

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TiO₂ İNCE FİLMLERİN ÜRETİLMESİ VE FOTOVOLTAİK ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

SEVDİYE ÖZTÜRK

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
PROF. DR. IŞIK KARABAY**

İSTANBUL, 2011

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TiO₂ İNCE FİLMLERİN ÜRETİLMESİ VE FOTOVOLTAİK ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

SEVDİYE ÖZTÜRK

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
PROF. DR. IŞIK KARABAY**

İSTANBUL, 2011

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TiO₂ İNCE FİLMLERİN ÜRETİLMESİ VE FOTOVOLTAİK ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ

Sevdiye ÖZTÜRK tarafından hazırlanan tez çalışması 13.06.2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Işık KARABAY
Yıldız Teknik Üniversitesi

Eş Danışman

Yrd. Doç. Dr. Çiğdem ORUÇ LUŞ
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Işık KARABAY
Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Mehmet ÖZER
İstanbul Kültür Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Çiğdem ORUÇ LUŞ
Yıldız Teknik Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. S. Serkis YEŞİLKAYA
Yıldız Teknik Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Ercüment AKAT
Yeditepe Üniversitesi

Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü' nün 2011-01-01YULAP03 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Tez çalışmam süresince, bilgi ve deneyimlerini benimle paylaşan, deneysel çalışmalarımı tamamlamam için gereken olanakları sağlayan saygı değer danışmanım Prof. Dr. Işık KARABAY ve ikinci tez danışmanım Yard. Doç. Dr. Çiğdem ORUÇ LUŞ'a teşekkür ederim.

Bu çalışmanın hazırlanmasında, bilimsel bakış açısıyla ve tecrübeleriyle bana yol gösteren, maddi ve manevi olarak her zaman yanımda olan sevgili hocam Dr. Süreyya AYDIN YÜKSEL'e yürekten teşekkür ederim.

Tez çalışmamdaki katkılarından dolayı Dr. Fatih ONGÜL'a teşekkürü bir borç bilirim.

Hayatım boyunca sağladıkları maddi ve manevi desteklerinden, bana duydukları güvenden dolayı aileme sonsuz teşekkür ederim.

Her zaman beni sabırla dinleyip, bana her adımda cesaret veren ve hiçbir konuda desteğini esirgemeyen arkadaşım Erdiç KOCA'ya teşekkür ederim.

Son olarak, tez çalışmam döneminde, bana olan desteklerinden dolayı Katıhal Elektroniği Laboratuvar'ındaki grup arkadaşlarım, Yüksek Vakum ve Düşük Sıcaklık Elektriksel Karakterizasyon Laboratuvar'ında çalışan arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Mayıs, 2011

Sevdiye ÖZTÜRK

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ.....	viii
KISALTMA LİSTESİ	x
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
ÇİZELGE LİSTESİ	xv
ÖZET.....	xvi
ABSTRACT.....	xvivi
BÖLÜM 1	
GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı.....	11
1.3 Hipotez.....	11
BÖLÜM 2	
TiO ₂ 'NİN GENEL ÖZELLİKLERİ	12
2.1 Yarıiletkenlerin Genel Özellikleri.....	13
2.1.1 Yarıiletkenlerin Sınıflandırılması	14
2.1.1.1 Saf (katkısız) Yarıiletkenler	14
2.1.1.2 Katkılı Yarıiletkenler.....	15
2.1.2 Yarıiletkenlerde Band Geçişleri	16
2.1.3 Yarıiletkenlerde Elektriksel İletkenlik.....	18
2.1.4 p-n Eklemler.....	20
2.1.5 Metal-Yarıiletken Kontaklar	24
2.1.5.1 Omik Kontak	26
2.1.5.2 Schottky Kontak	28

2.2	TiO ₂ 'nin Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri	29
2.3	TiO ₂ İnce Filmlerin Kaplanması	32
2.3.1	Fiziksel Kaplama Yöntemleri (PVD)	32
2.3.1.1	Fiziksel Buhar Biriktirme (Fiziksel Buharlaştırma).....	32
2.3.1.1a	Elektron Bombardımanı	32
2.3.1.1b	Termal Buharlaştırma	32
2.3.1.2	Sputtering (Sıçratma)	33
2.3.1.2a	Manyetik Alanda Sıçratma	33
2.3.1.3	Sprey (Püskürtme)	33
2.3.2	Kimyasal Kaplama Yöntemleri (CVD)	33
2.3.2.1	Kimyasal Buhar Biriktirme	33
2.3.2.2	Anodizasyon.....	34
2.3.2.3	Sol-jel.....	34
2.3.2.3a	Döndürme Yöntemi.....	34
2.3.2.3b	Daldırma Yöntemi	36
2.4	Güneş Pilleri.....	37

BÖLÜM 3

DENEYSEL ÇALIŞMALAR	40
3.1 Örnek Hazırlama.....	40
3.2 Çözelti Hazırlama.....	41
3.3 Kaplama ve Kuruma İşlemi	41
3.4 TiO ₂ filmlerin Morfolojik ve Yapısal özellikleri	41
3.4.1 İnce Film X-Işınları Difraktometresi ile Faz Analizi	41
3.4.2 Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) Analizi	42
3.5 Optik Özelliklerin Ölçülmesi.....	43
3.5.1 Film Kalınlığının Belirlenmesi	43
3.5.2 Yasak Band Aralığının Belirlenmesi.....	44
3.6 Elektriksel Özelliklerinin Belirlenmesi	45
3.6.1 Omik Kontak Hazırlama	45
3.6.2 Örneklerin Elektriksel Ölçümler için Hazırlanması	46
3.6.3 İletkenlik Tipinin Ölçülmesi	47
3.6.4 Metal-TiO ₂ Eklemlerin Akım-Gerilim (I-V) Ölçümleri.....	48

BÖLÜM 4

BULGULAR.....	50
4.1 TiO ₂ Filmlerin Optik Özellikleri	50
4.2 TiO ₂ Filmlerin Yapısal ve Morfolojik Özellikleri	52
4.3 Kalınlığın TiO ₂ Filmlerin Optik Özelliklerine Etkisi.....	53
4.4 TiO ₂ Film Kalınlığının Au/TiO ₂ /p-Si Eklemlerin Elektriksel ve Fotovoltaik Özelliklerine Etkisi.....	57
4.5 Kobalt Katkısının TiO ₂ Filmlerin Optik Özelliklerine Etkisi	59
4.6 Farklı Oranlarda Kobalt Katkısının Au/TiO ₂ /p-Si Eklemlerin Elektriksel ve Fotovoltaik Karakteristiklerine Etkisi	63

4.7	Bazı Geçiş Metalleri (Co, Mn, Ni, Zn) Katkılı TiO ₂ ince Filmlerin Optik Özellikleri	72
4.8	Metal katkının (Co, Mn, Ni, Zn) Eklemlerin Elektriksel ve Fotovoltaik Özellikleri	74
BÖLÜM 5		
SONUÇ VE ÖNERİLER		79
KAYNAKLAR		81
ÖZGEÇMİŞ		84

SİMGE LİSTESİ

a, c	Örgü parametresi
A, B	Sabit
B	Manyetik alan
d	Film kalınlığı
D	Taneciklerin ortalama çapı
e	Elektronun yükü
E _a	Akseptör enerji düzeyi
E _d	Donor enerji düzeyi
E _g	Yarıiletkenin yasak band genişliği
$\vec{F}$	Kuvvet
h	Planck sabiti (6.62x10 ⁻³⁴ J.s), yükseklik
I	Akım
J	Akım yoğunluğu
n	Kırılma indisi, elektronların konsantrasyonu, idealite faktörü
p	Boşlukların konsantrasyonu
S	Alan
V	Gerilim
V _{bi}	Kendiliğinden oluşan (Built-in) potansiyel
T	Optik geçirgenlik,
q	Yük
P _M	Maksimum çıkış gücü
P _s	Pil üzerine gelen ışık şiddeti
R	Yansıma katsayısı, direnç
R _s	Seri direnç
R _p	Paralel direnç
h _o	Başlangıç kalınlığı
t	Kaplama kalınlığı
v	Çekme hızı
η	Verim, vizkozite
ρ	Yoğunluk
g	Yerçekimi
α	Soğurma katsayısı

k	Söndürme katsayısı, dalga vektörü
λ	Dalgaboyu
ε	Dielektrik sabiti
ρ	Özdirenç
μ	Mobilite
σ	İletkenlik
ν	Frekans
χ	Elektron affinitesi
$\vec{g}$	Hız
Φ_B	Schottky bariyer yüksekliği
Φ_M	Metalin iş fonksiyonu
Φ_S	Yarıiletkenin iş fonksiyonu

KISALTMA LİSTESİ

AFM	Atomic Force Microscope
BMGP	Boya Duyarlı Güneş Pili
FF	Fill Factor
FWHM	Full-Width Half-Maximum
ITO	Indium Tin Oxide
I_{sc}	Kısa Devre Akımı
SEM	Scanning Electron Microscope
SiO_2	Silicon Dioxide
TiO_2	Titanium Dioxide
UV	Ultraviolet
V_{oc}	Açık Devre Gerilimi
XRD	X-Ray Diffraction

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1	Au, Pt and Pd metal kontaklarının I-V ölçümleri.....	2
Şekil 1.2	Pt/TiO ₂ /SnO ₂ yapıların akım gerilim karakteristikleri	3
Şekil 1.3	Au/anataz TiO ₂ /n-Si ve Au/rutil TiO ₂ /n-Si yapıların akım gerilim grafiği	4
Şekil 1.4	a) Al/TiO ₂ /Al, b) Au/TiO ₂ /Al, c) Cr/TiO ₂ /Al, d) Ni/TiO ₂ /Al.....	5
Şekil 1.5	n-Si/TiO ₂ (rutil)/Au Schottky yapıların (oda sıcaklığında) ileri ve geri besleme akımı gerilim karakteristiği	6
Şekil 1.6	400°C'de tavllanmış farklı kalınlıklardaki TiO ₂ ince filmlerin XRD grafikleri	7
Şekil 1.7	Tek kat kaplanmış TiO ₂ ince filmlerin yüzey SEM analizi.....	7
Şekil 1.8	TiO ₂ ince granüler filmlerin 3D ve 2D AFM görüntüleri	8
Şekil 1.9	($\alpha h\nu$) ² 'nin foton enerjisiyle değişimi	8
Şekil 1.10	Cam üzerine kaplanmış TiO ₂ ince filmlerin SEM analizi	9
Şekil 1.11	ITO cam üzerine kaplanan TiO ₂ ince filmlerin AFM a) 2D yüzey analizi, b) 3D topografik görüntüsü	9
Şekil 1.12	Tavlama (500°C'de 1 saat) sonrasında oluşturulan a) kuru toz çözeltisi ve b) ITO cam üzerine kaplanan ince filmin XRD analizleri	10
Şekil 2.1	a) İletken, b) yarıiletken, c) yalıtkan malzemelerin şematik band yapısı	13
Şekil 2.2	n-tipi yarıiletken için enerji band diagramı	15
Şekil 2.3	p-tipi yarıiletken için enerji band diagramı	16
Şekil 2.4	Yarıiletken malzeme için temel soğurma spektrumu	17
Şekil 2.5	a) Doğrudan, b) Dolaylı yarıiletkende yasak band aralığı yakınındaki band yapısının gösterimi	17
Şekil 2.6	p-tipi ve n-tipi yarıiletkenlerin temas bölgesi	20
Şekil 2.7	p-n eklemden Birleşme.....	20
Şekil 2.8	p-tipi ve n-tipi yarıiletkenlerin temas yüzeyinde oluşan arınma bölgesi	21
Şekil 2.9	p-n eklemde enerji band yapısı.....	21
Şekil 2.10	a) p-n eklemden ileri besleme, b) band yapısı.....	22
Şekil 2.11	a) p-n eklemden ters besleme, b) band yapısı.....	23
Şekil 2.12	Metal-yarıiletken yapısı	24
Şekil 2.13	Metal ile yarıiletken arasındaki bariyer enerji band diyagramı	25
Şekil 2.14	Temiz yüzeyli metal için vakum ortamında atom numarasına bağlı metal iş fonksiyonu.	26
Şekil 2.15	Metal n-yarıiletken omik kontağı a) kontakdan önceki, b) kontakdan sonraki band diagramları	27

Şekil 2.16	Metal p-yarıiletken omik kontağı a) kontakdan önceki, b) kontakdan sonraki band diagramları	27
Şekil 2.17	Metal n-yarıiletken Schottky kontağı a) kontakdan önceki, b) kontakdan sonraki band diagramları.....	28
Şekil 2.18	Metal p-tipi yarıiletken Schottky kontağı a) kontakdan önceki, b) kontakdan sonraki band diagramları.....	29
Şekil 2.19	a) Rutil formdaki TiO_2 'nin birim hücresi b) rutil formun c düzlem üzerindeki yapısı c) anataz formdaki TiO_2 'nin yapısı.....	31
Şekil 2.20	Döndürerek film kaplama yönteminin aşamaları	35
Şekil 2.21	Güneş pili verim eğrisi	38
Şekil 2.22	Güneş spektrumu	39
Şekil 3.1	Dalgaboyuna bağlı geçirgenlik grafiği	43
Şekil 3.2	$(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisiyle değişimi	44
Şekil 3.3	Yaklaşık omik kontakların akım-gerilim karakteristikleri, a) küçük doğrultmaya sahip omik kontak, b) direnci gerilime bağlı olan omik kontak .	45
Şekil 3.4	Vakumda metal kaplanmasının şematik gösterimi.....	47
Şekil 3.5	Termal EMK yöntemiyle (a) n-tipi ve (b) p-tipi yarıiletkenin iletkenlik tipini ölçme devresi.....	48
Şekil 3.6	Akım gerilim karakteristiğini incelemek için oluşturulan $\text{Au/TiO}_2/\text{p-Si}$ yapının kontak şeması	48
Şekil 3.7	Örneklerin akım-gerilim karakteristiklerinin ölçüm devresinin şeması	49
Şekil 4.1	TiO_2 ince filmin kırılma indisinin dalga boyuna bağlı değişimi	50
Şekil 4.2	TiO_2 filmin geçirgenlik spektrumu.....	51
Şekil 4.3	Katkısız TiO_2 ince film için $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisiyle (E) değişimi	51
Şekil 4.4	TiO_2 filmin x-ışınları kırınım deseni	52
Şekil 4.5	TiO_2 filmin SEM resimleri.....	52
Şekil 4.6	Farklı kalınlıklı TiO_2 filmlerin optik geçirgenlik spektrumları	53
Şekil 4.7	Tek kat (38.7nm) TiO_2 ince film için $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisiyle değişimi	54
Şekil 4.8	İki kat (291nm) TiO_2 ince film için $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisiyle değişimi.....	54
Şekil 4.9	Üç kat (395nm) TiO_2 ince film için $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisiyle değişimi	55
Şekil 4.10	Dört kat (421nm) TiO_2 ince film için $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisiyle değişimi	55
Şekil 4.11	Beş kat (492nm) TiO_2 ince film için $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisiyle değişimi	56
Şekil 4.12	Yasak band genişliğinin TiO_2 filmin kalınlığına bağlı değişimi.....	56
Şekil 4.13	Tek kat (38.7nm) TiO_2 film ile hazırlanan $\text{Au/TiO}_2/\text{p-Si}$ yapının karanlıkta ve aydınlıkta (66mW/cm^2) akım gerilim karakteristiği	57
Şekil 4.14	Üç kat (38.7nm) TiO_2 film ile hazırlanan $\text{Au/TiO}_2/\text{p-Si}$ yapının karanlıkta ve aydınlıkta (66mW/cm^2) akım gerilim karakteristiği	57
Şekil 4.15	Beş kat (492nm) TiO_2 film ile hazırlanan $\text{Au/TiO}_2/\text{p-Si}$ yapının karanlıkta ve aydınlıkta (66mW/cm^2) akım gerilim karakteristiği	58
Şekil 4.16	Farklı kalınlıklı TiO_2 film ile hazırlanan $\text{Au/TiO}_2/\text{p-Si}$ yapının açık devre gerilimi-kısa devre akımı ile değişimi	58
Şekil 4.17	Farklı oranlı kobalt katkılı TiO_2 ince filmlerin optik geçirgenlik spektrumları ..	59
Şekil 4.18	Katkısız TiO_2 ince film için $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisiyle değişimi.....	60
Şekil 4.19	1mg/ml Co katkılı TiO_2 ince film için $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisiyle değişimi	60
Şekil 4.20	3mg/ml Co katkılı TiO_2 ince film için $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisiyle değişimi	61
Şekil 4.21	10mg/ml Co katkılı TiO_2 ince film için $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisiyle değişimi	61

