinde bulunan n kontak arasından gerilim -50 V ile +50 V aralığında değiştirilerek akım ölçümü yapılmıştır. Akım aygıtta Si film kesiti boyunca ilerlemek zorunda olduğu için oldukça yüksek bir dirençle karşılaşmıştır. Aygıtta seri direnç 10^{10} ohm mertebesindedir. Elde edilen IV grafiği Şekil 3.17’te verilmiştir.



Şekil 3.17. ZnO:Ge/Si/Safir Alttaş yapıları 300 μm 'lik PN heteroeklem diyotuna ait ileri ve geri beslemedeki akım-gerilim ölçümü.

Şekil 3.17de görüldüğü gibi 50 V'luk gerilim değerinde yaklaşık 5 nA'lık bir akım geçmektedir. Seri direnç oldukça yüksek olduğundan dolayı diyot davranışı gözlemek mümkün olmamıştır. Direncin bu denli yüksek çıkmasının bir diğer nedeni ise p tipi Si malzemenin buharlaştırılmasında p tipi özelliğini yitirmesi olduğu düşünülmektedir. Kaplanan Si filmin kristal olamaması da p tipi özelliğinin gözlenememesine neden olabilmektedir.

3.2.2. ZnO:Ge/Si Alttaş P-N Diyot Çalışması

Bölüm 3.4.1'de yer alan çalışmanın tekrarı safir alttaş yerine Si alttaş ile yapılmıştır. Bu çalışmada aygıt tasarımı akımın düşey olarak akacağı şekilde tasarlanmıştır. Aygıtın etrafındaki p tipi kontak ve Si film kaldırılarak ZnO:Ge çok katlı film yapısı ile p tipi Si alttaş doğrudan PN heteroeklem yapısı elde edilmiştir.

Fabrikasyon yapılmak üzere öncelikle PN heteroeklem yapısını oluşturmak için 10 mmx10 mm boyutlarında kesilmiş olan (100) yönelimli p tipi Si alttaşlara bölüm 3.1'de anlatılan film büyütme prosedürüne göre reaktif olmayan ZnO:Ge (1 dakikalık) çok katlı film yapısı büyütülmüştür.

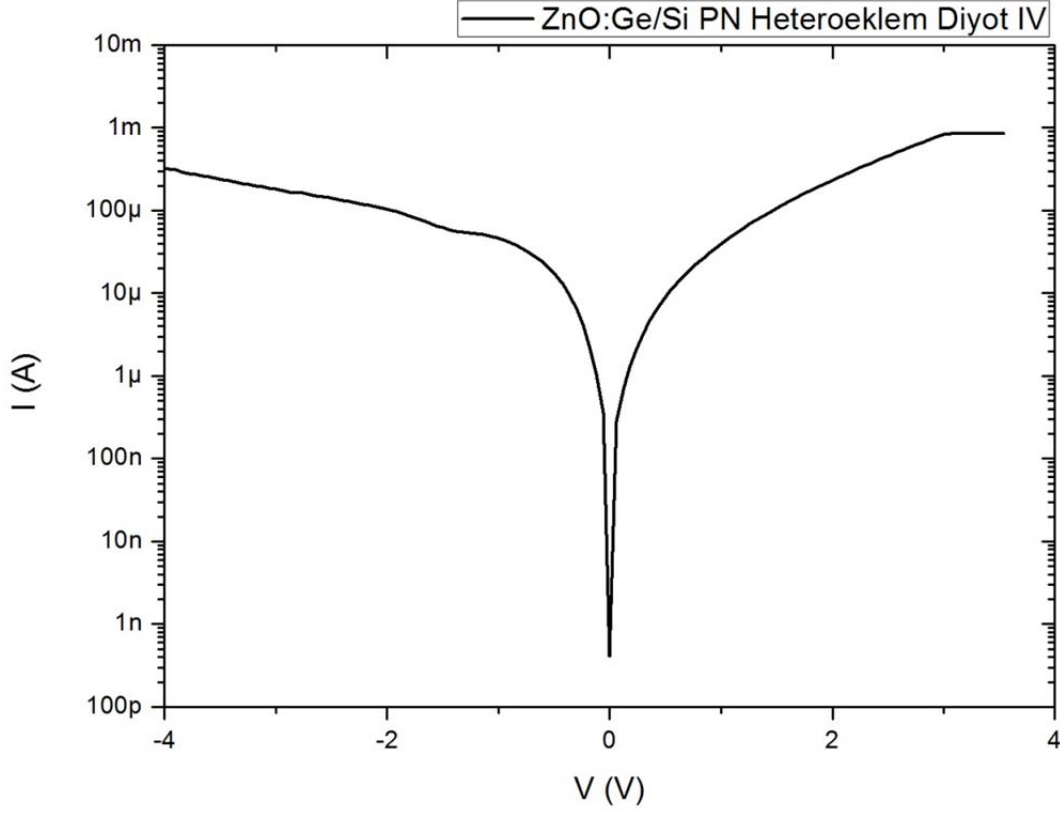
3.2.2.1. Diyot Fabrikasyonu

Bölüm 3.4.1.2 bölümünde anlatıldığı gibi diyot fabrikasyonu aynı şekilde aynı parametrelerle yapılmıştır. Bu çalışmada farklı olarak, ön yüzeye p kontak litografi işlemi uygulanmadan arka yüzeye elektron demeti buharlaştırma sistemi ile 150 nm Al metal kaplaması yapılmıştır.

Bu işlemin dışında mesa aşındırma litografisi ve mesa aşındırma işlemi, ZnO:Ge film yüzeyine n kontak litografisi ile Ag n kontak metalizasyonu işlemleri ve temizlik işlemleri aynı şekilde uygulanmıştır.

3.2.2.2. I-V Karakterizasyonu

Alttaş altına kaplanan p kontak yüzeyinden ve ZnO:Ge film yüzeyinde bulunan n kontak pedi arasında IV ölçümü yapılmıştır. Karanlık ortamda yapılan IV ölçümünde aygıtın diyot davranışı gösterdiği görülmüştür. Fakat beyaz led ile aydınlatıldığı durumda yapılan ölçümlerde ışığa karşı herhangi bir tepki gözlenememiştir. Şekil 3.18'de diyotun karanlık ortamda alınan IV ölçümü yer almaktadır.



Şekil 3.18. ZnO:Ge/Si alttaş PN heteroeklem diyot karanlık IV ölçümü.

Üretilen aygıtın diyot davranışı gösterdiği IV ölçümünden anlaşılmaktadır. Akım yolunu alttaş ve filmde düşey doğrultuda geçecek şekilde değiştirmek, daha önce elde edilen yüksek dirençli yapıdan kurtulmayı sağlamış ve PN diyot davranışı gösteren aygıt elde edilmiştir. Aygıt aktif çapının çok küçük olması nedeniyle ışık ortamında yapılan IV ölçümünde karanlık IV ortamına göre yapılan ölçüm arasında bir fark oluştuğu gözlenememiştir. 300 μ m x 300 μ m aktif alana sahip aygıtının 1 V ve 4 V geri besleme gerilimlerindeki kaçak akım değerleri sırasıyla 46 μ A ve 335 μ A'dır. Bu değerler sırasıyla 50 mA/cm² ve 370 mA/cm² kaçak akım yoğunluğuna karşılık gelmektedir. 1 V değerindeki kaçak akım yoğunluğu dikkate alındığında Xiao-Mei Zhang ve arkadaşlarının tavllanmış nanotel yapıları n-ZnO/p-Si heteroeklem yapısında ürettiği diyotun kaçak akım değerine göre 4 kat daha düşük elde edilmiştir[48]. Fakat bu değer H. Y. Kim ve arkadaşlarının reaktif olarak ürettiği n-ZnO/p-Si heteroeklem diyotlarının IV değerleriyle

karşılaştırıldığı zaman üretilen diyotun kaçak akım yoğunluğu değeri yaklaşık 400 kat daha yüksek olduğu görülmektedir[33].

3.2.3. ZnO:Ge/Si Altaş P-N Diyot-Güneş Hücresi Çalışmaları

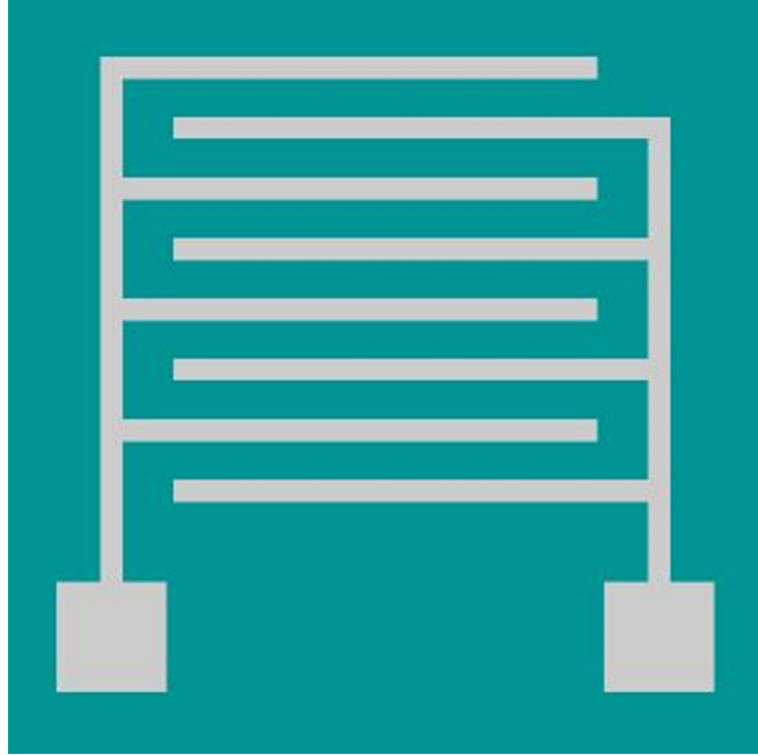
Bu çalışmalar kapsamında Çizelge 3.1'de verilen reaktif ve reaktif olmayan ZnO ve ZnO:Ge çok katlı film örneklerinin tavllanmış ve tavlansız durumlarda 10 mm x 10 mm aktif alana sahip diyot fabrikasyonu yapılmıştır. 10 mm x 10 mm boyutunda kesilmiş olan p tipi Si altaşlara bölüm 3.1'de anlatılan film büyütme prosedürüne göre reaktif ve reaktif olmayan işlemlerle ZnO ve ZnO:Ge çok katlı filmler büyütülmüştür. Çizelge 3.1'de sunulan tavllanmış ve tavlansız örnek setleri elde edilmiştir. Yapısal ve optik karakterizasyonları yapılan örnekler son olarak P-N heteroeklem diyot üretimi için kullanılmıştır.

Geniş alanlı diyot fabrikasyonu yapılması için fabrikasyondan mesa aşındırma litografisi ve mesa aşındırma işlemi çıkarılmıştır.

3.2.3.1. Diyot Fabrikasyonu

Çizelge 3.1'de listelenmiş olan 16 örneğe PN heteroeklem diyot (güneş hücresi) fabrikasyonu yapılmıştır. Fabrikasyonun ilk aşaması olarak örneklerin ön yüzlerine n kontak litografisi yapılmıştır. Litografi işlemi bölüm 3.4.1.2 başlığı altında bulunan "N Kontak Litografisi ve N Kontak Metal Kaplaması" kısmında anlatıldığı gibi aynı malzemeler ve parametreler kullanılarak yapılmıştır. Farklı olarak, N kontak litografisinde kullanılan fotomaske 10 mm x 10 mm'lik örneğin orta bölgesinde tüm yüzeyi kapsayacak şekilde tasarlanmış ızgara şeklinde iki parça metalden oluşmaktadır. Bu ızgaralar hem metal-yarıiletken-metal (MSM) tipi diyot karakterizasyonuna imkân sağlarken; hem de Si altaşın arka yüzüne kaplanan P kontak ile birlikte güneş hücresinin elektrotlarını oluşturmaktadır. Tüm yüzeye eşit aralıklarda yayılmış olan metal kolları sayesinde akımın yüzeye homojen bir şekilde dağılmasını

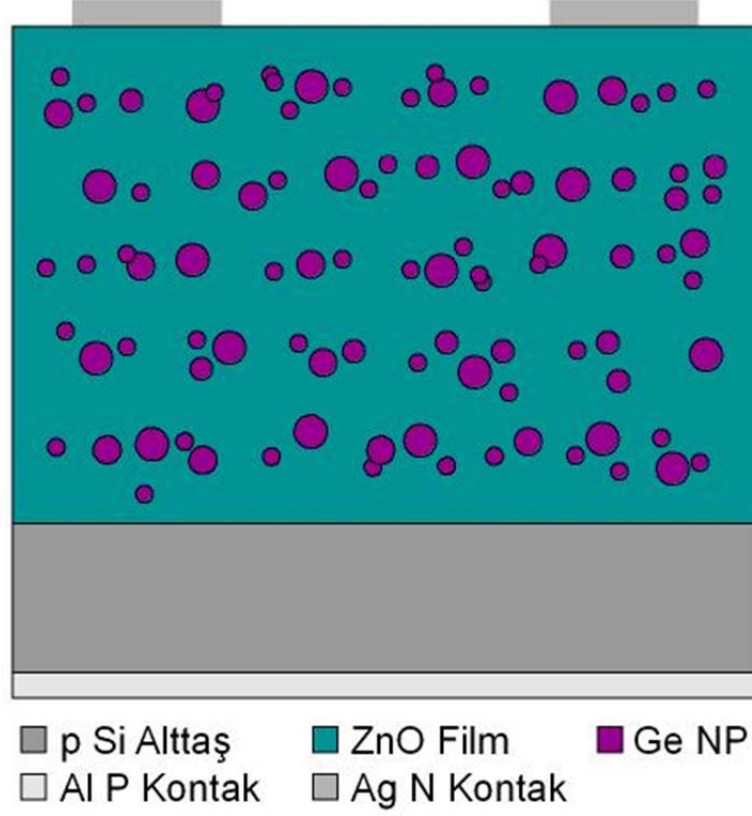
sağlamaktadır. Güneş hücresi şeklinde çalışacak olan diyotta güneş ışığından üretilen elektrik akımını kolaylıkla toplamayı sağlamaktadır. Şekil 3.19'da $10 \times 10 \text{ mm}^2$ 'lik örnek üzerine yerleştirilmiş Ag metal ızgaraların görselleştirilmiş hali bulunmaktadır.



Şekil 3.19. ZnO:Ge kaplı Si alttaş üzerine litografi işleminden sonra kaplanan metal ızgara biçimindeki Ag n kontak.

Ön yüze yapılan litografi ve 150 nm'lik Ag metal kaplamasının ardından istenmeyen bölgelerin kaldırılması için örnek asetonda bekletilerek lift-off edilmiştir. Daha sonra örneğin arka yüzüne Al p kontak kaplaması yapılmıştır. Al metal kalınlığı 150 nm'dir.

Üretilen güneş hücresinin (PN heteroeklem diyot) kesit görüntüsü Şekil 3.20'de gösterilmektedir. Bu haliyle güneş hücresinin fabrikasyon işlemleri tamamlanmış olmaktadır.



Şekil 3.20. ZnO:Ge/Si alttaş PN Heteroeklem güneş hücresinin yapısı.

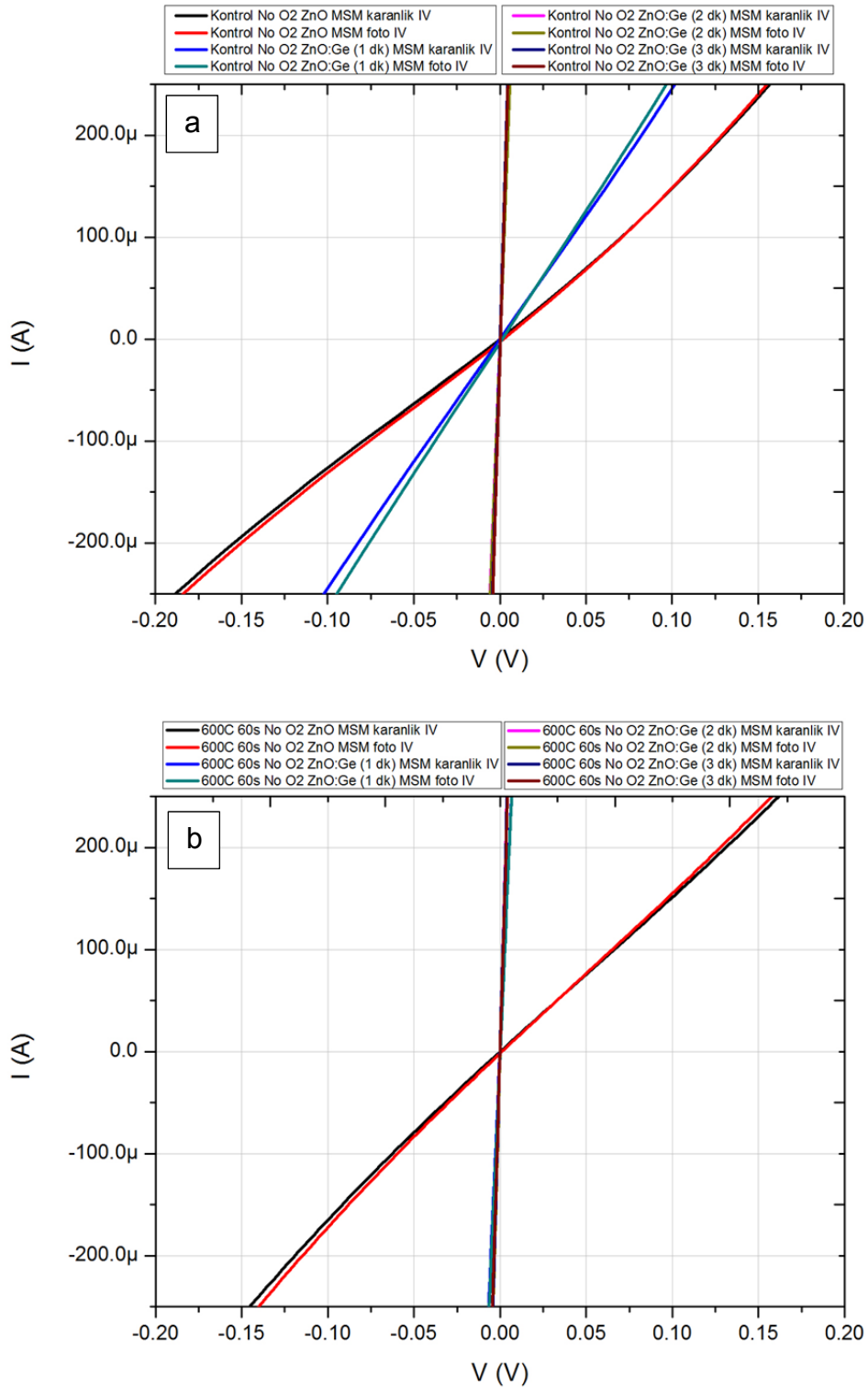
3.2.3.2. IV Karakterizasyonu

Üretilen reaktif-reaktif olmayan, tavllanmış-tavlansız örneklerin IV karakterizasyonları yapılmıştır. IV karakterizasyonları kapsamında, öncelikle film yüzeyinden filmin direnci ile ilgili bilgi edinmek amacıyla MSM diyot karanlık ve aydınlık durumda IV ölçümleri yapılmıştır. Daha sonra güneş hücresi olarak çalışacak olan örneklerin düşey doğrultuda PN diyot IV ölçümleri yapılmıştır. Aydınlık durum için beyaz led kullanılmış olup tüm örnekler için aynı şiddette ışık düşürülmüştür.