Şekil 4.22	50mg/ml Co katkılı TiO ₂ ince film için $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisiyle değişimi	62
Şekil 4.23	100mg/ml Co katkılı TiO ₂ ince film için $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisiyle değişimi ..	62
Şekil 4.24	TiO ₂ filmlerin yasak band genişliğinin kobalt katkı miktarına bağlı değişimi ...	63
Şekil 4.25	Katkısız Au/TiO ₂ /p-Si yapının karanlıkta ve aydınlıkta (66mW/cm ²) akım gerilim karakteristiği.....	64
Şekil 4.26	Katkısız TiO ₂ film ile hazırlanan Au/TiO ₂ /p-Si yapının açık devre gerilimi-kısa devre akımı ile değişimi	64
Şekil 4.27	1mg/ml Co katkılı Au/TiO ₂ (Co)/p-Si yapının karanlıkta ve aydınlıkta (66mW/cm ²) akım gerilim karakteristiği	65
Şekil 4.28	1mg/ml Co katkılı TiO ₂ film ile hazırlanan Au/TiO ₂ (Co)/p-Si yapının açık devre gerilimi-kısa devre akımı ile değişimi	65
Şekil 4.29	3mg/ml Co katkılı Au/TiO ₂ (Co)/p-Si yapının karanlıkta ve aydınlıkta (66mW/cm ²) akım gerilim karakteristiği	66
Şekil 4.30	3mg/ml Co katkılı TiO ₂ film ile hazırlanan Au/TiO ₂ (Co)/p-Si yapının açık devre gerilimi-kısa devre akımı ile değişimi	66
Şekil 4.31	10mg/ml Co katkılı Au/TiO ₂ (Co)/p-Si yapının karanlıkta ve aydınlıkta (66mW/cm ²) akım gerilim karakteristiği	67
Şekil 4.32	10mg/ml Co katkılı TiO ₂ film ile hazırlanan Au/TiO ₂ (Co)/p-Si yapının açık devre gerilimi-kısa devre akımı ile değişimi	67
Şekil 4.33	50mg/ml Co katkılı Au/TiO ₂ (Co)/p-Si yapının karanlıkta ve aydınlıkta (66mW/cm ²) akım gerilim karakteristiği	68
Şekil 4.34	50mg/ml Co katkılı TiO ₂ film ile hazırlanan Au/TiO ₂ (Co)/p-Si yapının açık devre gerilimi-kısa devre akımı ile değişimi	68
Şekil 4.35	100mg/ml Co katkılı Au/TiO ₂ (Co)/p-Si yapının karanlıkta ve aydınlıkta (66mW/cm ²) akım gerilim karakteristiği	69
Şekil 4.36	100mg/ml Co katkılı TiO ₂ film ile hazırlanan Au/TiO ₂ (Co)/p-Si yapının açık devre gerilimi-kısa devre akımı ile değişimi	69
Şekil 4.37	Farklı Co katkılı TiO ₂ film ile hazırlanan Au/TiO ₂ (Co)/p-Si yapının açık devre gerilimi-kısa devre akımı ile değişimleri	70
Şekil 4.38	(1) Au/TiO ₂ /p-Si, (2) Au/TiO ₂ (Co:10mg/ml)/p-Si yapının ışığa duyarlılık spektrumu.....	70
Şekil 4.39	Bazı geçiş metalleri ile katkılanmış TiO ₂ ince filmlerin optik geçirgenlik spektrumları.....	72
Şekil 4.40	10mg/ml Mn katkılı TiO ₂ film için $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisiyle değişimi	72
Şekil 4.41	10mg/ml Ni katkılı TiO ₂ film için $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisiyle değişimi	73
Şekil 4.42	10mg/ml Zn katkılı TiO ₂ film için $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisiyle değişimi	73
Şekil 4.43	10mg/ml Mn katkılı Au/TiO ₂ (Mn)/p-Si yapının karanlıkta ve aydınlıkta (66mW/cm ²) akım gerilim karakteristiği	74
Şekil 4.44	10mg/ml Mn katkılı TiO ₂ film ile hazırlanan Au/TiO ₂ (Mn)/p-Si yapının açık devre gerilimi-kısa devre akımı ile değişimi	74
Şekil 4.45	10mg/ml Ni katkılı Au/TiO ₂ (Ni)/p-Si yapının karanlıkta ve aydınlıkta (66mW/cm ²) akım gerilim karakteristiği	75
Şekil 4.46	10mg/ml Ni katkılı TiO ₂ film ile hazırlanan Au/TiO ₂ (Ni)/p-Si yapının açık devre gerilimi-kısa devre akımı ile değişimi	75
Şekil 4.47	10mg/ml Zn katkılı Au/TiO ₂ (Zn)/p-Si yapının karanlıkta ve aydınlıkta (66mW/cm ²) akım gerilim karakteristiği	76

Şekil 4.48	10mg/ml Zn katkılı TiO_2 film ile hazırlanan $\text{Au/TiO}_2(\text{Zn})/\text{p-Si}$ yapının açık devre gerilimi-kısa devre akımı ile değişimi.	76
Şekil 4.49	Geçiş metalleri katkılı TiO_2 ince film ile hazırlanan $\text{Au/TiO}_2(\text{geçiş metali})/\text{p-Si}$ yapının açık devre gerilimi-kısa devre akımı ile değişimi.	77
Şekil 4.50	(1) $\text{Au/TiO}_2/\text{p-Si}$, (2) $\text{Au/TiO}_2(\text{Mn:10mg/ml})/\text{p-Si}$ yapının ışığa duyarlılık spektrumu.....	77

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 1.1	Metal kontak malzemelerinin iş fonsiyonu, direnç ve iletkenlik değerleri.... 1
Çizelge 1.2	Anataz ve rutil formdaki TiO_2 'nin seri ve paralel direnç değerleri 4
Çizelge 2.1	Rutil ve anataz fazın fiziksel ve yapısal özelliklerinin karşılaştırılması..... 30
Çizelge 4.1	TiO_2 ince filmlerin güneş pili karakteristikleri. 59
Çizelge 4.2	$\text{TiO}_2(\text{Co})/\text{p-Si}$ yapılar için I-V karakteristiklerinden elde edilen parametreler 71
Çizelge 4.3	$\text{TiO}_2(\text{Co})/\text{p-Si}$ yapıların güneş pili parametreleri 71
Çizelge 4.4	$\text{TiO}_2(\text{geçiş metalleri})/\text{p-si}$ için I-V karakteristiklerinden elde edilen parametreleri 78
Çizelge 4.5	$\text{TiO}_2(\text{geçiş metalleri})/\text{p-Si}$ yapıların güneş pili parametreleri..... 78

TiO₂ İNCE FİLMLERİN ÜRETİLMESİ VE FOTOVOLTAİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Sevdiye ÖZTÜRK

Fizik Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Işık KARABAY
Eş Danışman: Yard. Doç. Dr. Çiğdem ORUÇ LUŞ

TiO₂ filmlerin temiz enerji üretimindeki yeri hem fotokatalitik hem de fotovoltaik özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Bu çalışmada öncelikle saf TiO₂ ince filmler farklı kalınlıklarda (katlarda) cam ve p-tipi silisyumaltlıklar üzerine “spin coating” yöntemiyle kaplanarak optik, elektriksel ve fotovoltaik özellikleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda en iyi fotovoltaik özelliği gösteren örneklerin tek katlı filmler olduğu görülmüş ve sonraki çalışmalar, bu özellikteki filmler üzerinde gerçekleştirilmiştir.

TiO₂ çözeltisi farklı oranlarda kobalt tuzu ile katkılanmış ve bu çözelti ile kaplanan örneklerin elektriksel ve optik özelliklerinin değişimi incelenmiş ve fotovoltaik özelliğin en fazla olduğu oran belirlenmiştir.

Kobalt katkısının TiO₂ ince filmlerin fotovoltaik özelliklerini iyileştirdiği gözlemlenmiş ve farklı geçiş metalleri için bu deneyler tekrarlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: TiO₂, fotovoltaik, güneş pil.

DEPOSITION AND PHOTOVOLTAIC PROPERTIES OF TiO₂ THIN FILMS

Sevdiye ÖZTÜRK

Department of Physics
MSc. Thesis

Advisor: Prof. Dr. Işık KARABAY
Co-Advisor: Assist. Prof. Dr. Çiğdem ORUÇ LUŞ

The importance of TiO₂ films in the production of clean energy are due to their both photovoltaic and photocatalytic properties. In the present study, firstly TiO₂ thin films were deposited with different thicknesses on glass and silicon wafers by using spin coating method and the optical and electrical properties of the films were investigated. The thinnest one showed better photovoltaic properties than the others

The films were doped with cobalt and electrical and optical properties of doped TiO₂ thin films were investigated. The photovoltaic properties were improved with doping and the cobalt ratio which shows the best photovoltaic parameters was determined.

The results were compared with the films doped with some other transition metals.

Key words: TiO₂, Photovoltaic, Solar Cell

BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

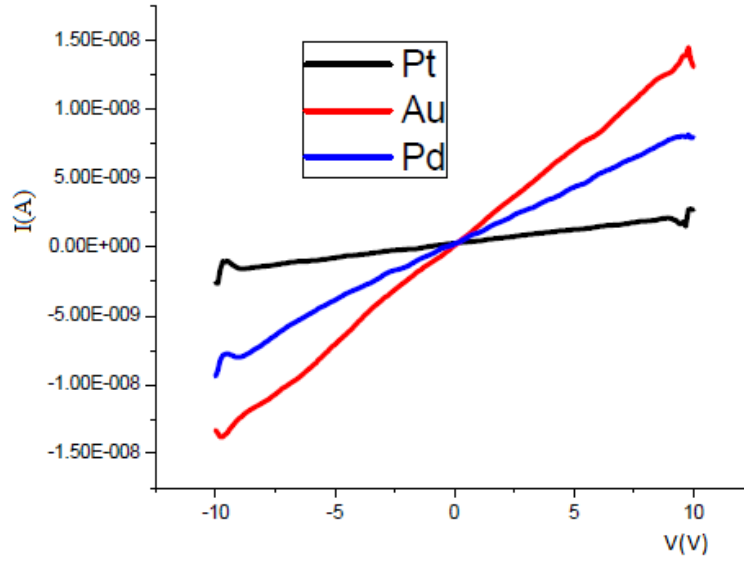
M.Z. Musa ve arkadaşları, 2010 yılında ICEDSA2010’da yaptıkları çalışmalarında, TiO₂ ince filmlerin Au, Pt ve Pd metal kontaklarını incelemişlerdir.

Bu çalışmada sol-jel “spin coating” metodu ile kaplanan TiO₂ ince filmler üzerine metaller “sputter” tekniği ile kaplanmıştır. TiO₂’nin iş fonksiyonu 4.4eV civarındadır. Metallerin iş fonksiyonları, iletkenlikleri ve dirençleri Çizelge 1.1’de verilmiştir.

Çizelge 1.1 Metallerin iş fonksiyonu, direnç ve iletkenlik değerleri.

	İş Fonksiyonu (eV)	Direnç (Ω.m)	İletkenlik (S/m)
Au	5.28	3.46×10^9	5.52×10^{-11}
Pt	5.63	1.81×10^{10}	1.76×10^{-10}
Pd	5.40	5.67×10^9	2.89×10^{-10}

Altın metalinin diğer metallere göre daha düşük iş fonksiyonuna sahip olması nedeniyle TiO₂’den kontak yüzeyine hareket eden elektronların sayısının diğer metallerdekine göre daha fazla olmasının yanı sıra direnci daha düşüktür.



Şekil 1.1 Au, Pt and Pd metal kontaklarının I-V ölçümleri

Sonuç olarak, bu çalışmada incelenen üç farklı metal kontak arasında en ideal omik kontakın TiO_2 ince film ile en düşük direnci gösteren Au metali olduğu gözlenmiştir [1].

2000 yılında Könenkamp ve diğerleri, hava ve nitrojen ortamında nano-gözenekli TiO_2 ince filmlerin elektriksel iletkenlik özelliklerini incelemişlerdir.

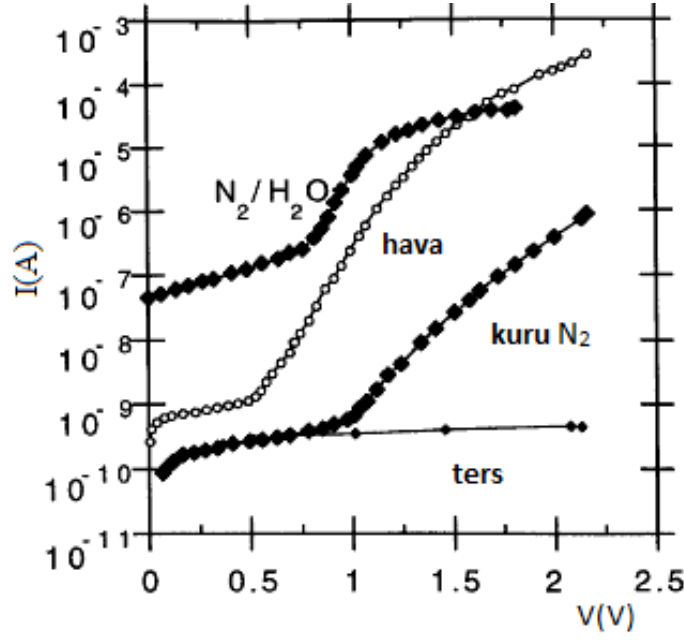
“Isopropoxide” ve “isopropanol”ün sulu çözeltisinden hazırladıkları TiO_2 kolloidlerin kristallenmesini kaynatma işlemi ile yapmış ve bu işlemde çözeltinin de buharlaşmasını sağlamışlardır.

TiO_2 filmleri oda sıcaklığında döndürerek kaplama yöntemini kullanarak büyütmüşlerdir. Kaplama aralarında birkaç dakika 450°C 'de kurutmuş ve $1\mu\text{m}$ kalınlıklı filmler oluşturmuşlardır.

Son olarak 650°C 'de yapılan tavlama işlemi sonucunda gözenekli seramik tip filmler oluşturmuşlar ve bu filmlerin $40\text{-}80\text{\AA}$ çaplı anataz kristalleri içerdiğini ve %50 gözenekliliğe sahip olduklarını gözlemlemişlerdir.

Gözeneklerin derin yüzeylerinin geometrik olarak 100 kat daha geniş olduğunu bildirmişlerdir.

Daha sonra, Pt metalini vakumda buharlaştırarak ($150\text{\AA}$, 1.3mm), Pt/ TiO_2 / SnO_2 -Cam Schottky kontak yapılar oluşturmuşlardır.



Şekil 1.2 Pt/TiO₂/SnO₂ yapıların akım gerilim karakteristikleri.

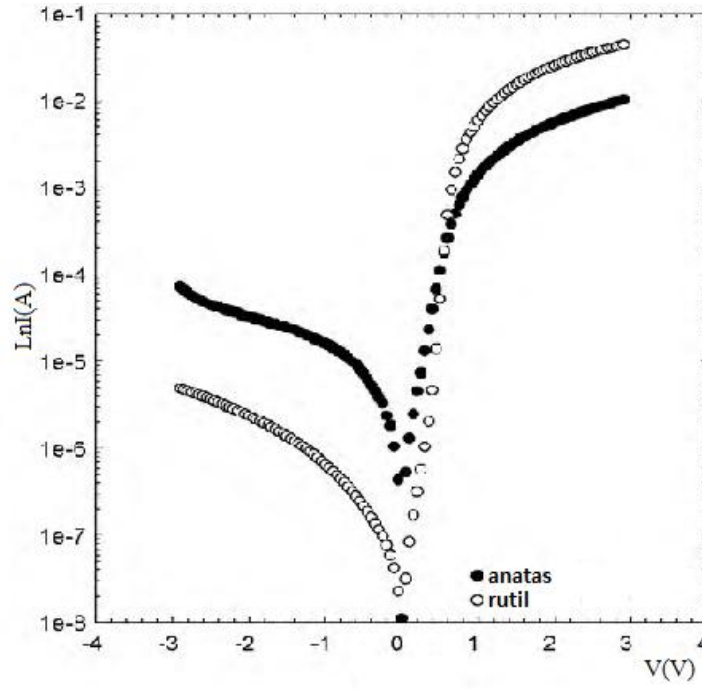
Şekil 1.2’de Pt/TiO₂/SnO₂ yapıların akım gerilim (I-V) eğrisi gösterilmektedir. Bu grafikte yüksek doğrultma gösteren etkili Schottky bariyer oluştuğunu bildirmişlerdir.

Ayrıca akım gerilim karakteristiğinin gaz ortamına keskin olarak bağlı olduğunu rapor etmişlerdir.

Kuru N₂ ortamındaki akım yoğunluğunun (J), hava ve nemli N₂ ortama göre oldukça düşük olduğunu ve bunun nemden kaynaklandığını vurgulamışlardır.

Yüksek sıcaklıkta Schottky bariyer yüksekliğini 1.7eV, düşük sıcaklıkta ise Schottky bariyer yüksekliğini 0.3eV olarak ölçmüşler ve bunu, TiO₂ hacimli yapısının yüzey kusuru veya tünel etkisi nedeniyle Fermi düzeyinin değişmiş olmasıyla yorumlamışlardır [2].

A. Bengi ve diğerleri, polikristal silisyum üzerine “DC magnetron sputter” sistemini kullanarak TiO₂ ince film kapladıkları çalışmada TiO₂ omik kontak olarak Au metalini kullanmışlardır. Au/TiO₂ /n-Si yapıda TiO₂’nin anataz ve rutil olması durumu için elektriksel karakterizasyonun sonuçlarını rapor etmişlerdir.



Şekil 1.3 Au/ anataz TiO₂/ n-Si ve Au/ rutil TiO₂/ n-Si yapıların akım gerilim grafiği.

Rutil faz TiO₂'de kontak doğrultmasının (8864), anataz faza göre (140) yüksek olduğunu göstermişlerdir. Ayrıca yüksek doğru gerilimde lineer eğim (seri direnç, ara yüzey durumlarının etkisiyle) uygulanan ters gerilim ile akım yavaş artmış ve her iki eklem için de doyum göstermediğine dikkat çekilmiştir.

Bu çalışmada TiO₂'nin amorf fazdan anataz ve rutil faza geçiş sıcaklıkları sırasıyla 700°C ve 900°C olarak verilmiştir. Yapılan ısıt işlemler sonrasında Schottky yapıların temel elektriksel parametrelerinin (n , Φ_B , R_s , R_{sh} , N_{ss}) değiştiği rapor edilmiştir.

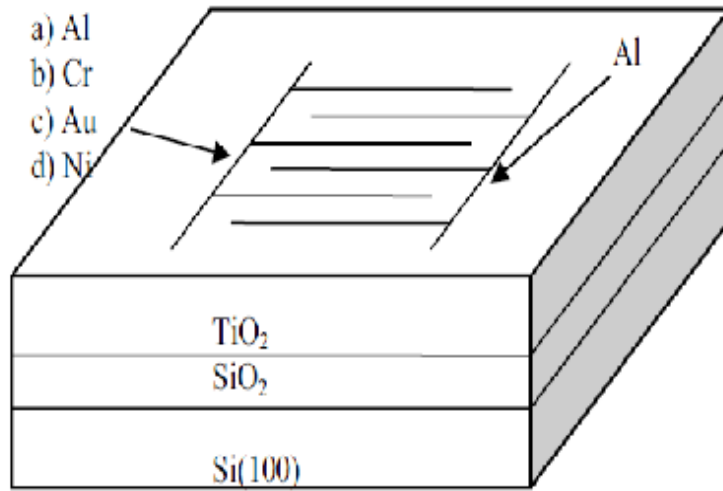
Sonuç olarak bu çalışmada, rutil fazdaki TiO₂ ile oluşturulan Schottky yapıların doğrultmasının anataz faza göre 63 kat yüksek olduğunu, karşıt olarak, kaçak akımın da rutil fazda anataz faza göre 15 kat düşük olduğunu rapor etmişlerdir. Anataz ve rutil formdaki TiO₂ ince filmlerin seri ve paralel direnç değerlerini Çizelge 1.2 vermişlerdir [3].

Çizelge 1.2 Anataz ve rutil formdaki TiO₂'nin seri ve paralel direnç değerleri.

	R_s (Ω)	R_p (k Ω)
Anataz	209	42
Rutil	59	598

Hailin Xue ve arkadaşları, 2008 yılında yaptıkları çalışmada Si (110) altlıkların yüzeylerini SiO_2 ile yalıtıttıktan sonra TiO_2 ince filmleri sol-jel daldırma yöntemiyle kaplamışlar ve polikristal oksit filmler oluşturmak için örnekleri 2 saat süreyle 650°C 'de tavlamışlardır.

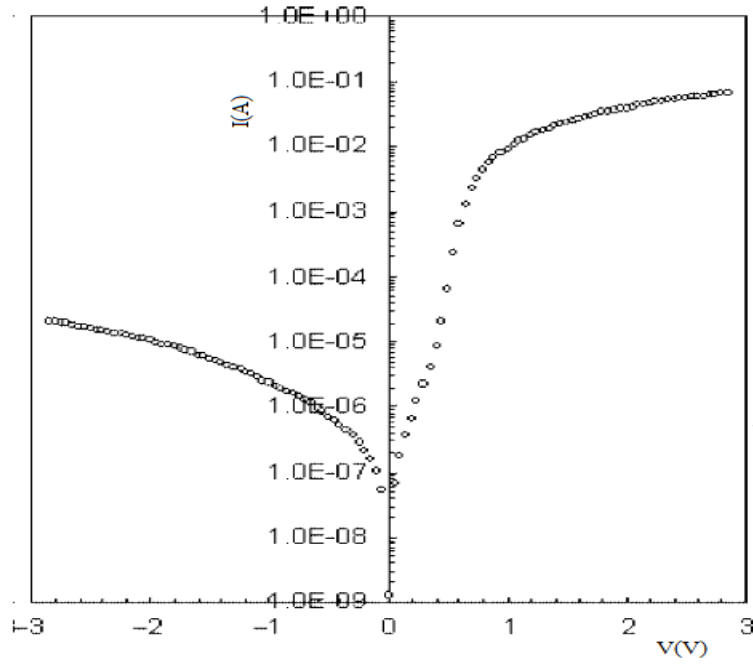
TiO_2 ince film üzerine Al, Au, Cr ve Ni Schottky kontaklar kaplamışlar ve dört farklı tip cihaz üretmişlerdir.



Şekil 1.4 a) Al/ TiO_2 /Al, b) Au/ TiO_2 /Al, c) Cr/ TiO_2 /Al, d) Ni/ TiO_2 /Al.

Sonuç olarak, Al/ TiO_2 /Al kontağın omik yapıda, diğer kontakların ise Schottky yapıda oldukları, yani metalin iş fonksiyonu arttıkça (Φ_B) Schottky bariyer yüksekliğinin arttığı rapor edilmiştir. Termoionik emisyon yöntemi kullanılarak Φ_B ve idealite faktörü olan n belirlenmiştir [4].

H. Altuntaş ve diğerleri, 2010 yılında yaptıkları n-Si/ TiO_2 (rutil)/Au Schottky bariyer diyotların arayüzey durumlarının incelenmesini amaçladıkları çalışmalarında, TiO_2 ince filmler Si altlıklara “magnetron sputter” ile kaplanmış ve 900°C 'de 4 saat rutil faz oluşumu için tavlannmıştır.



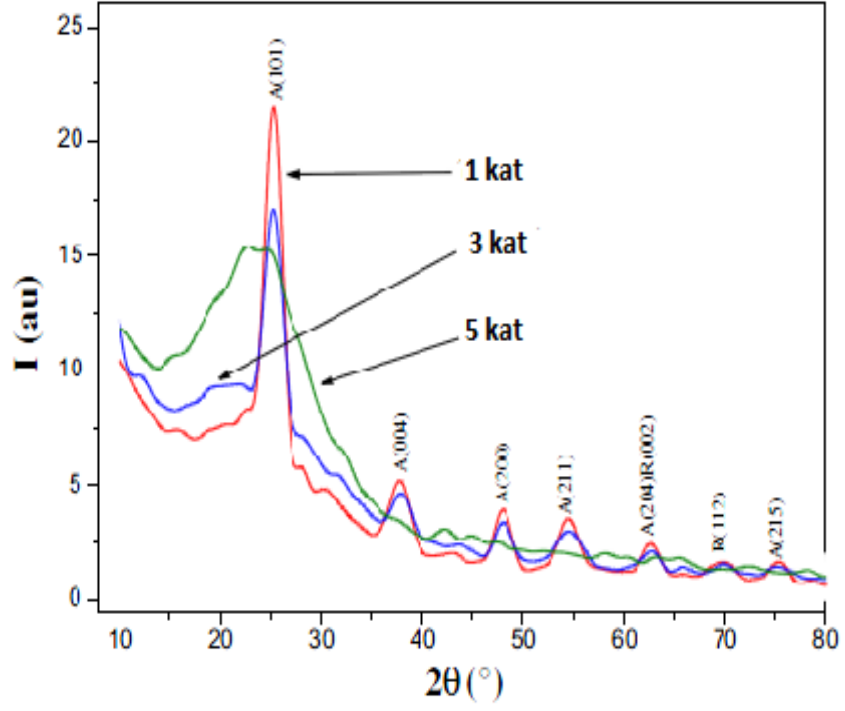
Şekil 1.5 n-Si/TiO₂ (rutil)/Au Schottky yapıların (oda sıcaklığında) ileri ve geri besleme akımı gerilim karakteristiği.

Oda sıcaklığında alınan akım gerilim karakteristiğinden $n=2.3$ ve $\Phi_B=0.76\text{eV}$ ($V=0$, bariyer yüksekliği için) olarak belirlenmiştir.

Doğru yön akım-gerilim davranışının ideal olmadığı ve bu davranışı MIS yapının arayüzeyinde R_s , N_{ss} ve arayüzeydeki yalıtkan tabaka nedeniyle bariyer yüksekliğindeki değişime dayandırılabilceği belirtilmiştir [5].

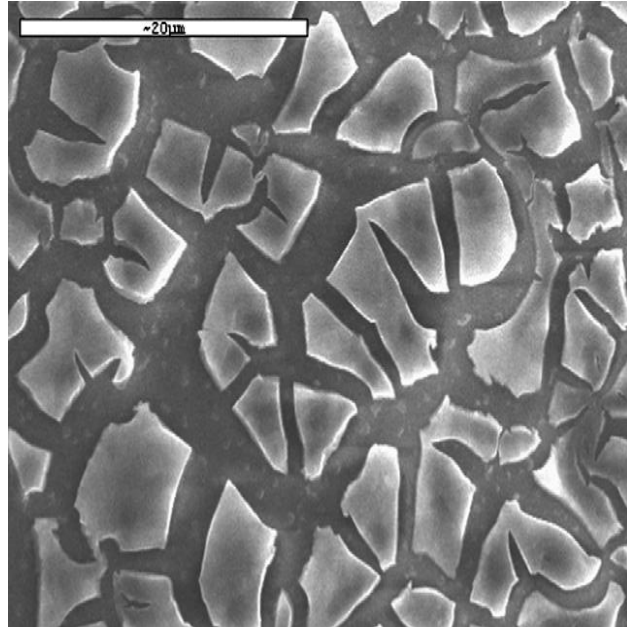
A. Elfanaouiv ve diğerleri, 2010 yılında, sol-jel döndürme yöntemiyle Corning cam üzerine kapladıkları TiO₂ filmlerin suyun foto elektrolizi gibi çevresel uygulamalarına dikkat çekmişlerdir.

Yaptıkları XRD analizlerinde 400°C ısıtılma işlemine tabi tutulmuş TiO₂ yapının anataz ve rutil kristallenmeyi gösterdiği ve pik şiddetlerinin kaplama katı sayısı ile değiştiğini rapor etmişlerdir. Anataz kristal parçacıkların kaplama katı 1'den 3'e çıkarken kristal boyutunun 2.9nm'den 8.3nm'ye çıktığı, rutil kristal parçacıklarında ise 3.2nm'den 5.9nm'ye çıkmış olduğunu hesaplamışlardır.



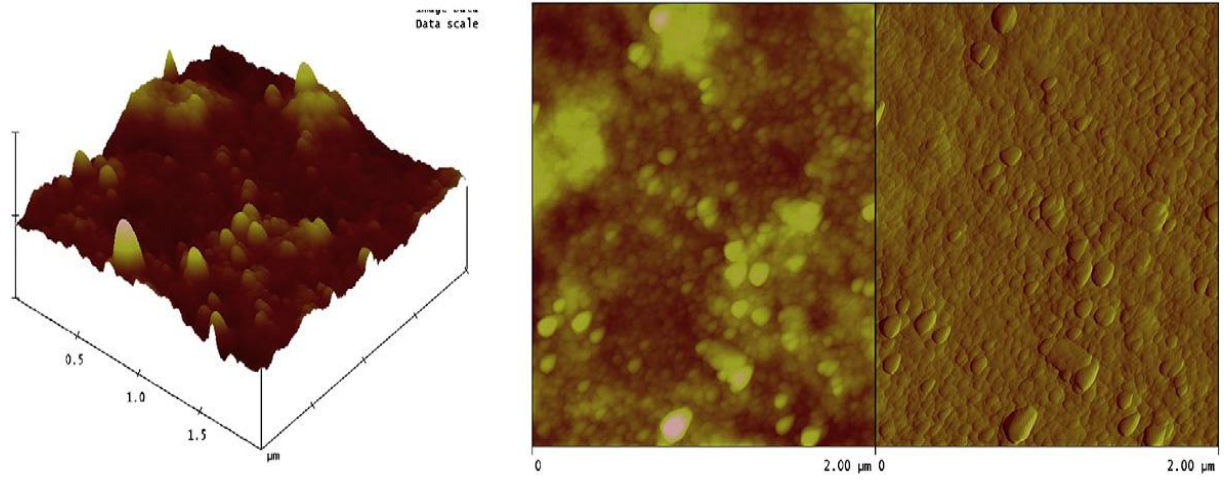
Şekil 1.6 400°C'de tavllanmış farklı kalınlıklardaki TiO₂ ince filmlerin XRD grafikleri.

Tek katlı 400°C'de 24 saat tavllanmış filmlerin SEM karakterizasyonunda ise Şekil 1.7'de pürüzsüz, sıkı tanecikli yapıya dikkat çekmişlerdir.



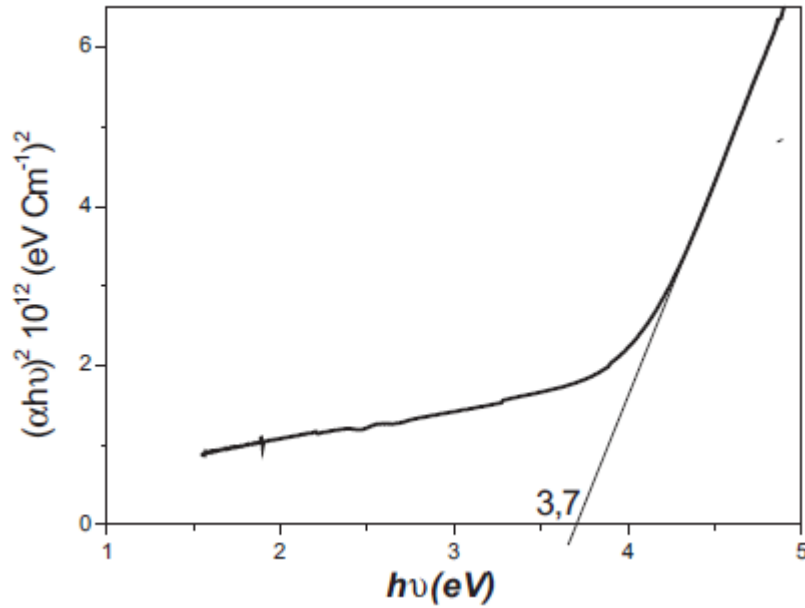
Şekil 1.7 Tek kat kaplanmış TiO₂ ince filmlerin yüzey SEM analizi.

Filmlerde ısıtıl işlem nedeniyle yüzeyde oluşan çatlamlar dolayısıyla tanecikli yapının oluştuğunu açıklamışlardır.



Şekil 1.8 TiO₂ ince tanecikli filmlerin 3D ve 2D AFM görüntüleri.

Yine aynı filmler üzerinde yaptıkları AFM analizlerinden 20nm tanecik boyutlu, pürüzlülüğün ise 8.8nm olduğunu rapor etmişlerdir.