MSM Diyot IV Karakterizasyonları:

Film direnci ölçümü her bir örnekte özdeş aralığa sahip olan Şekil 3.19'da gösterilen ızgara metal kontaktları arasından yapılmıştır. Bu ölçümler reaktif ve reaktif olmayan katkısız ZnO ve ZnO:Ge filmlerinde katkılamaya bağlı tavlansız ve tavlansız durumlarda dirençteki değişimi gözlemek için yapılmaktadır. Şekil 3.21'de reaktif olmayan

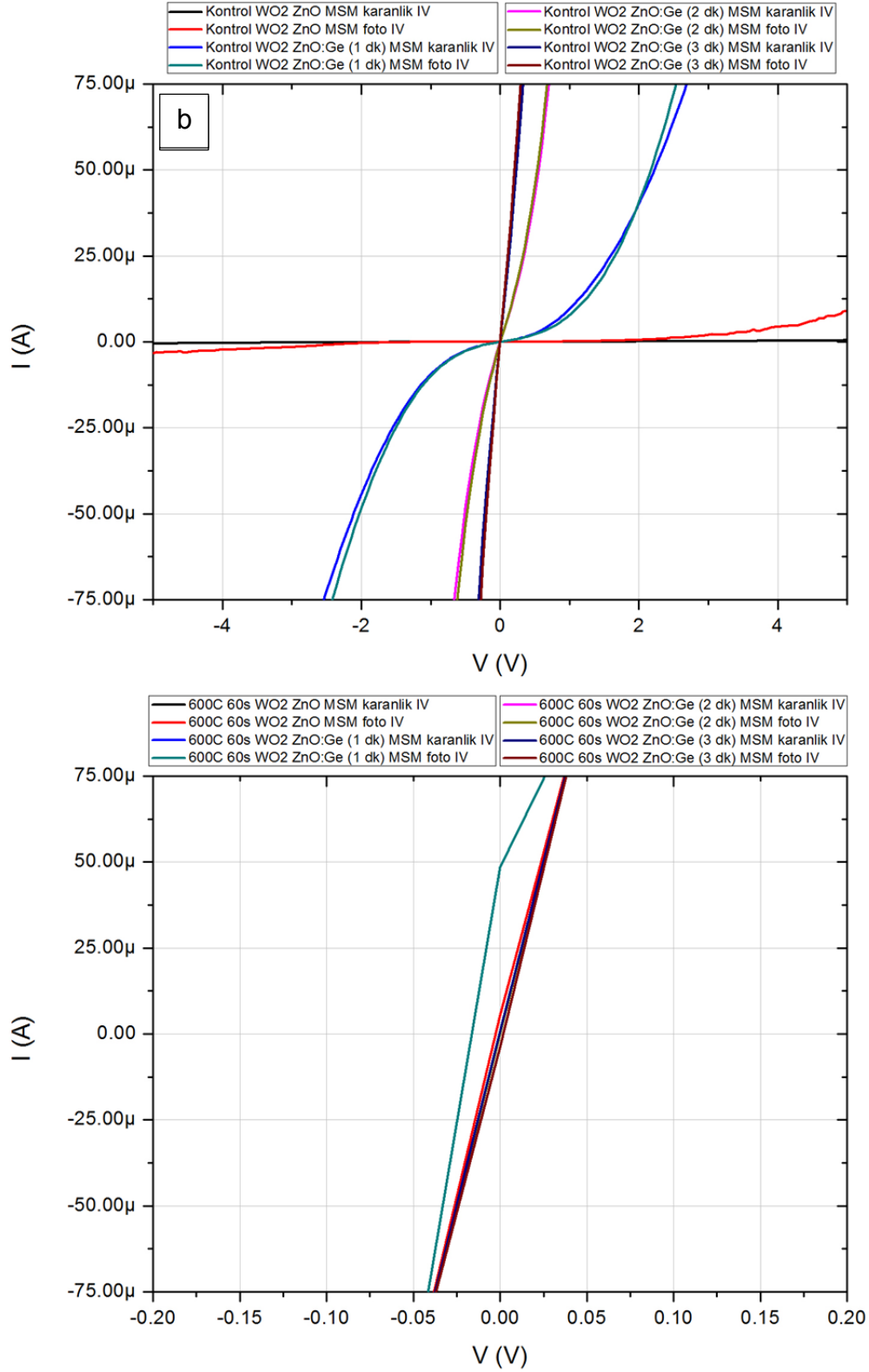
örneklerin sırasıyla tavlınmamış ve tavlınmış durumlarına ait MSM IV ölçümleri yer almaktadır.



Şekil 3.21. Reaktif olmayan işlemlerle üretilen ZnO ve ZnO:Ge çok katlı filmlerin sırasıyla kontrol (a) ve tavlınmış (b) örnekleri üzerinde yapılan karanlık ve aydınlık IV ölçümleri.

Şekil 3.21'de görüldüğü gibi Ge içeren örneklerde direnç değeri oldukça düşüktür. Direnç değerleri yarıiletkenlikten çıkarak metalik bir davranış göstermektedirler. 2 ve 3 dakikalık Ge örneklerinde tavllanmış ve tavlansmamış durumlarının her ikisi de metalik olarak davranmaktadır. Bu nedenle ışık kaynaklı iletkenlik artışı gözlenemeyecek düzeyde olmaktadır. 1 dakikalık Ge örneğinde ise tavlansmamış durumu için yapılan MSM IV ölçümünde diğerlerine nazaran daha yüksek direnç gözlenmektedir. Bu örnekte ışık kaynaklı olarak iletkenlikte bir miktar artış gözlenebilmiştir. Katkısız ZnO örneğinde ise tavlansmamış ve tavlansmamış durumlarında iletkenlikte kayda değer bir değişim oluşmamıştır. Tavlama işlemi ZnO örnekte değişikliğe neden olmamaktadır. Bu sayede direnci diğer örneklere göre yüksek olup az da olsa ışık kaynaklı iletkenlik artışı gözlenebilmektedir. Filmlerin dirençlerinin bu denli düşük olmasının nedeni olarak reaktif olmayan ZnO işlemleri olduğu düşünülmektedir. Bilindiği gibi ZnO film büyümesi esnasında doğal olarak oksijen boşlukları meydana gelmektedir. Bu oksijen boşlukları filme n tipi iletkenlik kazandırmaktadır. Yani film oksit yapıdan metalik yapıya doğru kaymaktadır. Böylece filmin iletkenliği yüksek olmaktadır[32-34]. Ge içeren filmlerin tavlansmasıyla birlikte katman kalınlığından daha büyük boyutlarda Ge nanoparçacıkları oluşarak akım yollarını kısaltmaktadır. Ayrıca ZnO kristal yapısına girerek Zn ile yer değiştiren Ge atomları yapıya +2 adet e⁻ veren donör işlevi görmektedir. Böylece n tipi iletkenlik artmaktadır.

Aynı ölçümler reaktif örnekler için tekrarlanmıştır. Reaktif örneklerde reaktif olmayan örneklere göre direncin daha yüksek olması beklenmektedir. Bahsedildiği gibi ZnO film yapısında oksijen eksikliği reaktif işlemele bir miktar giderilmiş olmaktadır. Bu da n tipi iletkenliği düşüren bir etki yapmaktadır. Şekil 3. 22'de reaktif işlemele üretilen ZnO ve ZnO:Ge çok katlı filmlerin sırasıyla tavlansmamış (kontrol örnekleri) ile tavlansmamış örnekler üzerinde yapılan MSM diyot IV ölçümleri yer almaktadır.



Şekil 3.22. Reaktif işlemlerle üretilen ZnO ve ZnO:Ge çok katlı filmlerin sırasıyla kontrol (a) ve tavllanmış (b) örnekleri üzerinde yapılan karanlık ve aydınlık IV ölçümleri.