Şekil 1.9 $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisiyle değişimi.

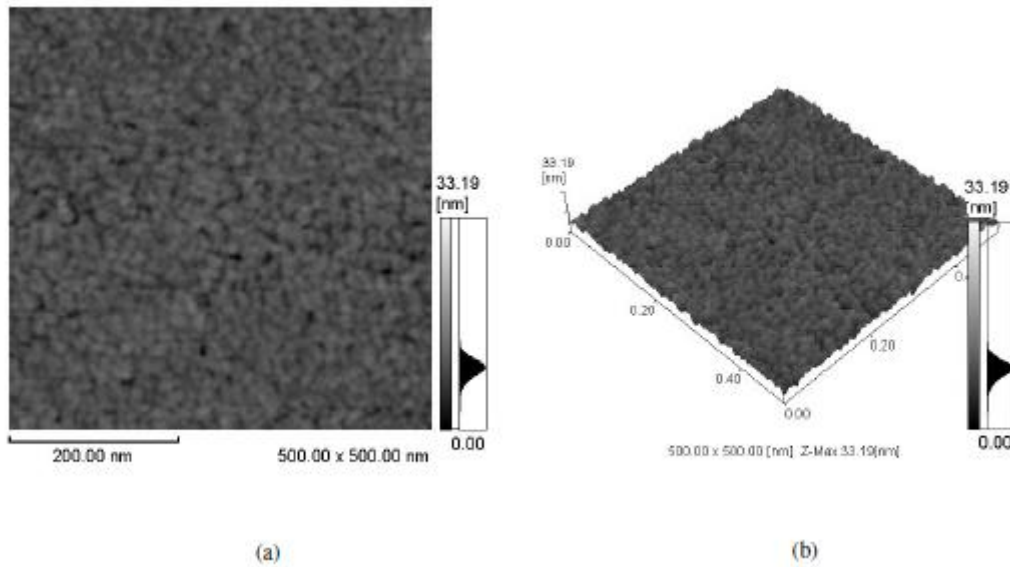
TiO₂ ince filmlerin optik enerji band aralığını 3.7eV olarak belirlemişlerdir [6].

Abdulhamid ve diğerleri, 2003 yılında yaptıkları çalışmada, sol-jel daldırma metodu ile ITO altlıklara kapladıkları TiO₂ ince filmleri ve sol-jel çözeltisinden elde ettikleri kuru tozunu 500°C'de 1 saat ısıtıl işlemine tabi tutmuşlardır.



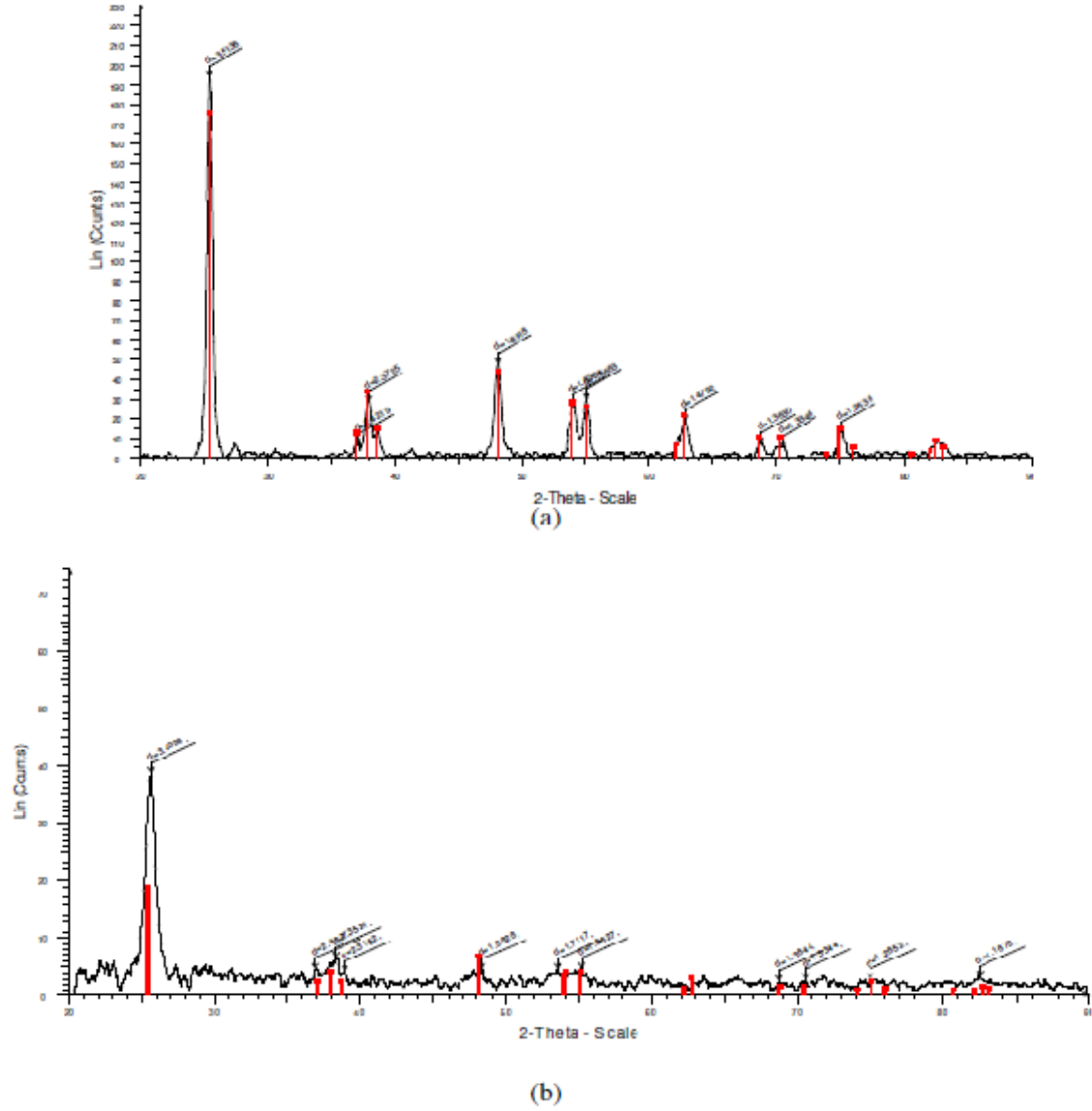
Şekil 1.10 Cam üzerine kaplanmış TiO_2 ince filmlerin SEM analizi.

Elde edilen filmlerin morfolojik, yapı ve kompozisyonlarını SEM, XRD ve AFM teknikleriyle analiz ettikleri çalışmada, SEM analizi sonucunda geniş alanda homojen dağılım gösterdiğini ve film kalınlığının 157nm olduğunu rapor etmişlerdir.



Şekil 1.11 ITO cam üzerine kaplanan TiO_2 ince filmlerin AFM a) 2D yüzey analizi, b) 3D topografik görüntüsü.

AFM analizlerinden düzgün yığılma, küçük parçacık boyutu, taneciklerin film oluşumu süresinde altlıkların çözeltiden geri çekilmesi yönünde oluştuğu ve taneciklerin boyutlarının yaklaşık 20nm olduğunu belirlemişlerdir.



Şekil 1.12 Tavlama (500°C'de 1 saat) sonrasında oluşturulan a) kuru toz çözeltisi ve b) ITO cam üzerine kaplanan ince filmin XRD analizleri.

Bu çalışmada, film pürüzlülüğü yaklaşık olarak 1.41nm-1.45nm olarak hesaplanmış ve bu değerlerin literatürden daha iyi olduğu rapor edilmiştir.

Şekil 1.12a'da TiO_2 tozunun XRD sonuçlarından yapının anataz olduğu anlaşılmıştır. Şekil 1.12b'de ITO cam üzerine kaplı filmlerin XRD sonuçlarından ise oluşan TiO_2 'nin yine anataz fazda büyütüldüğünü rapor etmişlerdir.

Sonuç olarak bu çalışmada, optik pürüzsüz geçirgen ve homojen TiO_2 filmlerin hazırlandığı, 5 kez uygulanan daldırma işlemi sonucunda yaklaşık olarak 157nm kalınlıklı olduğu ve 500°C'de 1 saat tavlama sonrasında kristal yapılarının anataz formda oluştuğunu bildirmişlerdir [7].

Yaptığımız literatür taramalarında geçiş metal katkılarının özellikle kobalt katkısının manyetik özelliklere etkisi yoğun olarak çalışılmış ancak fotovoltatik özelliklerine etkisi ile ilgili çalışmalara rastlanmamıştır.

1.2 Tezin Amacı

Güneş pili çalışmalarıda yarıiletken olarak, TiO_2 geniş bir band aralığına sahip oluşu, yüksek dielektrik sabiti, büyük kırılma indisi, yüksek geçirgenlik gibi karakteristik özellikleriyle en çok çalışılan malzemelerden biri olmuştur.

Bu çalışmada, TiO_2 ince filmlerin üretilmesi ve fotovoltatik özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

1.3 Hipotez

Bu çalışmada, TiO_2 ince filmler üretilmiş ve üretilen bu filmlerin fotovoltatik özellikleri incelenmiştir. Literatürle paralel olarak TiO_2 ince filmlerin güneş pili karakteristiği gösterdiği görülmüştür. Bu özelliği geliştirmek için TiO_2 “sol”ü geçiş metallerinin tuzları ile katkılanmış ve geçiş metali katkı TiO_2 ince filmler oluşturulmuştur.

TiO₂'NİN GENEL ÖZELLİKLERİ

Çok hızlı gelişen teknoloji ve sanayileşme, sürekli artan nüfus ve bunların beraberinde getirdiği küresel kirlilik çağın en önemli sorunlarından biri haline gelmiştir. 20. yüzyıl insanoğlunun enerji kaynaklarına bakış açısının değişmeye başladığı bir yüzyıl olmuştur. Petrol ve diğer fosil yakıtların tükenmeye başlaması, çevre kirliliği ve küresel ısınma gibi etkenlerden dolayı yenilenebilir enerji kaynaklarının araştırılması zorunlu hale gelmiştir. Bu nedenle bilim adamları sürekli alternatif enerji kaynakları ve bu kaynaklardan faydalanma yöntemlerini araştırmaya yönelmişlerdir. Alternatif enerji kaynağı olarak nükleer enerji, güneş enerjisi, rüzgar enerjisi, biyokütle ve hidrojen enerjisi sayılabilir. Alternatif enerji kaynakları arasında en önemlilerinden biri güneştir. Güneş, Dünya var olduğundan beri ısı ve ışık kaynağı, tartışılmaz bir enerji kaynağı olmuştur. Son yıllarda görülen yakıt fiyatlarındaki yüksek artışlar nedeniyle birkaç yıl öncesine kadar ekonomik görülmeyen güneş enerjisi, bazı kullanım alanlarında oldukça ekonomik hale gelmiştir. Bu durum güneş pillerine olan ilgiyi artırmıştır.

Günümüzün ve geleceğin temiz enerjilerinden olan güneş enerjisinden elektrik üretiminde fotovoltaiik güneş pilleri kullanılmaktadır. Güneş pili yapımında yarıiletken olarak, TiO₂; geniş bir band aralığına sahip oluşu, yüksek dielektrik sabiti, büyük kırılma indisi, yüksek geçirgenlik gibi karakteristik özellikleriyle en çok çalışılan malzemelerden biri olmuştur. Bu özelliklerinden dolayı elektrokromik devre elemanı [8] ve termokromik devre elemanı olarak devrelerde, güneş pillerinde [9] ve optik devrelerde [10], koruyucu kaplamalar, gaz sensörlerinde [11], [12] ve yine farklı optiksel özelliklere sahip filmler olarak uygulama ve araştırmalarda yer almaktadır [13]. Yüksek bir dielektrik sabite sahip olması ve iyi bir yalıtkan

olmasından dolayı MIS (metal-insulator-semiconductor) ve alan etkili transistor (MISFET) uygulamaları için de iyi bir adaydır [14].

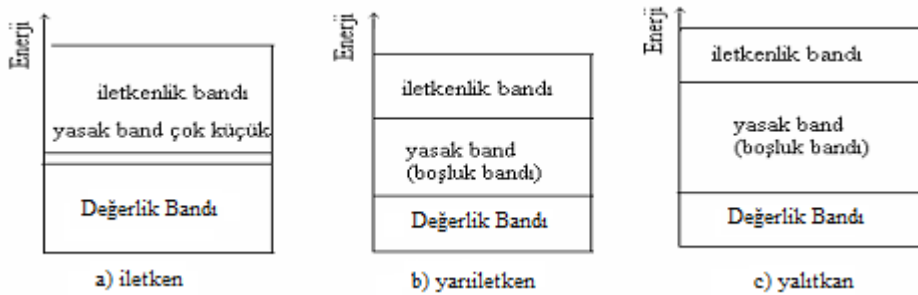
TiO₂ yarıiletkeninin güneş pillerindeki kullanımının yanı sıra, sudan fotoelektrokimyasal yolla hidrojen üretilmesi, havadaki ve sudaki çevresel kirleticilerin parçalanması, oksijen ve gaz sensörü malzemesi olarak kullanılması gibi birçok uygulama alanı vardır.

TiO₂ ince filmler başlangıç malzemelerine göre elektron demetinde buharlaştırma, kimyasal buhar biriktirme (CVD), sprej, anodizasyon, “magnetron sputtering”, sol-jel gibi farklı yollarla kaplanabilir. Bu kaplama yöntemleri arasında sol-jel yöntemi hem maliyeti hem de yüzeye kolay kaplanabilmesi ve homojen olması açısından diğer yöntemlere göre daha avantajlıdır.

TiO₂ n-tipi bir yarıiletkendir.

2.1 Yarıiletkenlerin Genel Özellikleri

Metaller için geliştirilen serbest elektron modeli pek çok özellikleri açıklamadaki yararları yanında metallerle, yarı iletkenler ve yalıtkanlar arasındaki farklılıkları, metallerdeki iletim elektronları ile atomların değerlik elektronları arasındaki ilişkiyi, Hall katsayısının pozitif değerleri alabilmesi gibi bazı olayları açıklamada yetersiz kalmıştır. Bunun için daha ayrıntılı bir modelin geliştirilmesine gerek duyulmuş ve band teorisi ile açıklanmaya çalışılmıştır. Malzemede, eğer bandlar kısmen elektronlarla dolu ise iletken; band aralığı bağıl olarak dar, bağlanma bandı dolu ve iletkenlik bandı boş ise yarı iletken; bağlanma bandı dolu, iletkenlik bandı boş fakat band aralığı geniş ise yalıtkan olarak tanımlanır.



Şekil 2.1 a) iletken, b) yarıiletken, c) yalıtkan malzemelerin şematik band yapısı.

Katılarda enerji bandları arasındaki fiziksel işlemler kuantum teorisiyle açıklanabilmektedir. Bu kurama göre yalıtılmış atomlarda elektronların enerjisi kesikli olarak değişebilir. Pauli

ilkesine göre atomun her enerji düzeyine en çok iki ters yönlenmiş spinlerle elektronlar yerleşebilir. Yarıiletken malzeme oluştuğunda, yani atomlar birbirine çok yaklaştığında (yaklaşık 10^{-8}cm), komşu atomların kuvvetli elektrik alanı etkisiyle değerlik elektronlarının enerji düzeyi banda ayrılır. Değerlik elektronlarından oluşmuş enerji bandına değerlik bandı denir. Atomlardaki değerlik elektronlarının uyarılma düzeylerinden oluşan band serbest veya iletim bandı olarak adlandırılır. İletim ve değerlik bandları arasında yasak band (E_g) bulunmaktadır. E_c iletim bandındaki elektronların en küçük enerjisidir. Bu enerji düzeyine iletim bandının dibi denir. E_v ise değerlik bandındaki elektronların en büyük enerjisidir ve bu enerji düzeyi değerlik bandın tavanı olarak adlandırılır. İletim bandının dip ve değerlik bandın tavan enerjileri farkı $E_c - E_v = E_g$ yarıiletkenin yasak enerji band genişliğini belirler. Bu genişlik yarıiletkenlerin kimyasal bağ türü ve atomların türü ile belirlenir. Farklı yarıiletkenlerin yasak band genişliği 0.1eV'dan 5eV'a kadar değişebilir.

Yarıiletkenlerin yasak band genişliği sıcaklık arttıkça değişir. Bunun nedeni kristaldeki atomların ısı titreşim genliğinin ve atomlar arası uzaklığın sıcaklıkla değişmesidir.

$$E_g = E(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \quad (2.1)$$

Herhangi bir atomun değerlik bandındaki elektronların yörüngesinden koparak iletkenlik bandına geçmesi için, bu iki band arasındaki yasak band aralığını geçmesi gerekir. Yarıiletkenlerde değerlik bandındaki elektronlar ısı, ışık, gerilim gibi uyarılmalarla iletkenlik bandına geçmektedirler. Elektronun geçişi ile değerlik bandında, elektron boşluğu meydana gelir. Bir dış elektrik ya da manyetik alan uygulandığında, bu boşluklar pozitif yük gibi davranırlar. Bir yarıiletkende elektrik akımı, iletkenlik bandındaki elektronların hareketi ve değerlik bandındaki boşlukların hareketlerinin toplamı olarak kabul edilmektedir [15].

2.1.1 Yarıiletkenlerin Sınıflandırılması

Yarıiletkenler; Saf (katkısız) Yarıiletkenler, Katkılı Yarıiletkenler olmak üzere ikiye ayrılır.

2.1.1.1 Saf (Katkısız) Yarıiletkenler

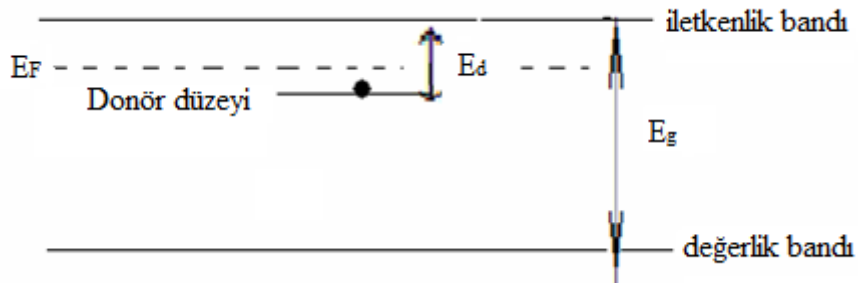
Mutlak sıfır sıcaklığında içinde katkı atomlarının bulunmadığı yarıiletkenlere saf yarıiletkenler denir. Bunlarda hem elektronlar hem de boşluklar vardır. Bu durumda elektron yoğunluğu

boşluk yoğunluğuna eşittir ($n=p$). Elektronların ısıl aktivasyonla değerlik bandından iletkenlik bandına çıkması, iletkenlik bandında bir serbest elektron oluştururken, geride bıraktığı değerlik bandında da serbest boşluk olmasına neden olur.

2.1.1.2 Katkılı Yarıiletkenler

Katkılı yarıiletkenler kristal yapısı içinde safsızlık atomlarının bulunduğu yarıiletkenlerdir. Bazen bu durum istemeyerek oluşur bazen de serbest taşıyıcı oluşturmak için kasten yapılır. Serbest taşıyıcıların oluşturulması için sadece katkının bulunması yetmez, aynı zamanda bu katkı atomları donör (verici) olarak adlandırılan elektronları iletkenlik bandına aktarmaları gerekir. Eğer değerlik bandına boşluk veriliyorsa, bunlara ise akseptör (alıcı) denir.

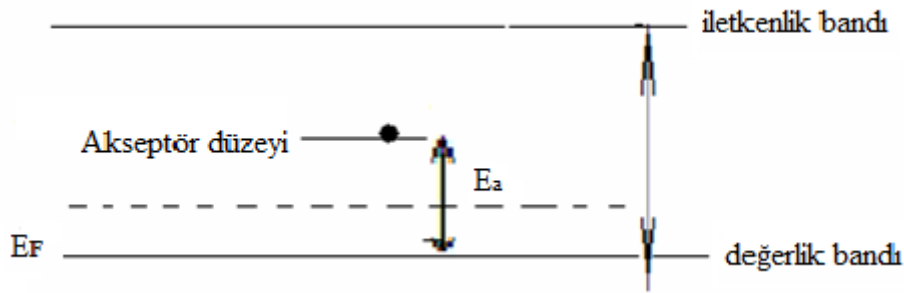
İletkenliği donör katkısıyla karakterize olan yarıiletkeni elektron veya n-tipi yarıiletken denir. Silisyum ve germanyum periyodik cetvelin IV-A grubunda yer alan elementler yarıiletkenlerdir ve atom başına dört değerlik elektronları vardır. Periyodik cetvelin V-A grubu beş değerlik elektronlu elementlerinden biri (N, P, As, Sb, Bi) bu yarıiletken malzemelere katkılандığında komşu atomlarla kovalent bağ oluşumu sırasında bağ yapamayan bir elektron atoma zayıfça bağlı kalır. Bu atomlar yasak enerji aralığında iletim bandının altında bir enerji düzeyi meydana getirirler. Bu oluşan enerji düzeyindeki elektronlar çok küçük bir enerjiyle uyarıldıklarında iletim bandına geçerler. Yani iletim bandında serbest elektronlar meydana gelirken değerlik bandında da serbest boşluklar meydana gelmez. Bu yüzden iletim bandındaki elektron yoğunluğu değerlik bandındaki boşluk yoğunluğundan daha fazladır ($n>p$). Bu tip yarıiletkenlere n-tipi yarıiletkenler denir. n-tipi yarıiletkenlerde çoğunluk taşıyıcıları elektronlar azınlık taşıyıcıları ise boşluklardır.



Şekil 2.2 n-tipi yarıiletken için enerji band diagramı.

Donör (negatif yüklü taşıyıcıların düzeyinin arttırmak için verici) düzeyi E_d iletkenlik bandının altındadır, burada $E_d \ll E_g^*$ $T=0$ K de Fermi Enerjisi iletkenlik band kenarı ile donör düzeyinin arasında ve, yaklaşık 20meV-30meV kadar iletkenlik bandının altındadır.

Yarıiletkenlerde elektronları alan katkı atomlarına alıcı veya akseptör denir ve iletkenliği akseptör tipli katkıyla belirlenen yarıiletken, boşluk veya p-tipi yarıiletken olarak tanımlanır. IV A grubu elementi olan silisyum ve germanyum elementine III-A grubu elementlerinden biri (B, Al, Ga, In, Tl) katkılanırlırsa komşu atomlarla kovalent bağ oluşumu sırasında Si ya da Ge elementinin bir elektronu bağ yapamayacaktır. Bu da atoma bağlı bir boşluk olarak kabul edilir. Bu boşluklar değerlik bandının hemen üstünde bir enerji düzeyi oluştururlar. Değerlik bandındaki uyarılmış elektronlar bu enerji düzeyindeki boşluklara yerleşirler. Böylece değerlik bandında serbest boşluklar meydana gelirken iletim bandında serbest elektron meydana gelmez. Yani değerlik bandındaki boşluk yoğunluğu iletim bandındaki elektron yoğunluğundan fazla olur ($p > n$). Bu tip yarıiletkenlere ise p-tipi yarıiletkenler adı verilir. p-tipi yarıiletkende çoğunluk yük taşıyıcıları boşluklar, azınlık yük taşıyıcıları ise elektronlardır.



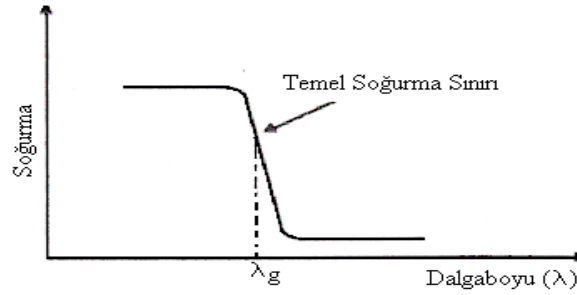
Şekil 2.3 p-tipi yarıiletken için enerji band diagramı.

Donör düzeyi E_a değerlik bandının üzerindedir, burada $E_a \ll E_g^*$ $T=0$ K de Fermi enerjisi iletkenlik band kenarı ile akseptör (pozitif olarak yüklü taşıyıcıların sayısını arttırmak için alıcı) düzeyinin arasındadır [16].

2.1.2 Yarıiletkenlerde Band Geçişleri

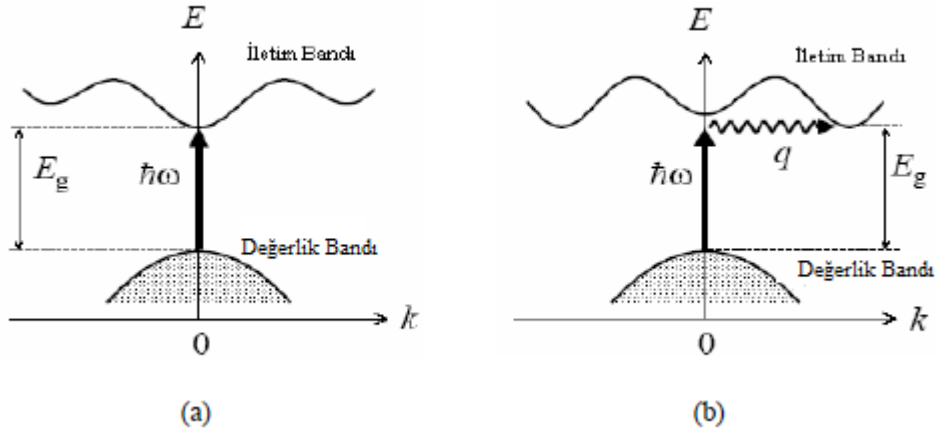
Yarıiletkenlerde soğurma oluşması birkaç mekanizma ile gerçekleşmektedir. Bunlardan en önemlisi, elektronların değerlik bandından iletim bandına geçmesiyle meydana gelmektedir. Bir elektron, yarıiletkene gelen elektromanyetik dalgadan bir foton ($h\nu$) soğurarak değerlik

bandından iletim bandına geçtiğinde değerlik bandında bir boşluk oluşur. Yarıiletken malzeme üzerine düşen fotonun enerjisi en az malzemenin yasak band genişliği kadar olmalıdır. Aşağıdaki şekilde, yarıiletkenler için şematik soğurma spektrumu görülmektedir. Şekilden de anlaşıldığı gibi; $\lambda_{\text{foton}} > \lambda_g$ dalga boylu fotonlar yarıiletken tarafından soğurulurken, $\lambda_{\text{foton}} < \lambda_g$ dalga boylu fotonlar malzemeden geçerler. Bundan dolayı aşağıdaki Şekil 2.4’de görülen bu iki bölgeyi ayıran sınır, temel soğurma sınırı olarak adlandırılır.



Şekil 2.4 Yarıiletken malzeme için temel soğurma spektrumu.

Yarıiletkenlerde band geçişleri, değerlik bandından iletkenlik bandına elektronların geçiş durumlarına göre doğrudan ve dolaylı geçişli olmak üzere iki gruba ayrılır. Yasak enerji aralığı ve band geçiş tiplerinin belirlenmesinde en iyi sonuçları veren yöntem optik soğurmadır.



Şekil 2.5 a) Doğrudan, b) dolaylı yarıiletkende yasak band aralığı yakınındaki band yapısının gösterimi [17].

Doğrudan bandlı yarıiletkenlerde elektron değerlik bandından iletim bandına dalga vektöründe veya momentumunda herhangi bir değişiklik olmadan geçer. Eğer yarıiletkenin band yapısı Şekil 2.5a’da gösterildiği gibi iletim bandının tabanı ile değerlik bandının tavanı

aynı doğrultuda ($\vec{k}=0$) ise böyle yarıiletkenlere doğrudan band geçişli yarıiletkenler denir. Bu enerji-momentum uzayında dalga vektörü değişiminin sıfır olması anlamına gelir ($\Delta\vec{k}=0$).

Doğrudan band geçişinde eksiton oluşumu veya elektron-boşluk etkileşmesi ihmal edildiğinde, soğurma katsayısı α ile gelen fotonun enerjisi ($h\nu$) arasındaki ilişki,

$$\alpha = A (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (2.2)$$

şekilindedir. $(h\nu - E_g)^{1/2}$ ifadesini sıfır yapan değer, yarıiletkenin yasak band genişliğini vermektedir.

Dolaylı yapıli yarıiletkenlerde iletkenlik bandı tabanı ile değerklik bandı tavanı k momentum uzayında farklı değerklerdedirler. Bu enerji momentum uzayında dalga vektöründeki değışimin sıfırdan farklı olması anlamına gelir ($\Delta\vec{k} \neq 0$). Bu geçişte enerji korunur ancak soğrulan fotonun momentumunun çok küçük olmasından dolayı, değerklik bandındaki bir elektronun iletim bandına geçebilmesi için, ortamdan bir fononun, kristaldeki örgü atomlarının titreşimi, soğrulması veya ortama yayılması gerekmektedir.

dolaylı band geçişinde, soğurma katsayısı α ile gelen fotonun enerjisi ($h\nu$) arasındaki bağıntı,

$$\alpha = B (h\nu - E_g \pm E_{fn})^2 \quad (2.3)$$

ifadesi ile verilir. Burada, E_{fn} fononun enerjisidir. $\pm$ fononun soğurulması ve saçılması ile bağıntılıdır. $(h\nu - E_g \pm E_{fn})^2$ ifadesini sıfır yapan değerk, yarıiletkenin yasak band genişliğini vermektedir [15].

2.1.3 Yarıiletkenlerde Elektriksel İletkenlik

Yarıiletkenlerdeki serbest taşıyıcıların hareketi akıma neden olabilir. Bu hareket dış elektrik alan tarafından sağlanabilir. Bu iletim mekanizmasına "taşıyıcı sürüklenmes"i denir. Taşıyıcılar yoğunluğun yüksek olduğu yerden, düşük olduğu yere doğru giderler. Bu durum ısı enerjisiyle sağlanır. Yarıiletkene bir dış elektrik alan uygulandığında, elektrostatik kuvvet, taşıyıcıların önce ivmelenmesine, sonra da saf ve katkılı atomlarla çarpışmaları sonucunda ortalama hıza ulaşmasını sağlar. Yarıiletkendeki akım toplam yükün bir elektrottan diğer elektroda gidiş zamanı olarak tanımlanabilir.

$$I = \frac{Q}{t} = \frac{Q}{L/v} \quad (2.4)$$

Akım yoğunluğu ise birim alandaki akım olarak tanımlanır.

$$J = \frac{I}{A} = \frac{Q}{AL} V = \rho V \quad (2.5)$$

Elektrik alanı yokken taşıyıcılar rastgele hareket ederler, yarıiletken içinde hızlı hareket ederler ve sık sık yön değiştirirler. Elektrik alanı uygulandığında ise, rastgele davranış yine devam eder ancak elektrik alanı doğrultusunda fakat bu alana ters yönde bir yöneliş de söz konusu olur. Elektriksel kuvvet etkisiyle hareket eden q yüklü ve m kütleli bir parçacığın hareket denklemidir (Denklem 2.6).

$$F = qE = ma = m \frac{dv}{dt} \quad (2.6)$$

Kuvvet, elektrostatik kuvvet ile saçılma sırasında meydana gelen momentum kaybına neden olan saçılma kuvvetinin farkıdır.

$$F = qE - \frac{m \langle v \rangle}{\tau_c} \quad (2.7)$$

Parçacığın ivmelendikten sonra sabit hıza ulaştığı durumunda, hız: uygulanan elektrik alanla orantılıdır ve hızın alana oranı ise mobilite olarak adlandırılır.

$$\mu = \frac{v}{E} = \frac{q\tau_c}{m} \quad (2.8)$$

Akım yoğunluğu mobilitenin fonksiyonu olarak aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$J = qn\mu E \quad (2.9)$$

Bir malzemenin iletkenliği (σ) ise akım yoğunluğunun elektrik alana oranı olarak verilir.