Şekil 3.22’de görüldüğü gibi reaktif örneklerden elde edilen direnç değerleri reaktif olmayanlara göre oldukça üstündür. Tavlanmamış örnekler karşılaştırıldığında reaktif olmayan işlemlerle üretilen 2 ve 3 dakikalık Ge içeren örneklerde 10 mV gerilime ulaşmadan akım değerleri 75 μ A’ın üzerine rahatlıkla çıkmaktadır. Reaktif işlemlerdeki karşılığına bakılırsa 2 ve 3 dakikalık reaktif örneklerde 75 μ A’lık akım değerine ulaşabilmesi için 300 mV’tan fazla gerilim uygulanmalıdır. Bu da direncin 2 ve 3 dakikalık örneklerde 30 kattan fazla arttığını göstermektedir. Reaktif olmayan işlemle üretilen 1 dakikalık Ge içeren örneğin tavlanmamış durumunda 30 mV’ta 75 μ A değerine ulaşılmaktadır. Reaktif işlemle üretilen 1 dakikalık Ge örneği ise 75 μ A’lık değere 2.5 V’ta ulaşmaktadır. Ayrıca reaktif işlemle üretilen 1 dakikalık Ge örneğinde MSM diyot davranışı da gözlenmektedir. Diğer örnekler lineer IV davranışı gösterirken reaktif örneklerde MSM diyot davranışı görülebilmektedir. Reaktif işlemle üretilen katkısız ZnO örneğinin direnci diğerlerine göre oldukça yüksektir. 2.5 V’ta ZnO filminden geçen akım değeri 177 nA’dır. Bu değer reaktif işlemle üretilen 1 dakikalık Ge örneğiyle karşılaştırıldığında katkısız ZnO filmin direnci yaklaşık 420 kat daha büyük olmaktadır.

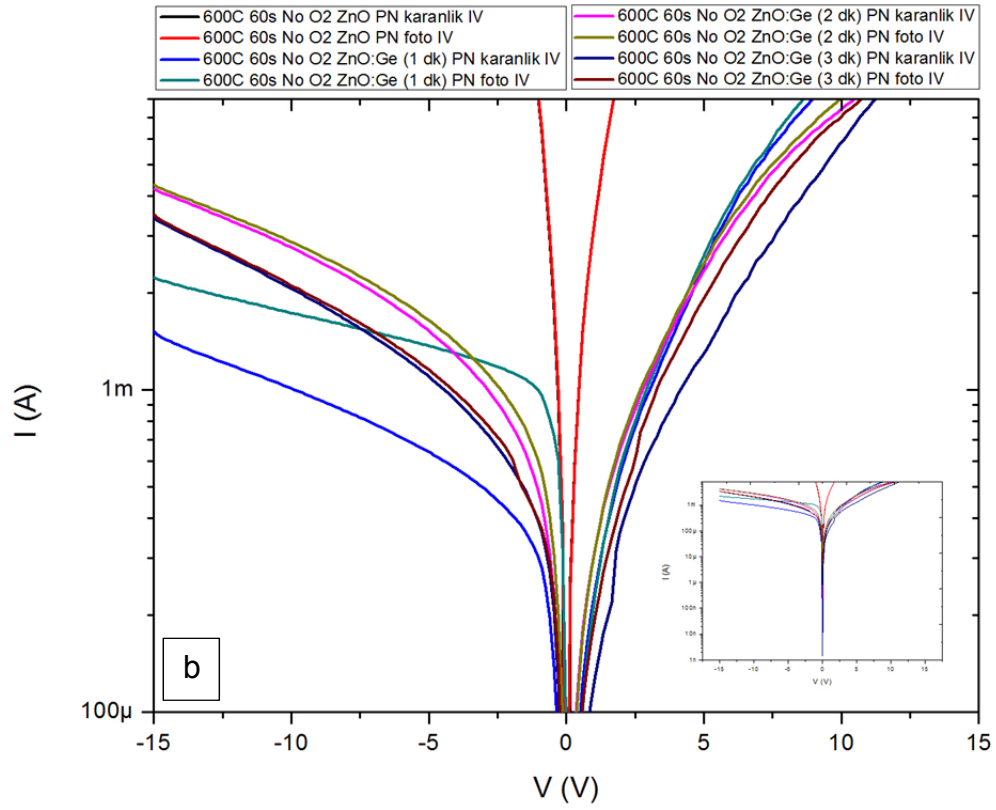
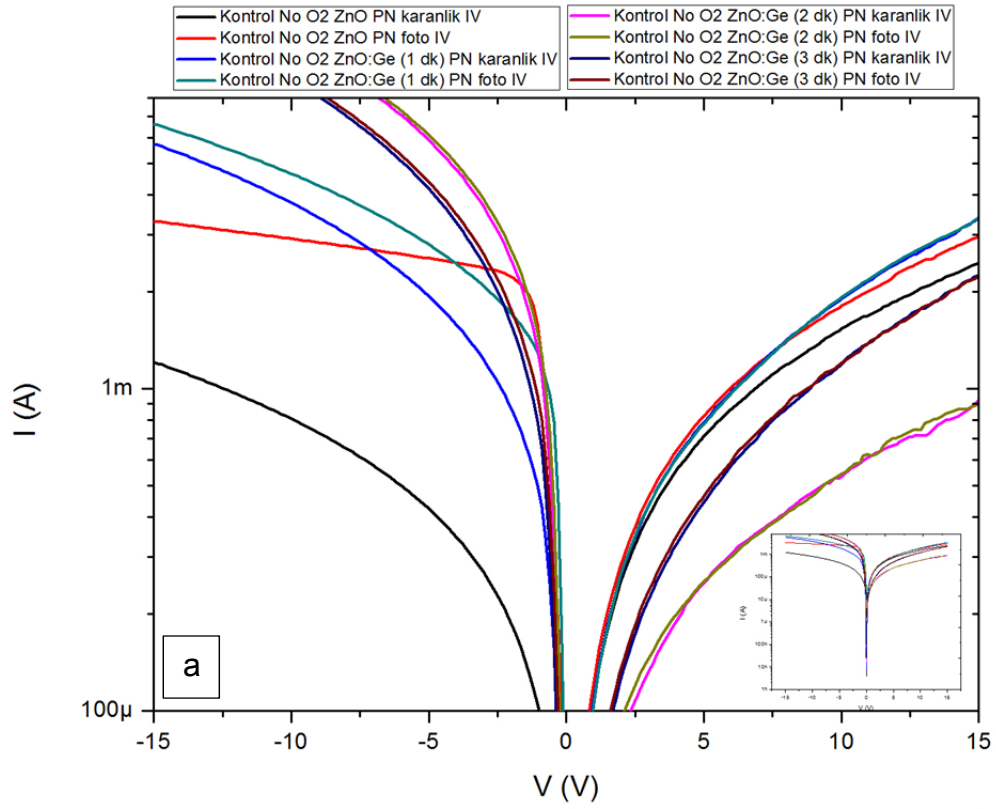
Reaktif işlemle üretilen örnekler de reaktif olmayanlar gibi beyaz led ışığına az miktarda da olsa tepki vermektedirler. Reaktif işlemlerle üretilen örneklerde de tavlama ile birlikte direnç değerleri oldukça düşmektedir. Yapı metalik iletken davranışı göstermektedir. Reaktif işlemlerle üretilen katkısız ZnO örneğinin tavlanmamış durumunda Si alttaş ile kristal uyumsuzluğu nedeniyle filmde kopmalar meydana gelmiştir. Bu da metal kaplaması yapıldıktan sonra filmde kısa devreler oluşturmaktadır. Bu nedenle reaktif olmayan işlemlere ait katkısız ZnO örneklerinden farklı olarak tavlanmamış olan reaktif ZnO örneğinde oldukça düşük direnç gözlenmiştir.

PN Diyot (Güneş Hücresi) IV Karakterizasyonları:

Reaktif olmayan ve reaktif işleme üretilen örneklerin güneş hücresi olarak çalıştıkları durum için PN diyot IV ölçümleri yapılmıştır. Aygıtların p elektrotu Si alttaşın arka yüzeyinde, n elektrotu ise ZnO filmin üst yüzeyinde olan ızgara metallere aittir. IV ölçümü Bu elektrotlar arasında geri ve ileri besleme durumlarında yapılmaktadır. Bu ölçümlerle aygıtların PN diyot davranışı gösterip göstermedikleri anlaşılabilir. Ayrıca geri besleme durumunda ışığa verdikleri tepkiler karşılaştırılabilir. Örneklerin katkılama ve tavlama durumlarına göre geri besleme modunda karanlık durumda kaçak akım düzeyleri karşılaştırılarak diyot özellikleri hakkında bilgi edinilmektedir.

Bu ölçümler reaktif ve reaktif olmayan örneklerin tavlama ve tavlama yapılmamış durumları üzerinde gerçekleştirilmiştir. MSM ölçümleri yapıldıktan sonra aynı örneklerin dikey doğrultuda PN IV ölçümleri yapılmıştır. Karanlık ve aydınlık durumda tekrarlanan ölçümlerde aydınlık durum için diğer ölçümlerdeki gibi aynı şiddette beyaz led kullanılmıştır. Bu ölçümlerde reaktif ve reaktif olmayan işlemler karşılaştırılarak aygıt performansına etkileri incelenmiştir. Reaktif işlemlerle üretilen aygıtların kırılmaya daha zor uğrayacakları beklenmektedir. Film direnci reaktif işlemlerde daha yüksek olduğu için kaçak akımların da azalması beklenmektedir. Katkılama ile birlikte film direncinin düşmesi daha önce ulaştığımız bir sonuçtur. Bu sonucun PN tipi aygıtın çalışmasına nasıl bir etki yapacağı incelenmektedir.

Şekil 3.23'te reaktif olmayan işlemlerin sırasıyla tavlama yapılmamış ve tavlama yapılmış durumlarına ait PN karanlık ve aydınlık IV ölçümleri yer almaktadır. Geri beslemede kaçak akım değerleri film katkılama ile ilgili olarak artış göstermektedir. Kaçak akım değeri düşük olan ve diğerlerine göre daha yüksek foto tepki veren aygıt katkısız ZnO filmin tavlama yapılmamış durumudur.