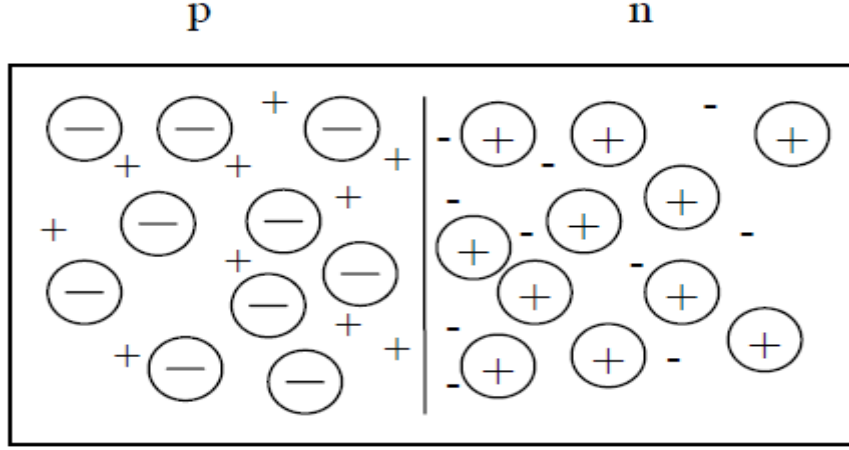
$$\sigma = \frac{J}{E} = qn\mu \quad (2.10)$$

Özdirenç ise iletkenliğin tersidir.

$$\rho = \frac{1}{\sigma} \quad (2.11)$$

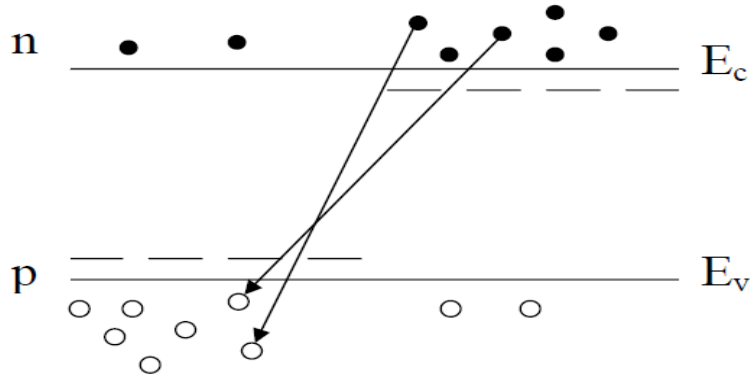
2.1.4 p-n Eklemler

İki farklı tip iletkenliğe sahip yarıiletkenler (p-tipi ve n-tipi) arasındaki geçiş bölgesi (yaklaşık 0.1-1 μ m genişliğinde) p-n eklemi olarak tanımlanır.



Şekil 2.6 p-tipi ve n-tipi yarıiletkenlerin temas bölgesi.

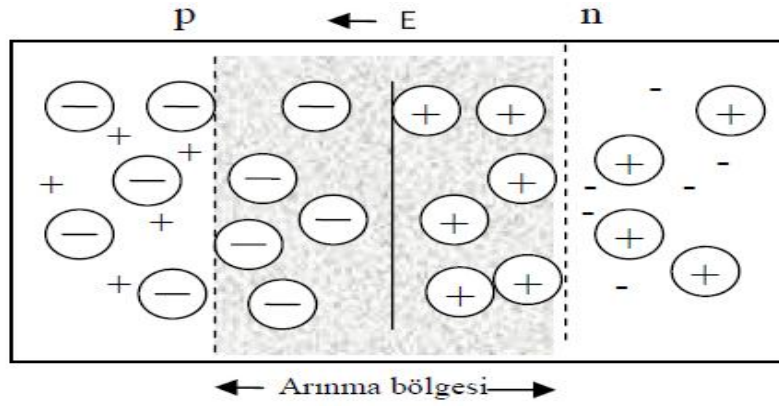
p-tipi ve n-tipi yarıiletkenlerin temas bölgesinde elektron ve boşlukların konsantrasyon gradyanları nedeniyle, elektronların difüzyon akışı n-tipi yarıilekenden p-tipi yarıiletkene, boşlukların akışı ise ters yönde, yani p-tipi yarıiletkenden n-tipi yarıiletkene doğru oluşmaktadır. Bu olay sonucunda, eklem bölgesinde elektronlar boşluklarla birleşerek rekombine olurlar.



Şekil 2.7 p-n eklemden rekombinasyon.

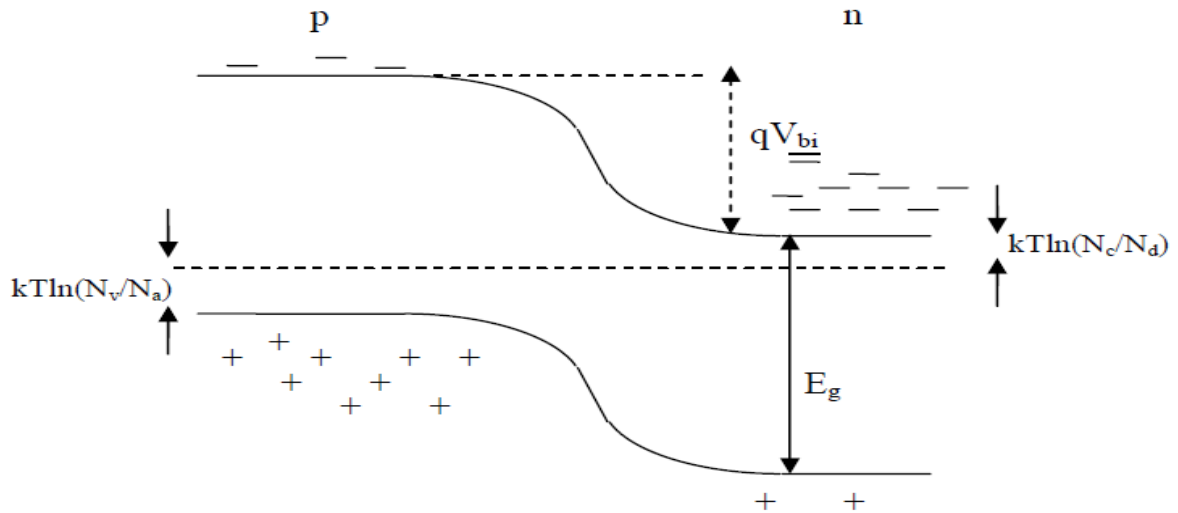
Böylece kontak bölgesin p- kenarında, boşlukların p-tipi yarıiletkenden n-tipi yarıiletkene difüzyon akışı nedeniyle elektriksel dengelenmemiş negatif yüklü akseptör iyonları bulunmaktadır. Kontak bölgesinin n-kenarında ise elektriksel dengelenmemiş pozitif yüklü donör iyonları bulunmaktadır. İyonize atomlar kristal ağına bağlıdır ve hareket etmezler. Bu

olay sonucunda p-tipi ve n-tipi yarıiletkenlerin arasında iki zıt yönlü katmandan oluşmuş bölge meydana gelir. Bu bölgeye p-n eklem (veya p-n kavşak) denir ve bölgenin genişliği p-n eklemının genişliği olarak tanımlanır. Bu durumda arada bir potansiyel farkı oluşur ve bu da elektronların daha ileri difüzlenmesini engeller ve burada bir "arınma bölgesi" oluşturur.



Şekil 2.8 p-tipi ve n-tipi yarıiletkenlerin temas yüzeyinde oluşan arınma bölgesi.

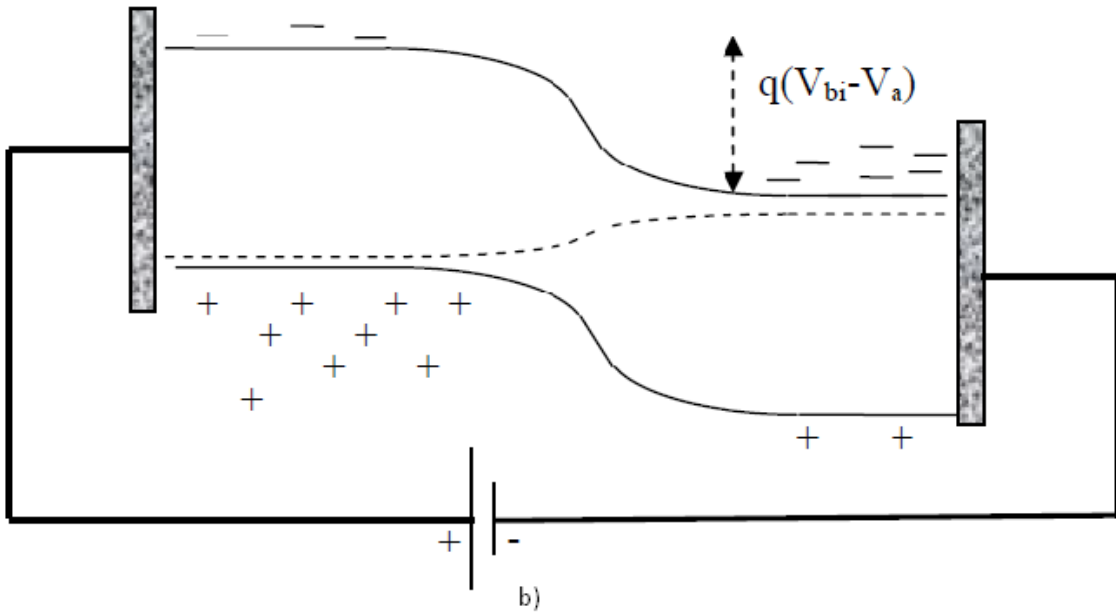
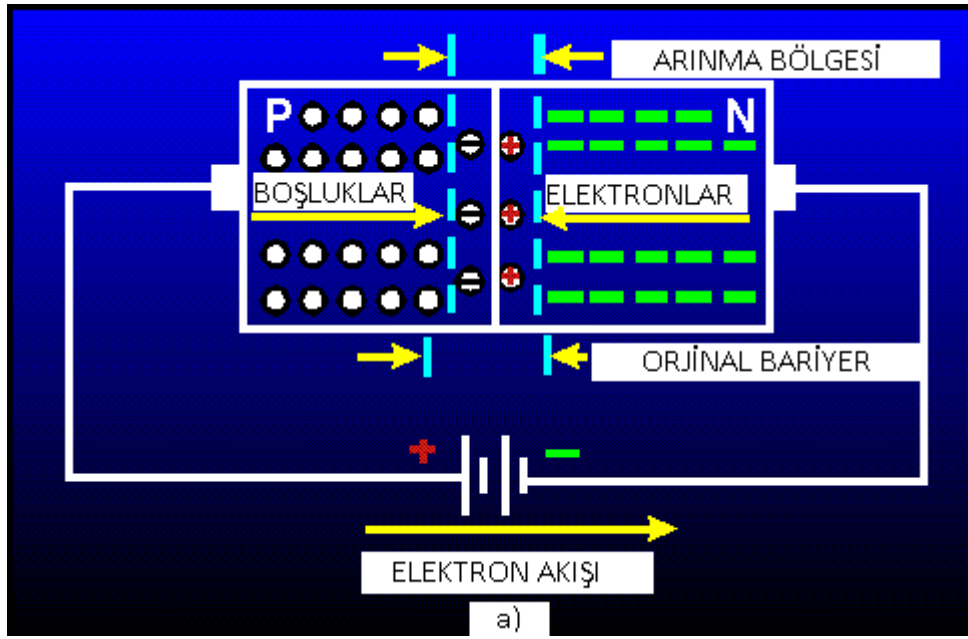
Sağdan sola gitmek isteyen elektron (n-tipi yarıiletkeninden p-tipi yarıiletkene), hareketini engelleyen potansiyel farkı yenmek zorundadır. Yani iş yapması gerekir, başka bir deyişle, potansiyel enerjisini yükseltmelidir. Bu ise band diyagramında sol taraftaki enerji bandının yukarı çekilmesiyle gösterilir [19].



Şekil 2.9 p-n eklemının enerji band yapısı [18].

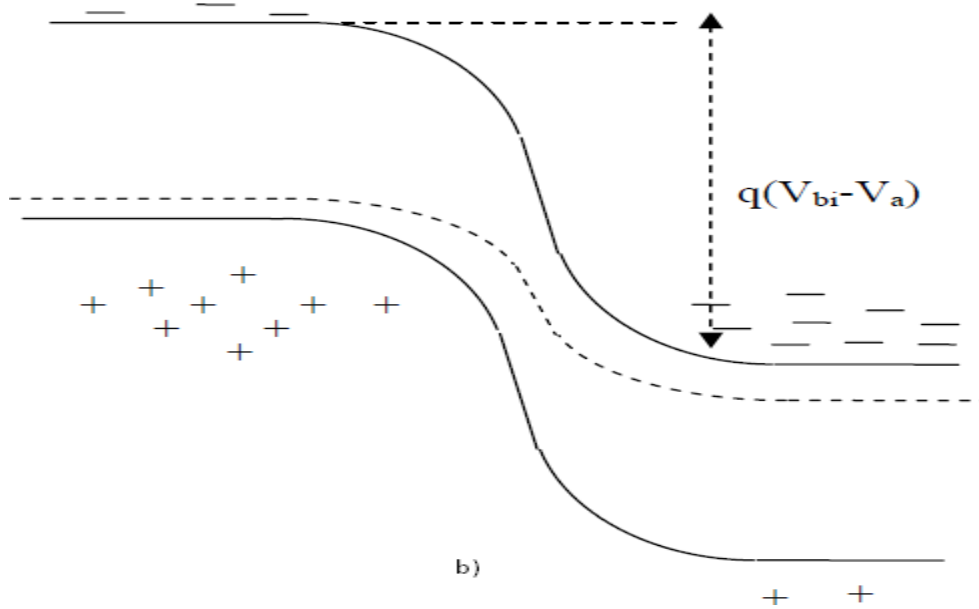
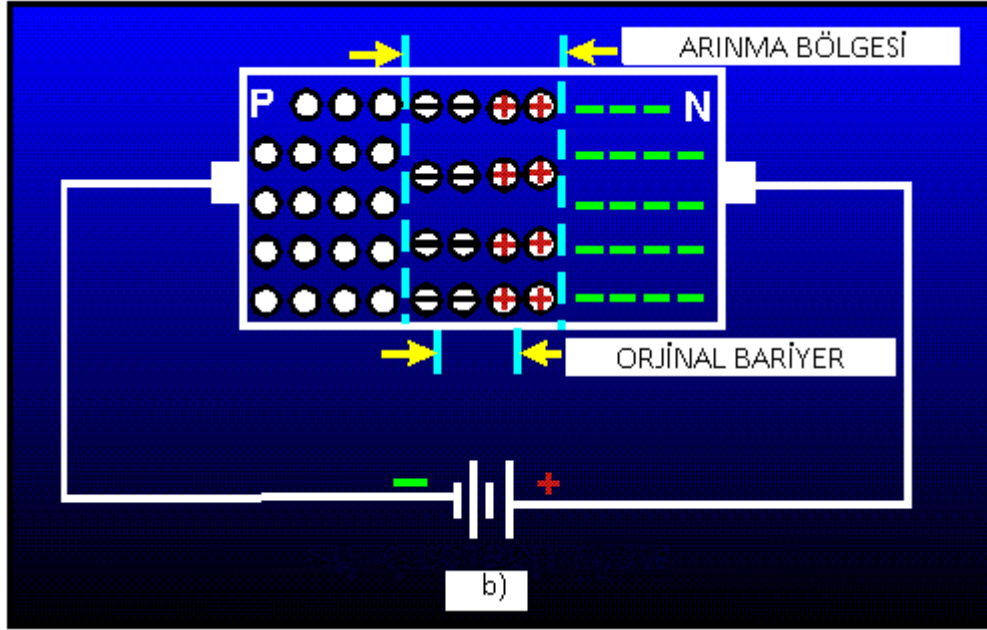
Fermi düzeyleri arasındaki fark V_{bi} (built in potential) potansiyel olarak tanımlanır. Bu potansiyel boşlukların çoğunluğunun p-bölgesinde; elektronların çoğunluğunun ise n-bölgesinde bulunmasını sağlar.

Bir p-n eklemli yarıiletkenin uçları arasına bataryanın negatif kutbu n-tipine, pozitif kutbu p-tipine gelecek şekilde düz (ileri) yönde bir gerilim uygulanırsa dış devreden geçen akımın yönü ve şiddeti uygulanan gerilimin büyüklüğüne bağlı olarak değişir. Gerilim uygulanır uygulanmaz p-tipi yarıiletkendeki boşluklar bataryanın pozitif kutbu tarafından arınma bölgesinde doğru itilir. Aynı şekilde n-tipi yarıiletkendeki elektronlar da bataryanın negatif kutbu tarafından arınma bölgesine doğru itilirler. Dolayısıyla arınma bölgesi ortadan kalkar. Bu olaya "ileri besleme" denir. Bu durumda dış devreden büyük bir akım geçer [19].



Şekil 2.10 a) p-n eklemden ileri besleme [32], b) band yapısı [18].