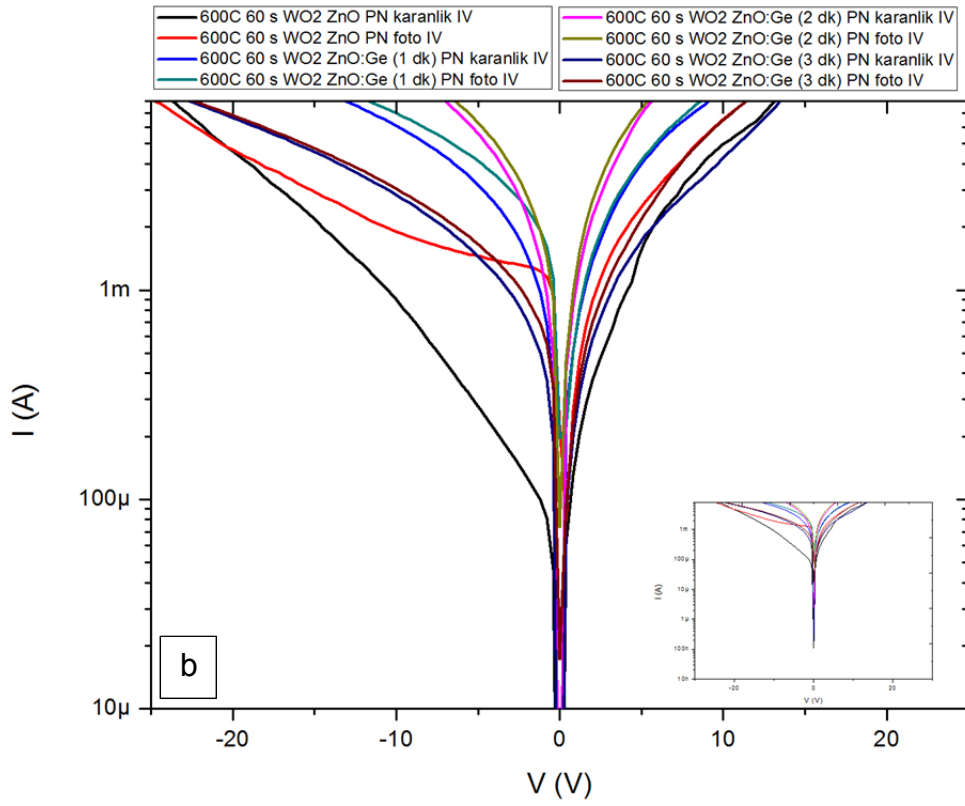
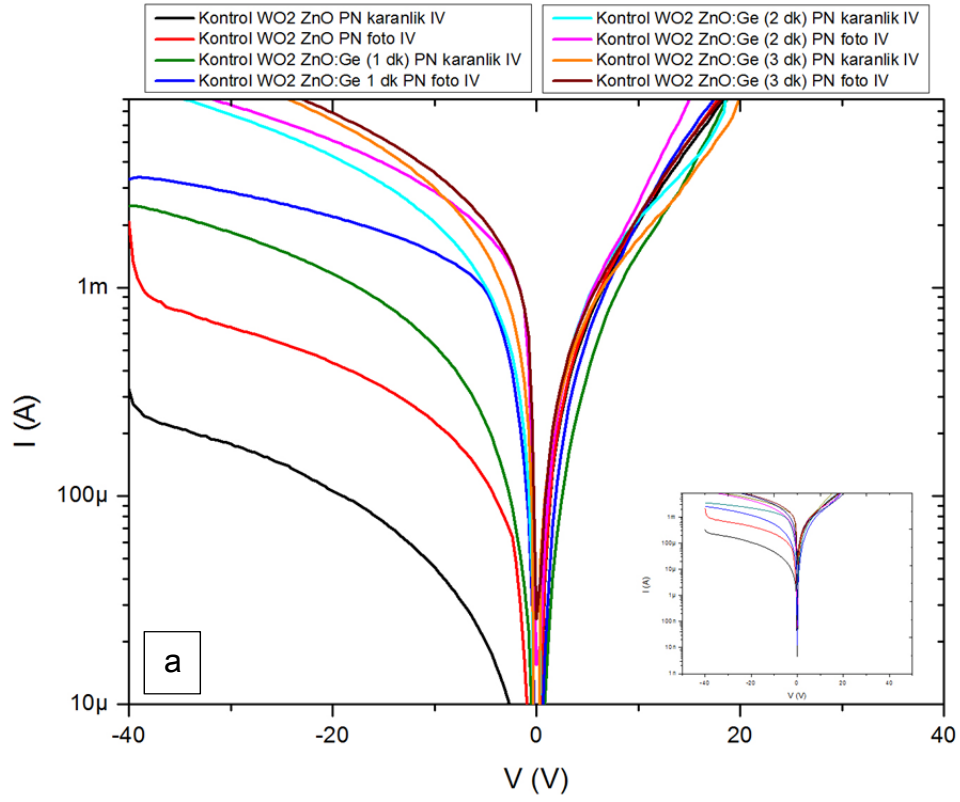


Şekil 3.23. Reaktif olmayan işlemlerle üretilen ZnO ve ZnO:Ge çok katlı filmlerin sırasıyla kontrol (a) ve tavllanmış (b) örneklerine ait PN diyot IV ölçümleri

Tavlama işlemiyle birlikte katkısız ZnO örneğinde Si alttaş ile kristal uyumsuzluğu nedeniyle filmde kopmalar meydana gelmiş, boşluklar oluşmuştur. Bu nedenle örnek diyot özelliğini kaybetmiştir. Film üzerine kaplanan metal kontak film üzerindeki boşluklardan Si yüzeyine ulaştığı için aygıt bir çeşit direnç haline gelmiştir. İletkenliği yüksek olan alttaş iki metal arasında kalarak Şekil 3.23'te verilen tavllanmış örneklerin IV grafiğinde kırmızı renkli eğriyi vermektedir. Kırmızı eğri katkısız ZnO örneğinin tavllanmış durumu için aydınlık koşulda elde edilmiştir. Karanlık koşulda elde edilen ile aydınlık koşulda elde edilen IV eğrisi üst üste çakışıktır. Tavlamanın etkisiyle foto tepki de ortadan kalkmıştır. Tavlama ile filmin kalitesinin yükselmesi beklenmektedir. Fakat ZnO film tavlama ile birlikte alttaş yüzeyinden uzaklaştığı için kalite yükselmesinin etkisi gözlenememiştir.

MSM IV ölçümlerinde tavlanan katkılı filmlerin iletkenliğinin hızla yükseldiği görülmüştü. Tavlama işlemi katkılı örneklerde ZnO film ile Si ara yüzeyinde oluşan PN eklemi iyileştirdiği görülebilmektedir. Katkılı örneklerin tavllanmış durumlarında elde edilen IV ölçümleri tavlansız olanlara göre daha düşük kaçak akım olduğunu göstermektedir. Tavlama işlemi ışığa olan tepkiye belirgin bir iyileşme sağlayamamıştır. Katkılama işlemi filmin ışığa olan tepkisini azaltmaktadır. Bölüm 3.1.2.4'te sunulan PL analizinde de görüldüğü gibi katkısız örnekte PL şiddeti daha yüksek katkılamanın artışıyla birlikte şiddet düşmektedir. Bu da filmin fototepkisini doğrudan etkilemektedir. Katkılama işlemi ile artan Ge kütlesi gelen ışığı soğurarak fotoakımda azalmaya neden olmaktadır. Tavlama işlemiyle birlikte PN eklemde oluşan iyileşme katkılı örneklerde kaçak akımı birkaç kat düşürmekle birlikte az miktarda da fotoakımın artmasını sağlamıştır. Tavlama işlemiyle ileri besleme bölgesinde seri dirençlerin düştüğü de görülmektedir.

Aynı ölçümler reaktif örnekler için de tekrarlanmıştır. Reaktif örneklerin PN diyot IV ölçümleri Şekil 3.24'te verilmektedir.



Şekil 3.24. Reaktif işlemlerle üretilen ZnO ve ZnO:Ge çok katlı filmlerin sırasıyla tavlınmamış ve tavlınmış örneklerine ait PN diyot IV ölçümleri

Şekil 3.24'te görüldüğü gibi tavlınmamış örneklerde kaçak akım değerleri tavlınmış örneklere göre düşüktür. Tavlama işlemiyle birlikte geri besleme bölgesinde kaçak akımlarda artma gözlenmiştir. Ayrıca tavlama işlemiyle birlikte seri dirençlerin artış gösterdiği görülmektedir. Fakat reaktif işlemlerle üretilen örnekler geri beslemede 40 V'un üstüne çıkmalarına rağmen kırılmaya uğramamışlardır. Reaktif olmayan işlemlerde 15 V'tan sonra kırılmalar gözlenmiştir. 15 V civarındaki kaçak akım düzeyleri karşılaştırıldığında reaktif örneklerin 1000 kat daha düşük kaçak akıma sahip olduğu görülmektedir. En düşük kaçak akım değeri katkısız ZnO filmin tavlınmamış durumunda elde edilmiştir. Işığa olan tepki de yine katkısız ZnO filmin tavlınmamış durumundadır. Tavlınmamış örnekte Si ile ZnO katmanı arayüzeyi tüm örneklerde aynı olduğu için tavlınmamış örneklerde ileri besleme durumunda davranışlar birbirine çok benzemektedir. Fakat örneklerin tavlınmasıyla birlikte film yapısında farklı değişimler ortaya çıkmaktadır. Bu da oluşan PN eklemnin özelliklerini değiştirmektedir. Bu nedenle ileri besleme bölgesinde diyotların açılma gerilimlerinde farklılaşma gözlenmektedir. Katkılamanın artışıyla birlikte kaçak akımlar artarken fotoakımın azaldığı görülmektedir. Üretilen reaktif ZnO örneğinin tavlınmamış durumunda kaçak akım yoğunluğu 5 V'ta 0.02 mA/cm²'dir. Bu değer H.Y. Kim ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada farklı sıcaklıklarda büyütülen örnekler arasından en iyi verimliliğe sahip aygıt olarak sundukları diyotun (500°C'de büyütülen film örneği) kaçak akım yoğunluğu (0.9 mA/cm²) değerinden 45 kat daha düşüktür[33]. Bu da reaktif işlemlerle üretilen örneğin oldukça iyi sonuçlar verdiğini göstermektedir.