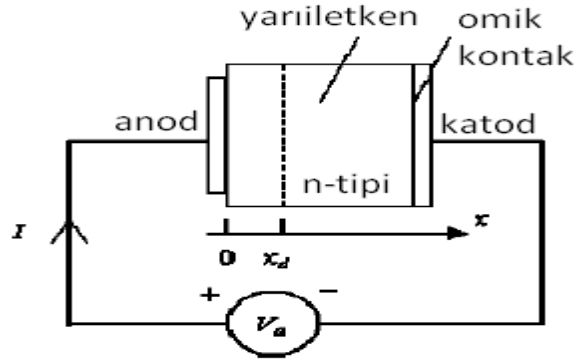
Bir p-n eklemli yarıiletkenin uçları arasına bataryanın negatif kutbu p-tipi yarıiletkene, pozitif kutbu ise n-tipi yarıiletkene bağlanırsa meydana gelen olaylar: n-tipi yarıiletken içindeki serbest elektronlar bataryanın pozitif kutbu tarafından çekilirler. p-tipi yarıiletkenin boşlukları da bataryanın pozitif kutbu tarafından çekilirler. Dolayısıyla arınma bölgesinin genişliği artar ve bunun sonucu olarak devreden çok az bir akım geçer. Bu duruma ters besleme denir [19].



Şekil 2.11 a) p-n eklemden ters besleme [32], b) band yapısı [18].

2.1.5 Metal-Yarıiletken Kontaklar

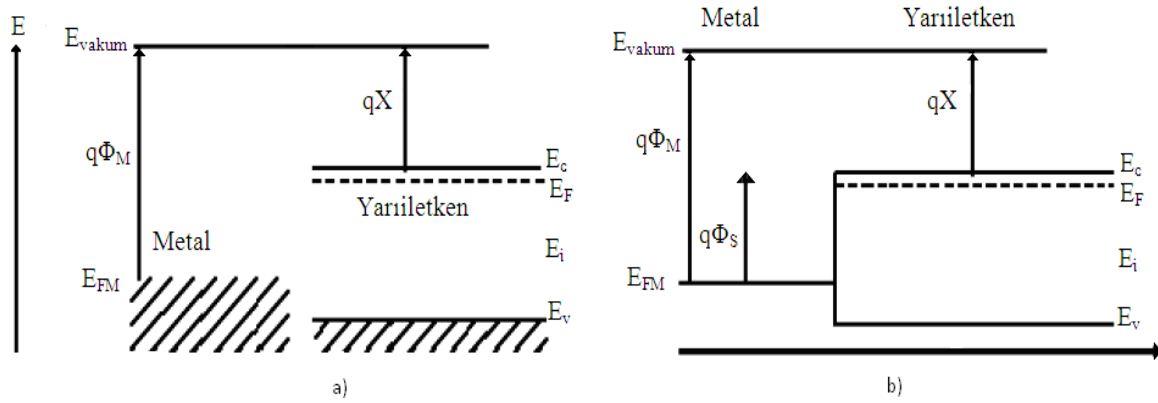
Tüm devre elemanları içinde bulunmalarından dolayı metal yarıiletken kontaklar büyük önem taşımaktadır. Elektronlar metal veya yarıiletkenin içinde iyonlar tarafından Coulomb elektriksel etkileşmesine maruz kalmaktadır. Bu nedenle kristalin içinde elektronların potansiyel enerjisi serbest elektronların enerjisinden daha küçüktür. Kristalin içinden elektronları dışarıya atmak için, elektronlara belirli bir miktarda enerji transfer olmalıdır. Elektronu katı malzemenin içinden dışarıya atmak için gereken minimum enerji, iş fonksiyonu olarak adlandırılır. Bir metalle yarıiletken kontak yapıldığında, metal-yarıiletken arayüzeyde bir bariyer oluşur. Bu bariyer kontağın kapasitans davranışından dolayı akım iletimini kontrol eder. Arayüzeyin karakteristiğine göre kontaklar, Schottky ya da omik olmak üzere ikiye ayrılırlar.



Şekil 2.12 Metal-yarıiletken yapısı.

Metal-yarıiletken yapısı yukarıdaki şekilde verilmiştir. Bu yapı bir metalle yarıiletkenin bir araya getirilmesinden meydana gelir. Metal ve yarıiletken arasında hiçbir potansiyelin olmadığı bir yapı olan omik kontak, yarıiletkenin diğer tarafında oluşturulmuştur.

Metal ile yarıiletken arasındaki bariyer enerji band diyagramında gösterilebilir, böyle bir diagramı oluşturmak için önce metalin ve yarıiletkenin band diagramları tek tek düşünülür ve aynı vakum düzeyine göre düzenlenir. Metal ve yarıiletken bir araya getirilince bunların Fermi enerji düzeyleri hemen değişmez.



Şekil 2.13 Metal ile yarıiletken arasındaki enerji band diagramı.

Bir metal ve yarıiletken kontak yapıldığında, metal-yarıiletken arayüzeyde bir bariyer oluşur. Bu bariyer kontağın kapasitans davranışından dolayı akım iletimini kontrol eder. Kontakın arayüzeyindeki bariyeri anlayabilmek için bazı parametreleri tanımlamakta fayda bulunmaktadır [19].

Eğer metal ve yarıiletken birbiriyle iletişime getirilirse, örneğin bir dış telle, yük yarıiletkenden metale akacak ve sistemde termal denge durumu gelişecektir. Her iki tarafta Fermi enerjileri eşitlenecek ve aynı düzeye gelecektir. Metalin Fermi düzeyi ile karşılaştırılırsa, yarıiletken Fermi düzeyi iki malzemenin iş fonksiyonları farkına eşit miktarda düşüktür. İş fonksiyonu, vakum düzeyi ile Fermi düzeyi arasındaki enerji farkıdır. Metal için $q\Phi_m$ olarak gösterilir ve $q(\chi+\Phi_n)$ değerine eşittir. Burada $q\chi$ elektron alınganlığıdır (affinity) ve iletim bandının tabanı (E_C) ile vakum düzeyi arasındaki farka eşittir. $q\Phi_n$ ise iletim bandının tabanı ile Fermi düzeyi (E_C-E_F) arasındaki enerji farkına eşittir. İki iş fonksiyonu arasındaki potansiyel fark $\Phi_m-(\chi+\Phi_n)$ kontak potansiyeli olarak bilinir. Metal-yarıiletken arasındaki boşluktaki δ kadar azalış elektrik akımı artışına öncülük eder ve bundan dolayı negatif yükler metal yüzeyde toplanır.

Bu yükler yarıiletkenin fakirleşme bölgesindeki pozitif yükler ile denkleştir. Boşluk (δ) mesafesi atomlar arası mesafe ile kıyaslanabilir boyuta geldiğinde boşluk elektron için geçirgen hale gelir. Bariyer yüksekliğinin limit değeri;

$$q\phi_{Bn0} = q \phi_M - \chi \quad (2.12)$$

olarak verilir.

Bariyer yüksekliği basitçe metalin iş fonksiyonu ile yarıiletkenin elektron alınganlığı arasındaki farka eşittir. Diğer taraftan ideal kontaktaki metal ile p tipi yarıiletken için bariyer yüksekliği,

$$q\phi_{Bp0} = E_g - q(\phi_M - \chi) \quad (2.13)$$

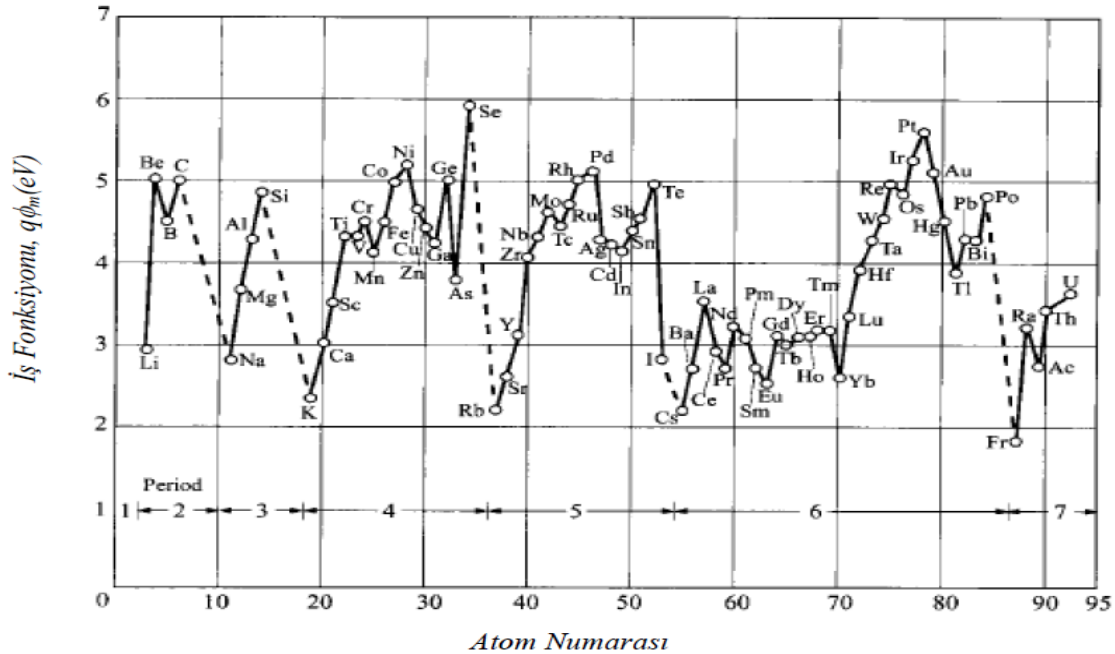
ile verilir.

n-tipi ve p-tipi altlıkların bariyer yüksekliği toplamı,

$$q(\phi_{Bp0} + \phi_{Bn0}) = E_g \quad (2.14)$$

olur.

Temiz yüzeyler için en güvenilir metal iş fonksiyonu değerleri Şekil 2.14'te verilmektedir.



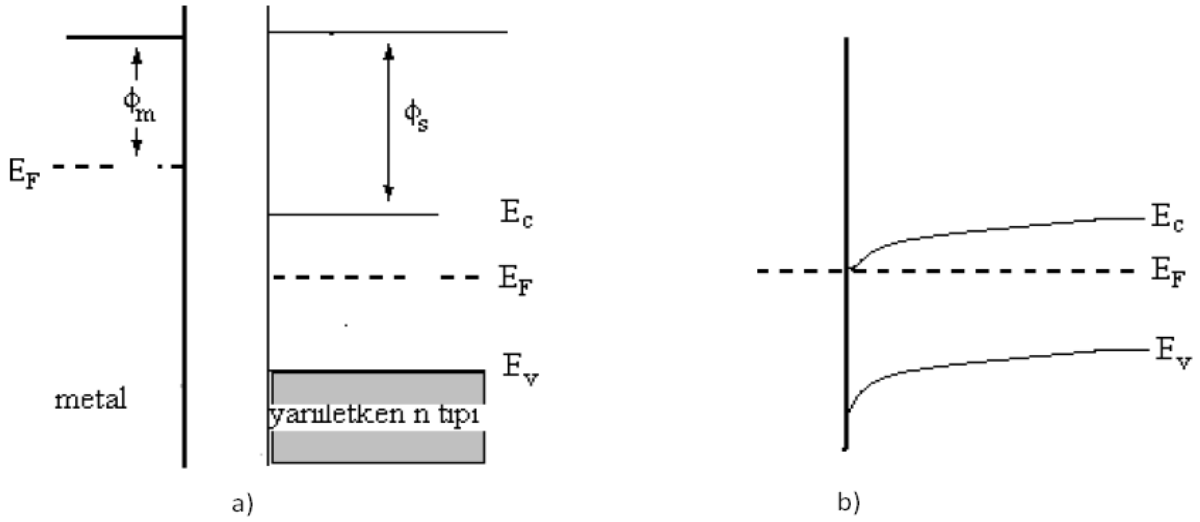
Şekil 2.14 Temiz yüzeyli metal için vakum ortamında atom numarasına bağlı metal iş fonksiyonu [20].

Deneysel bariyer yüksekliği değeri, teorik bariyer yüksekliği değerinden sapabilir. Bu sapmanın sebepleri kaçınılmaz bir arayüzey tabakası ve arayüzey durumların varlığı ile olarak adlandırılabilir [15].

2.1.5.1 Omik Kontak

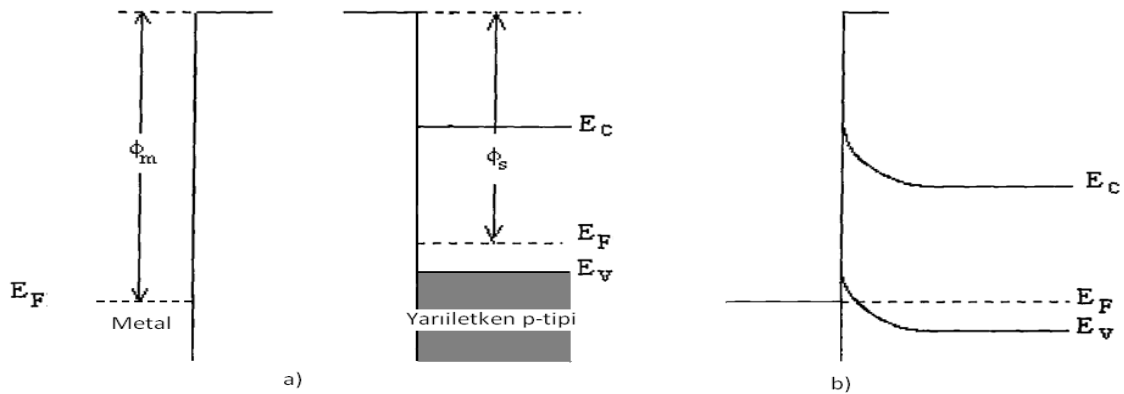
Metalin iş fonksiyonu n-tipi yarıiletkenin iş fonksiyonundan daha küçük olduğu durumda ($\Phi_m < \Phi_s$) yarıiletkenin enerji bandı, kontak bölgesinde aşağıya eğilmektedir. Bu halde

yarıiletkenin yüzey bölgesinde elektron konsantrasyonu daha büyük yani direnci daha küçük (iç bölgelerine nazaran) olur. Bu tür tabakalar omik kontakların temelini oluşturmaktadır.



Şekil 2.15 Metal n-tipiyarıiletken omik kontağı a) kontakdan önceki, b) kontakdan sonraki band diagramları.

Metal p-tipi yarıiletken kontaklarını göz önüne alırsak, metalin iş fonksiyonu yarıiletkenin iş fonksiyonundan daha büyük olduğu durumda ($\phi_m > \phi_s$), elektroların p-tipi yarıiletkenden metale geçişleri sonucunda, yarıiletkenin yüzey bölgesinde pozitif yüklerin konsantrasyonunun artması ve burada direncin azalması meydana gelmektedir. Böylece, metal/p-tipi yarıiletken yapı, doğrultucu olmayan ya da omik kontak özelliği göstermektedir [18], [21].

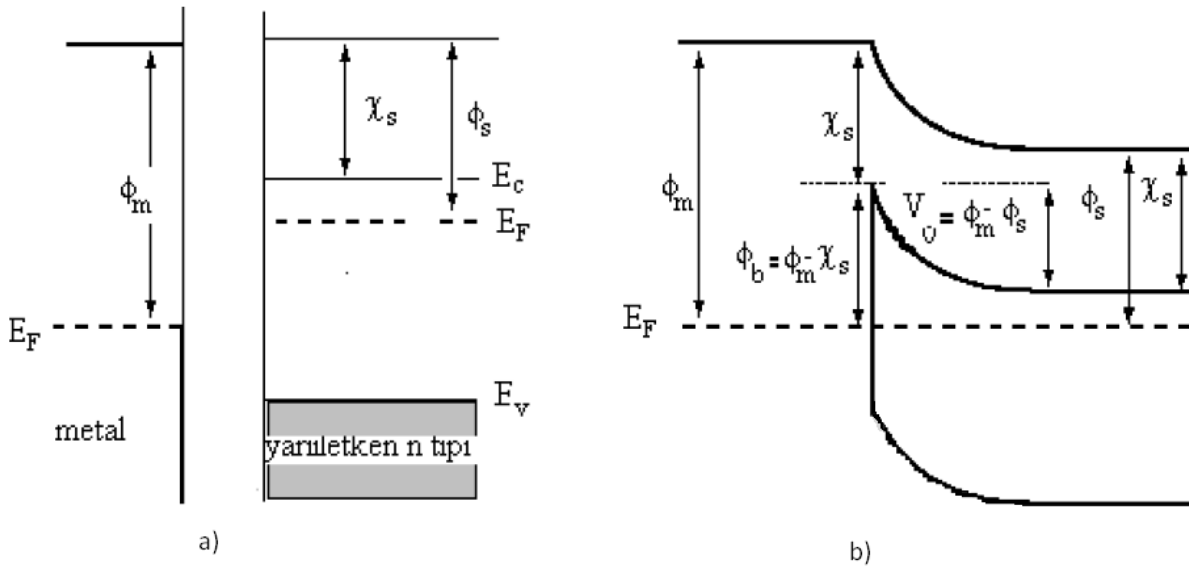


Şekil 2.16 Metal p-tipi yarıiletken omik kontağı a) kontakdan önceki, b) kontakdan sonraki band diagramları.