3.2.3.3. Kısa Devre Akımı ve Açık Devre Gerilimi Ölçümü

Güneş hücresi işlevi görecekte şekilde üretilen PN heteroeklem diyotların güneş simülatörü kullanılarak kısa devre akımı ve açık devre gerilimi ölçümleri yapılmıştır. Ölçümler Bilkent Üniversitesi Nanoteknoloji Araştırma Merkezi (NANOTAM) laboratuvarında bulunan Newport marka Oreil Sol1A model güneş simülatörü kullanılarak yapılmıştır. Zenon (Xe)

lambalı güneş simülatörünün güç kalibrasyonu, referans dedektörü ile yapılmıştır. A.M. 1.5 standardına göre güç yayını yapan güneş simülatörünün güç yoğunluğu 100 mW/cm^2 'dir. Kıscadevre akımı ve açık devre gerilimi Agilent marka 3440A1 model multimetre ile yapılmıştır. Çizelge 3.2'de reaktif ve reaktif olmayan örneklerin tavlanmış ve tavlanmamış durumlarına ait açık devre gerilimi ölçümleri yer almaktadır.

Çizelge 3.2. Reaktif ve reaktif olmayan işlemlerle üretilen PN diyotların tavlanmış ve tavlanmamış durumlarının A.M. 1.5 koşulunda (100 mW/cm^2) ölçülen açık devre gerilimleri.

		Katkısız (mV)	1 Dakika Ge (mV)	2 Dakika Ge (mV)	3 Dakika Ge (mV)
Reaktif Olmayan İşlem	Tavlanmamış	58.6	8.8	3.9	74.7
	Tavlanmış	42.8	75.3	239.0	10.8
Reaktif İşlem	Tavlanmamış	98.4	22.9	20.0	30.1
	Tavlanmış	61.3	86.7	6.7	40.0

Aynı koşullarda aygıtların kısa devre akım ölçümleri de yapılmıştır. Kısa devre akım değerleri ölçülebilirlik limitinin altında olduğu için bu ölçümlerden sonuç elde edilememiştir. Fakat aydınlık durumda yapılan akım gerilim ölçümlerinde reaktif ve reaktif olmayan katkısız ZnO örneklerinin ışığa tepkilerinin diğer örneklere göre üstün olduğu görülmektedir. PN eklem kalitesinin artırılmasıyla bu örneklerde elde edilecek olan kısa devre akımının diğer örneklere göre yüksek olması beklenmektedir. Seri direncin yüksek olması ışık kaynaklı oluşan akımı toplamayı engellemektedir. Işığın etkisiyle taşıyıcı sayısı artmaktadır. Bu da uçlar arasında gerilimin artışı sağlamaktadır. Geri besleme

durumunda akımın toplanmasında zorluk yoktur. Oluşan fotoakım uygulanan dış elektriksel alan ile kolaylıkla toplanmaktadır. Bu nedenle dış elektrik alanın olmadığı durumda akımın toplanması seri dirençle sınırlı kalmaktadır. Açık devre gerilimi aygıttaki yeniden birleşmelere (recombination) bağlıdır. Yeniden birleşmelerin sayısı arttıkça oluşan net gerilim azalmaktadır[49]. Yeniden birleşmeler taşıyıcıların nötrleşmesini sağladığı için ortaya çıkan net potansiyeli azaltmaktadır.

4. SONUÇ

Bu tez çalışması kapsamında son dönemlerde geliştirilen güneş hücresi türleri incelenmiş ve arabant güneş hücreleri olarak literatüre kazandırılmış olan nano parçacıklar içeren ince film yapıları kapsamında ZnO film içinde Ge nanoparçacıklar üretilerek Si alıtış ile heteroeklem yapı oluşturmak hedeflenmiştir. Magnetron sputter yöntemiyle katkısız ZnO ve ZnO:Ge çok katlı filmleri sentezlenmiştir. Ge katman kalınlıkları 1, 2 ve 3 dakikalık kaplama süreleriyle ayarlanmıştır. ZnO film büyütme aşamalarında reaktif işlemin etkisini incelemek için oluşturulan örnek setleri reaktif ve reaktif olmayan işlemler için ayrı ayrı üretilmiştir. Bu örnek setleri tavllanmış örnekler ve tavlansmamış kontrol örnekleri olarak kendi içlerinde iki gruba ayrılmıştır. P tipi Si alıtış üzerine büyütülen filmlerin yapısal karakterizasyonları yapılmıştır. Yapısal karakterizasyonlar kapsamında kristal yapısı hakkında bilgi edinmek için filmlerin XRD analizleri yapılmıştır. XRD analizinde örneklerin tavlansmayla birlikte Ge katmanlarında kristallenmelerin oluştuğu tespit edilmiştir. Scherrer denklemiyle yapılan kristal boyut hesabına göre nano kristallerin 20 nm civarında büyüklüklere sahip olduğu belirlenmiştir. Genel olarak katman kalınlığının artışıyla birlikte parçacık boyutlarında artış gözlenmiştir. Reaktif örneklerin XRD analizlerinde tetragonal Ge kristallerinin oluşumu gözlenmiştir. Literatürde bu yapıların GeO_x yapısı olduğunu belirten yorumlar bulunmaktadır [41,45]. Fakat Raman spektroskopisi analizinde Ge-O bağlarına rastlanmamaktadır. XRD deseninde elde edildiği belirtilen GeO_x yapısına ait pikin gerçekte tetragonal Ge kristalinin (111) piki olduğu anlaşılmıştır. Bu bilgi Raman spektroskopisi analiziyle doğrulanmıştır. Ayrıca GeO_x yapısının PL spektrumunda var olan renk merkezlerinden bahsedilmektedir. Yapıda GeO_x kristali bulunmadığı için PL spektral ölçümlerinde bu durumla ilgili sistematik bir sonuç elde edilememiştir. Bahsedilen 548 nm ve 590 nm'de GeO renk merkezlerinde herhangi bir fotolüminesans piki gözlenememiştir.

Üretilen filmlerin yüzey morfolojileri SEM analizleriyle incelenmiştir. Katkısız ZnO filmlerde tavlama ile birlikte filmde boşluklar olduğu reaktif ve reaktif olmayan işlemlerin her ikisinde de ortaya çıkan ortak bir sorun olarak tespit edilmiştir. Ayrıca tavlamanın etkisiyle kristal ara yüzeylerinin ortadan kalkarak taneciklerin birleştiği gözlenmiştir. Reaktif işlemlerde ZnO film yüzeyinde tanecik boyutlarının reaktif olmayanlara göre oldukça küçük olduğu gözlenmiştir. Bu sonuç reaktif işlemlerle üretilen filmin daha yoğun olduğunu göstermektedir. Reaktif işlemlerle üretilen ZnO filmlerin aynı süre içinde daha ince olarak büyümesi de yapıdaki boşlukların ortadan kalkarak daha yoğun ve kaliteli bir film büyümesini sağladığı anlaşılmaktadır.

Film yapısı hakkında bilgi edinmek üzere örneklerin Raman spektroskopik ölçümleri yapılmıştır. Katkılı ve katkısız örneklerde farklı olarak 280 cm^{-1} civarında Ge-Ge bağlarından gelen pik bulunmaktadır.

Örneklerin yapısal karakterizasyonlarından sonra optik karakterizasyon kapsamında fotoluminesans (PL) ölçümü yapılmıştır. PL ölçümlerinde karakteristik pikler dışında sistematik gelişim gösteren bir davranış gözlenmemiştir. Katkısız filmde lüminesans şiddeti katkılı olanlara nazaran belirgin bir şekilde yüksektir. Bu durum katkılamayla birlikte Ge katmanının ve Ge nanoparçacıklarının lüminesansı soğurarak ölçülen şiddetin düşük elde edilmesine neden olduğu şeklinde yorumlanmaktadır. Ge nanoparçacıklarının boyutlarının değiştirilmesiyle birlikte soğuruculukta değişiklik beklenmiştir. Fakat XRD desenlerinde varlığı kanıtlanan Ge NP'lar lüminesans etki oluşturmamışlardır. Ge NP'lar beklendiği gibi filmin soğuruculuğunu ve ışığa gösterdikleri tepkiyi olumsuz etkilemişlerdir. Katkısız filmlerin lüminesans şiddeti hem UV bölgede hem de görünür bölgede diğer örneklerden üstündür.

Tez çalışmasının "Film Sentezleme" kısmı filmlerin büyütülmesi, tavlama ve yapısal, optik karakterizasyonlarının yapılmasıyla tamamlanmıştır. Karakterizasyonların tamamlanmasından sonra p tipi Si alttaş üzerine büyütülen filmler ile alttaş arasında oluşturulması

hedeflenen PN eklemine inceleme yapılmıştır. Öncelikle heteroeklem yapısı safir alttaş üzerine büyütülen ince film Si ve ZnO:Ge yapısı ile denenmiştir. Diyot fabrikasyonu litografi ve aşındırma işlemleri ile yapılmıştır. Metal kaplamalarının desenlemesinde yine litografi kullanılmıştır. Bu yapıda Si filmin direnci akım yolu boyunca çok yüksek olduğu için diyot özelliği gözlenememiştir. Aynı çalışma safir alttaş yerine Si alttaş kullanılarak tekrarlanmıştır. Si ince film yapıdan çıkarılarak akım yolu düşey doğrultuya geçirilmiştir. Böylece IV ölçümünde yüksek dirençle karşılaşılmemiştir. Aygıtlarda diyot davranışı görülmüştür. Alttaş üzerinde çok sayıda diyotun olması diyotların birbirlerinden tam olarak yalıtılmadığı düşünülmektedir. Bu nedenle küçük aktif alanlı aygıtta yüksek kaçak akım ölçümü yapılmıştır. Yüzeyde kaçak akımların arttığı düşünülmektedir. Bu çalışmadan sonra aygıt boyutları çip boyutuna çıkarılmıştır.

P tipi Si alttaş üzerine Çizelge 3.1'de sunulan parametrik film büyütme çalışmaları ve bu örneklerin karakterizasyonları tamamlandıktan sonra üst yüzlerine litografi ile desenlenen ızgara metal kontaktları kaplanmıştır. Çiplerin arka yüzeyleri de kontak metali kaplaması yapılarak aygıtların üretimleri tamamlanmıştır. Film yüzeyinden yapılan MSM diyot IV ölçümleriyle reaktif ve reaktif olmayan işlemlerle üretilen örneklerin katkılamaaya bağlı olarak film dirençleri incelenmiştir. Katkılamanın artışıyla birlikte film direncinin düştüğü belirlenmiştir. Ayrıca tavlama ile birlikte katkılı örneklerde film direncinin daha da düştüğü, metalik davranış gösterdiği gözlenmiştir. Aygıtların ön yüzleri ve arka yüzleri arasından yapılan IV ölçümlerde PN diyot davranışı gözlenmiştir. Katkısız örneklerde karanlık (kaçak) akım değerleri diğer örneklerle göre düşük kalmaktadır. Tavlama ile birlikte katkısız örneklerde film yapısı bozulduğu için tavlama katkısız film örneklerinde sağlıklı sonuçlar elde edilememiştir. İşlemin reaktif oluşuyla birlikte kaçak akım değerleri belirgin bir şekilde düşerek literatürdeki bazı çalışmalara göre üstünlüğü ortaya çıkmıştır. Reaktif olmayan işlemlerle karşılaştırıldığı zaman foto tepkideki iyileşme de fark edilmektedir. Film

kalitesinin iyileşmesi heteroeklem yapının iyileşmesini ve foto tepkiyi iyileştirdiği literatürde yer almaktadır. Sitokiyometrik oranın iyileştirilmesiyle birlikte fototepkinin arttığı çalışmalarda belirtilmektedir[33]. ZnO filmin kalitesini artırmak için reaktif işleme üretilen diyotlarda Si-ZnO ara yüzeyinin oksitlenmesi oluşturulan PN eklem yapısını bozmaktadır. Bu durumu J.Y. Lee ve arkadaşları yaptıkları çalışmalarda açıklamışlardır. Film büyütme işlemlerinin kapsamlı bir optimizasyon çalışmasından sonra oldukça iyi sonuçlar verdiği belirtilmektedir[34,49].

Üretilen diyotların geri besleme durumunda ışığa verdiği tepki rahatlıkla gözlenebilirken besleme olmaksızın güneş simülatörü altında yapılan ölçümlerde kısa devre akımının ölçülemeyecek kadar az olduğu gözlenmiştir. Geri besleme durumunda etkili olmayan seri direnç, kısa devre akımının toplanmasında büyük engel teşkil etmektedir. Yapılan açık devre voltajı ölçümlerinde mV mertebesinde farklı değerler etmiştir. A.M. 1.5 koşulunda yapılan ölçümlerde ışığın etkisiyle aygıtın uçları arasında gerilimin oluşması ışığın etkisiyle diyotun eklemlerinde taşıyıcıların sayısının arttığını göstermektedir. Bir çalışmada S. Aksoy ve arkadaşları maksimum açık devre voltajı olarak 190 mV ve kısa devre akımını 80.3 nA olarak sunmuşlardır. Aygıt boyutları belirtilmemiştir, fakat aygıt yüzeyinde 1 mm'lik Al pedler bulunduğu aktarılmıştır ve aygıtın yapısı resmedilmiştir. Bu bilgilere göre aygıt alanı çok daha büyüktür. Açık devre voltajı bu çalışmada sunulan değerlerle aynı mertebededir. Kısa devre akımı ise hala çok düşük değerlerdedir[50].

Aygıt performansını iyileştirmek için film büyütme işlemlerinde reaktif katkısız ZnO filmin Si alttaş ile uyumluluğu sağlanmalıdır. Film kalitesi artırılarak stokiyometrik oranın "1" olduğu bir film kompozisyonu elde edilmelidir. Bunun için işlem esnasında alttaş sıcaklığının yükseltilmesi gerekebilir. Bununla birlikte ZnO film ile Si alttaş ara yüzeyinde oluşacak oksitten kaçınmak için reaktif işleme filmin ilk çekirdeklenmesi sağlandıktan sonra geçiş yapılabilir. Ara yüzeydeki oksit PN eklem

yapısını olumsuz etkilemektedir. Büyütülen ZnO filmin kalınlığına bağılı fototepkisel performansı incelenebilir. Kalınlığa bağılı fotovoltatik özelliklerinin incelendiğı bir çalışmada film kalınlığının fotoakımı etkileyen bir faktör olduğu gösterilmiştir. Yapılan parametrik çalışmada kalınlığın belli bir değere (150 nm) kadar artışıyla fotoakım artmış, kalınlığın bu değerden daha fazla olduğu durumlarda fotoakım azalma eğilimi göstererek belli bir değerde sabitlenmiştir[51].

P tipi alttaş için kullanılan ve ZnO film için kullanılan elektriksel kontak metal işlemlerinin iyileştirilmesi gerekmektedir. Kontak metali seri direnci artıran bir unsurdur. Kontakın yarıiletken ile tam uyuşum göstermesi bu direnci mümkün olduğunca dūřürmektedir. Bununla ilgili kapsamlı bir literatür taraması yaparak yarıiletkenin iř fonksiyonuna uygun metal kaplama ve gerekirse kontak tavlama işlemleri uygulanmalıdır. İşlemlerden kaynaklı problemlerin giderildiğinden emin olunduktan sonra heteroeklem tasarımı ile ilgili çalışmalar yapılarak çok daha iyi sonuçlar elde edilebilir.

Bu tez çalışmasında ZnO filmlerin sentezleme işlemi yapılarak p tipi Si alttaş ile heteroeklem yapısı elde edilmiştir. Fotovoltatik özellikleri incelenerek bu yapı ile diyot fabrikasyonu yapılabileceğı ve bu aygıtın geliştirilebileceğı görülmüştür.

KAYNAKLAR

- [1] http://www.conserve-energy-future.com/Disadvantages_WindEnergy.php (Mart, **2015**).
- [2] Celal Tabak, Hasan Dinçer, Kevser Karayazı, Erdal Arslan, Mehmet H. Yıldız, Salih Karayazı, *Yoğunlaştırıcı Güneş Enerjisi Sistemleri İle Elektrik Enerjisi Üretimi*, http://www.emo.org.tr/ekler/d787c069b9f2868_ek.pdf (Mart, **2015**).
- [3] http://en.wikipedia.org/wiki/Price_per_watt (Mart, **2015**).
- [4] http://en.wikipedia.org/wiki/Thin_film_solar_cell (Mart, **2015**).
- [5] Prashant V. Kamat, “Quantum Dot Solar Cells. Semiconductor Nanocrystals as Light Harvesters” *Journal of Physical Chemistry C*, 112, 18737–18753, **2008**.
- [6] M.C. Scharber, N.S. Sariciftci, Efficiency of bulk-heterojunction organic solar cells, *Progress in Polymer Science*, 38, 1929–1940, **2013**.
- [7] Tom J. Savenije, Solar Cells, Chapter 8, <http://aerostudents.com/files/solarCells/CH8OrganicSolarCells.pdf> (Mart, **2015**)
- [8] http://www.cstf.kyushu-u.ac.jp/~adachilab/lab/?page_id=3927 (Mart, **2015**).
- [9] <http://pveducation.org/pvcdrom/solar-cell-operation/tandem-cells> (Mart, **2015**).
- [10] http://en.wikipedia.org/wiki/Multijunction_photovoltaic_cell (Mart, **2015**).
- [11] <http://science.howstuffworks.com/environmental/energy/quantum-photovoltaics.htm> (Mart, **2015**).
- [12] <http://iopscience.iop.org/0957-4484/labtalk-article/34339> (Mart, **2015**).
- [13] A. Luque, A. Marti, “Increasing the Efficiency of Ideal Solar Cells by Photon Induced Transitions at Intermediate Levels”, *Physical Review Letters*, 78, 26, **1997**.
- [14] L. Cuadra, A. Marti, A. Luque, “Present status of intermediate band solar cell research”, *Thin Solid Films*, 451-452, 593-599, **2004**.
- [15] A. Luque, A. Marti, C. Stanley, “Understanding intermediate-band solar cells”, *Nature Photonics*, 6, 146-152, **2012**.
- [16] https://www.ntnu.no/c/document_library/get_file?uuid=1332add7-028a-4a63-aaa8-19c4eb1b0b6a&groupId=10422 (Mart, **2015**).
- [17] A. Luque, A. Marti, “The Intermediate Band Solar Cell: Progress Toward the Realization of an Attractive Concept” *Advanced Materials*, 22, 160–174, **2010**.
- [18] <http://ltp.epfl.ch/files/content/sites/ltp/files/shared/Teaching/Master/04-AdvancedNanomaterials/lectures/ElectronicPropertiesMaterials.pdf> (Mart, **2015**).

- [19] E. G. Barbagiovanni, D. J. Lockwood, P. J. Simpson, L. V. Goncharova "Quantum confinement in Si and Ge nanostructures", *Journal of Applied Physics*, Vol. 111, 034307, **2012**.
- [20] <http://www.worldscientific.com/worldscibooks/10.1142/5483> (Mart, **2015**).
- [21] T. Okamura, Y. Seki, S. Nagakari, H. Okushi, "Preparation of n-ZnO/p-Si Heterojunction by Sol-Gel Process", *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 31, L762-L764, **1992**.
- [22] http://www.gaematech.co.kr/sub2/sub2_main_02.html (Mart, **2015**)
- [23] <http://nzic.org.nz/ChemProcesses/metals/8G.pdf> (Mart, **2015**)
- [24] <http://www.buzzle.com/articles/zinc-electroplating-process.html> (Mart, **2015**)
- [25] <http://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=3429> (Mart, **2015**).
- [26] <http://www.oxford-instruments.com/products/etching-deposition-and-growth/plasma-etch-deposition/pecvd> (Mart, **2015**).
- [27] <http://www.cleanroom.byu.edu/metal.phtml> (Mart, **2015**)
- [28] <http://www.ece.utep.edu/research/webedl/cdte/Fabrication/index.htm> (Mart, **2015**).
- [29] J. Kirschbrown, "RF/DC Magnetron Sputtering", **2007**, http://www.unc.edu/~justink/RFDC_Sputtering.pdf (Mart, **2015**)
- [30] http://www.directvacuum.com/pdf/what_is_sputtering.pdf (Mart, **2015**)
- [31] <http://www.arzuffisrl.it/web/tecnologia/evaporazione-termica/> (Mart, **2015**)
- [32] A. Janotti. C. G. Van de Walle, "Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor", *Reports on Progress in Physics*, Vol. 72. No.12, **2009**.
- [33] H.Y. Kim, J.H. Kim, M.O. Park, S. Im, "Photoelectric, stoichiometric and structural properties of n-ZnO film on p-Si", *Thin Solid Films*, 398-399, 93-98, **2001**.
- [34] J.Y. Lee, Y.S. Choi, J.H. Kim, M.O. Park, S. Im, "Optimizing n-ZnO/p-Si heterojunctions for photodiode applications", *Thin Solid Films*, 403-404, 553-557, **2002**.
- [35] L. R. Damiani, R. D. Mansano, "Zinc oxide thin films deposited by magnetron sputtering with various oxygen/argon concentrations", *Journal of Physics: Conference Series*, 370, 012019, **2012**.
- [36] J. H. Yang, H. S. Kim, J. H. Lim, D. K. Hwang, J. Y. Oh, S. J. Parkz, "The Effect of Ar/O₂ Sputtering Gas on the Phosphorus-Doped p-Type ZnO Thin Films", *Journal of The Electrochemical Society*, 153, G242-G244, **2006**.
- [37] L. W. Rieth, *Sputter Deposition Of ZnO Thin Films*, Doktora Tezi, University of Florida, **2001**.
- [38] <https://fys.kuleuven.be/iks/nvsf/experimental-facilities/x-ray-diffraction-2013-bruker-d8-discover> (Nisan, **2015**)

- [39] A. Ceylan, L. T. Yildirim, S. Ozcan, S. I. Shah, "Rapid thermal annealing induced formation of Ge nanoparticles in ZnO thin films: A detailed SAXS study", *Materials Science in Semiconductor Processing*, 34, 8-13, **2015**.
- [40] T. Zheng, Z. Li, J. Chen, K. Shen, K. Sun., "Transitions of microstructure and photoluminescence properties of the Ge/ZnO multilayer films in certain annealing temperature region", *Applied Surface Science*, 252, 8482-8486, **2006**.
- [41] D. H. Fan, Z. Y. Ning, M. F. Jiang, "Characteristics and luminescence of Ge doped ZnO films prepared by alternate radio frequency magnetron sputtering", *Applied Surface Science*, 245, 414-419, **2005**.
- [42] Y. Saito, "Crystal structure and habit of silicon and germanium particles grown in argon gas", *Journal of Crystal Growth*, Volume 47, Issue 1, 61-72, **1979**.
- [43] J. W. Shin, J. Y. Lee, Y. S. No, T. W. Kim, W. K. Choi, "Effects of thermal treatment on the formation of the columnar structures in ZnO thin films grown on p - Si (100) substrates", *Journal of Applied Physics*, 100, 013526, **2006**.
- [44] Y. S. Yu, G. Y. Kim, B. H. Min, S. A. Kim, "Optical characteristics of Ge doped ZnO compound", *Journal of the European Ceramic Society*, 24, 1865-1868, **2004**.
- [45] M. Jiang, Z. Wang, Z. Ning, "Study of structural and optical properties of Ge doped ZnO films", *Thin Solid Films*, 517, 6717-6720, **2009**.
- [46] D.-G. Yoo, S.-H. Nam, M.H. Kim, S.H. Jeong, H.-G. Jee, H.J. Lee, N.-E. Lee, B.Y. Hong, Y.J. Kim, D. Jung, J.-H. Boo, "Fabrication of the ZnO thin films using wet-chemical etching processes on application for organic light emitting diode (OLED) devices", *Surface & Coatings Technology*, 202, 5476-5479, **2008**.
- [47] Qi Wang, M. R. Page, E. Iwaniczko, Yueqin Xu, L. Roybal, R. Bauer, B. To, H.-C. Yuan, A. Duda, F. Hasoon, Y. F. Yan, D. Levi, D. Meier, Howard M. Branz, T. H. Wang, "Efficient heterojunction solar cells on p-type crystal silicon wafers", *Applied Physics Letters*, 96, 013507, **2010**.
- [48] X.-M. Zhang, D. Golberg, Y. Bando, N. Fukata, "n-ZnO/p-Si 3D heterojunction solar cells in Si holey arrays", *Nanoscale*, 4, 737-741, **2012**.
- [49] J.Y. Lee, Y.S. Choi, W.H. Choi, H.W. Yeom, Y.K. Yoon, J.H. Kim, S. Im, "Characterization of films and interfaces in n-ZnO/p-Si photodiodes", *Thin Solid Films*, 420-421, 112-116, **2002**.
- [50] S. Aksoy, Y. Caglar, "Effect of ambient temperature on electrical properties of nanostructure n-ZnO/p-Si heterojunction diode", *Superlattices and Microstructures*, 51, 613-625, **2012**.
- [51] Z. Wei-Ying, Z. Sheng, S. Li-Jie, F. Zhu-Xi, "Dependence of Photovoltaic Property of ZnO/Si Heterojunction Solar Cell on Thickness of ZnO Films", *Chinese Physics Letters*, Vol. 25, No. 5, 1829, **2008**.

ÖZGEÇMİŞ

Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı : Ahmet Muhammed AKBAŞ
Doğum Yeri : Çankaya/ANKARA
Doğum Yılı : 1988
Medeni Hali : Bekâr
E-posta : ahmetmakbas@gmail.com
Adresi : Ş. Cengiz Karaca Mah. 1055.Cad. 15/5
Dikmen/ANKARA

Eğitim

Lise : 2002-2005 Sokullu Mehmet Paşa Lisesi
Lisans : 2005-2010 Hacettepe Üniversitesi,
Fizik Mühendisliği Bölümü

Yabancı Dil ve Düzeyi : İngilizce, İyi

İş Deneyimi : 2010-... Bilkent Üniversitesi
Nanoteknoloji Araştırma Merkezi
(NANOTAM)'nde Araştırma Mühendisi

Deneyim Alanları : Yarıiletken aygıt fabrikasyonu ve proses geliştirme, Si fotodiyot fabrikasyonu, yarıiletken lazer diyot, LED, güneş hücresi fabrikasyonu. İnce film (PVD ve CVD) kaplama ve optimizasyonu, plazma prosesleri ve optimizasyonu.

Tezden Üretilmiş Projeler ve Bütçesi : -

Tezden Üretilmiş Yayınlar : -

Tezden Üretilmiş Tebliğ ve/veya Poster Sunumu ile Katıldığı Toplantılar : -