2.1.5.2 Schottky Kontak

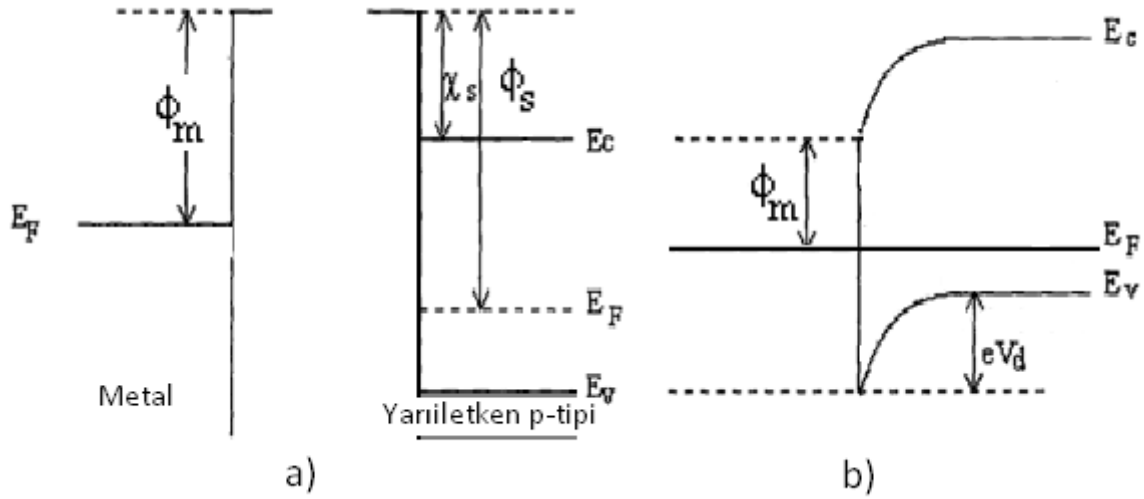
Yarıiletkenin yüzey bölgesindeki elektron konsantrasyonu, iç bölgesindeki konsantrasyonundan daha azdır. Bu nedenle yüzey bölgesinin direnci daha büyüktür. n-tipi yarıiletkenin yüzey bölgesindeki bu tabaka engel tabakası olarak adlandırılır. Bandların yeteri kadar büyük eğilimlerinde, engel tabakası doğrultucu kontakların temelini oluşturmaktadır. Metal-yarıiletken doğrultucu kontakların Schottky kontaklar olarak adlandırılır.

Metalin iş fonksiyonu p-tipi yarıiletkenin iş fonksiyonundan daha küçük olduğu durumda ($\Phi_m < \Phi_s$), elektronların metalden yarıiletkene daha kolayca geçişleri sonucunda, p-tipi yarıiletkenin kontak bölgesinde pozitif yüklü taşıyıcılarının konsantrasyonu azalmakta ve bu tabakanın direnci büyümektedir. Bu tür metal/p-tipi yarıiletken kontaklar doğrultucu özelliğini göstermektedir ve Schottky kontak olarak adlandırılır.



Şekil 2.17 Metal n-yarıiletken Schottky kontağı a) kontakdan önceki, b) kontakdan sonraki band diagramları.

Metal p-tipi yarıiletken kontaklarını göz önüne alırsak, metalin iş fonksiyonu yarıiletkenin iş fonksiyonundan daha büyük olduğu durumda ($\Phi_m > \Phi_s$), elektronların p-tipi yarıiletkenden metale geçişleri neticesinde, yarıiletkenin yüzey bölgesinde pozitif yüklerin konsantrasyonunun artması ve burada direncin azalması meydana gelmektedir. Böylece, metal/p-tipi yarıiletken yapı, doğrultucu olmayan ya da omik kontak özelliği göstermektedir [18],[19].



Şekil 2.18 Metal p-tipi yarıiletken Schottky kontağı a) kontakdan önceki, b) kontakdan sonraki band diagramları.

2.2 TiO₂'nin Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri

Periyodik cetvelin 4A grubunda yer alan titan ve 6B grubunda yer alan oksijen atomunun birleşmesiyle TiO₂ yarıiletkeni meydana gelir. TiO₂ amorf ve üç farklı kristal yapıda bulunabilir; rutil, anataz, brookite. Literatürde şimdiye kadar rutil, anataz ve amorf yapılar ayrıntılı olarak incelenmiştir [22]. Rutil; tetragonal sistemde kristalleşir. Sertlik 6-6.5; özgül ağırlık 4.2-4.4; rengi sarımsı kırmızı, siyah ve kızıl kahverdir. Elmas cilalıdır. Kimyasal bileşimi TiO₂ dir. Rutil ise yüksek sıcaklıklarda kararlı olan bir fazdır. Rutilin ergime sıcaklığı 1858°C'dir. Anataz; tetragonal sistemde kristallenir. Sertliği 5-6, özgül ağırlığı 4-4.5dur. Rengi siyahtır. Metalik ve yarı metalik cilalıdır. Anataz daha düşük sıcaklıklarda kararlı olan bir faz yapısı olup yüksek sıcaklıklarda rutil fazına dönüşmektedir. Titanyumun brokit; kristal biçimi ise ortorombiktir, kristalleri çoğunlukla levhamsıdır. Sertlik, 5.5–6; özgül ağırlık, 4.14tür, çok belirsiz renkte ve şeffaflıkta, açık kahverengi-koyu kahverengi, kırmızımsı kahverengi-siyahtır. Anataz ve rutil yapıları, her bir Ti⁴⁺ iyonunun 6 tane O²⁻ iyonu oktahedronu ile çevrelenen TiO₆ oktahedral zincirleriyle tanımlanabilirler. Bu iki faz arasındaki farklılık, oktahedronun distorsiyonunda yatmaktadır. Ortorombik distorsiyon gösteren rutil düzenli değildir. Diğer taraftan, anataz, rutile göre daha az distorsiyona uğramıştır [23]. Anatazda, Ti-Ti mesafeleri rutile göre daha fazladır. Bununla birlikte, anatazdaki Ti-O mesafeleri, rutile göre daha kısadır. Bu farklılıklar, anataz ve rutilin kütle yoğunluklarına ve band yapılarına yansımaktadır. Anatazın kütle yoğunluğu 3.894 g/cm³ iken rutilin kütle yoğunluğu

4.250g/cm³'tür. Anatazin yasak band aralığı 3.2eV iken rutilin yasak band 3.0eV'tur. Anataz formu, sahip olduğu yoğunluğu 3.894g/cm³ ve band aralığından (3.2eV) dolayı BMGP (Boyar maddeli güneş pili)'de kullanım alanı bulan bir kristal yapıdır [24]. Anataz ve rutilin başlıca fiziksel ve yapısal özelliklerinin karşılaştırılması aşağıdaki Çizelge 2.1'de verilmiştir. Anataz yapıdaki oktahedral komşuluk sayısı rutil yapının komşuluk sayısından azdır. Anataz yapıda her bir oktahedron 4 kenarda 4 köşede olmak üzere 8 komşuluğa sahip iken, rutil yapı 2 kenarda ve 8 köşede olmak üzere toplam 10 komşuluğa sahiptir.

Çizelge 2.1 Rutil ve anataz fazın fiziksel ve yapısal özelliklerinin karşılaştırılması [33].

	rutil	anataz
Kristal Yapısı	Tetragonal	Tetragonal
a latis sabiti(Å)	4.59	3.78
c latis sabiti(Å)	2.95	9.49
Molekul/birim hücre	2	4
Hacim/molekul	31.2160	34.061
Yoğunluk (g/cm³)	4.13	3.79
Ti-O bağ uzunluğu(Å)	1.949(4 tane) 1.980(2 tane)	1.937(4 tane) 1.965(2 tane)
O-Ti-O bağ açısı(°)	81.2-90.0	77.7-92.6
Özgül ağırlık	4.2	3.9
Kırılma indisi	2.71	2.52
Sertlik	6.0-7.0	5.5-6.0
Permittivity	114	31
Birim hücre başına atom	6	12
Ergime sıcaklığı(°C)	1858	<<1858

yakındır, fakat anatazin iletkenlik bandı enerjisi, enerji diyagramında daha yüksektedir ve bu da anatazin daha yüksek redükleme gücüne sahip olduğunu göstermektedir.

2.3 TiO₂ İnce Filmlerin Kaplanması

TiO₂ birçok fiziksel ve kimyasal kaplama yöntemiyle kaplanabilir. Elektron bombardımanı ile buharlaştırma, termal buharlaştırma, DC sıçratma, RF sıçratma, manyetik alanda sıçratma, püskürtme, kimyasal buhar biriktirme ve sol-jel yöntemleri örnek olarak verilebilir; fakat bunlar arasında sol-jel yöntemi kolay bir prose olması, ekonomik olması ve geniş yüzeylere kaplanabilmesi açısından en kullanışlı olan yöntemdir.

2.3.1 Fiziksel Kaplama Yöntemleri (PVD)

2.3.1.1 Fiziksel Buhar Biriktirme (Fiziksel Buharlaştırma)

Fiziksel buhar biriktirme tekniği malzemenin buharlaştırılarak altlık üzerinde biriktirilmesine dayanan bir sistemdir. Buharlaştırılacak malzeme katı formdadır ve buharlaştırılmadan önce ısıtılmamış ya da sıçratmaya uğramamıştır. Fiziksel buhar biriktirme yöntemi vakumlu ve reaktif olarak iki başlık altında toplanabilir [25].

a) Elektron Bombardımanı

Bir elektron kaynağı aracılığı ile sağlanan elektronların, buhar fazın elde edildiği malzeme üzerine yönlendirilmesi neticesinde ısıtma işlemi gerçekleştirilir. Elektronların odaklanması kolaylıkla yapılabildiğinden, yüksek güç yoğunlukları elde edilebilir ve yüksek ergime sıcaklığına sahip malzemeler kolaylıkla buharlaştırılarak altlık üzerinde biriktirilerek ince film oluşturulabilir.

b) Termal Buharlaştırma

Dirençle buharlaştırma sisteminde, buhar fazının elde edileceği kaplama malzemesi, yüksek sıcaklıklara dayanıklı pota içine yerleştirilir. Sistemde ısıtma, pota etrafına sarılmış dirençli tellerle sağlanır. Bu yöntem düşük sıcaklıklarına sahip malzemelerin buharlaştırılmasında kullanılır.

2.3.1.2 Sputtering (Sıçratma)

Katı bir yüzey, hızlandırılmış iyonlar gibi enerjetik parçacıklarla bombardıman edilirse, yüzeyden atomların saçılması sağlanır ve enerjetik atomlar yüzeye saplanır. Bu olay, geri saçırma olarak adlandırılır [26].

a) Manyetik Alanda Sıçratma

Manyetik alanda püskürtme sisteminde, filmlerin elde edilmesi üç aşamada gerçekleşir: iyonlaşma, elektriksel boşalma, iyonik sıçratma. İyonlaşma sürecinde nötral atomlar ve moleküller pozitif yüklü iyonlara dönüşürler. Bunun için katot ve anot arasında elektronlar birbirine dik olan elektrik ve manyetik alanda hızlanarak, gaz halindeki nötral parçacıklarla çarpışır ve onları yüklü iyonla çevirirler. Elektriksel boşalma sürecinde, gaz halindeki atomların ve moleküllerin iyonlaşması artar ve gaz ortamı plazma ortamına dönüşür. Plazmada elektronların ve iyonların konsantrasyonu birbirine eşittir. Böylece boşaltma neticesinde büyük miktarda iyon oluşur. İyonik püskürtme sürecinde, malzeme yüzeyindeki atom, hızlanmış iyonla çarpışarak, gereken enerji ve gereken yönde momentum kazanırsa, bu atom yüzeyi terk eder. Atomların yüzeyden koparılması ya da malzeme yüzeyindeki atomların elektromanyetik alanla hızlanmış iyonları püskürtülmesi, manyetik alanda püskürtme yöntemiyle filmlerin hazırlanmasının temelini oluşturur [27].

2.3.1.3 Sprey (Kimyasal Püskürtme)

Kimyasal püskürtme, çözelti püskürtme ya da sıcak püskürtme yöntemi olarak adlandırılmaktadır. Sprey yöntemi, elde edilecek filmler için hazırlanan sulu çözeltilerin karıştırılarak sıcak taban üzerine hava ya da azot gazı yardımı ile atomize edilerek püskürtülmesidir. Bu yöntemle elde edilen filmler polikristal yapıda oluşmaktadır. Basit ve ekonomik bir sistem olması nedeniyle çok kullanılmaktadır [26].

2.3.2 Kimyasal Kaplama Yöntemleri (CVD)

2.3.2.1 Kimyasal Buhar Biriktirme

Vakum içerisinde kaplanacak malzemenin buharlaştırılarak taşıyıcı üzerinde yoğunlaşması esasına dayanan bir yöntemdir. Fiziksel kaplama yöntemlerinden biri olan vakumda

buharlaştırmaya benzer fakat vakumda buharlaştırma yönteminden farklı olarak çözeltiden buhar elde edilmesinde dışarıdan ısı verilmez. Buhar kimyasal tepkimeler sonucunda elde edilir [25].

2.3.2.2 Anodizasyon

Özellikle madeni kaplamalarda çözeltilerin iyon iletkenliğini kullanarak yapılan bu kaplamada, kaplamayı oluşturacak malzeme çözelti içerisinde çözünmüş olarak bulunur ve kaplanacak malzeme, yani taşıyıcı bu sistemde anodu oluşturur [13]. Devreye bir akım uygulandığında çözelti içinde iyon durumunda bulunan malzeme anoda ulaşarak kaplamayı gerçekleştirir [21].

2.3.2.3 Sol-Jel Yöntemi

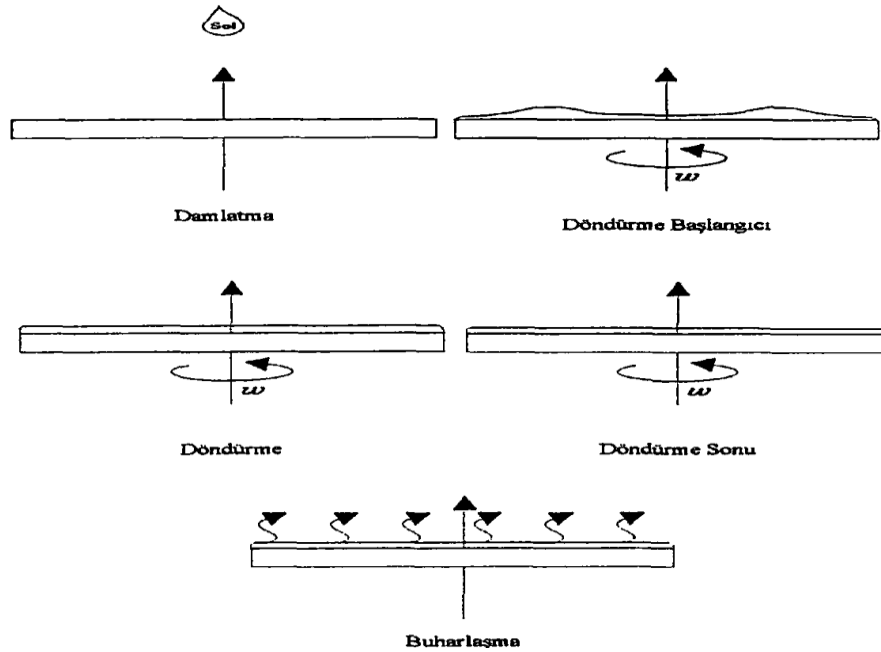
Sol-jel yöntemi, başlangıç malzemesi olarak bir solüsyon içerdiği ve bu solüsyon kullanarak jel gibi bir yapı elde edildiği için “sol-jel” yöntemi olarak adlandırılmıştır. Bilindiği gibi katı maddelerin sıvı içerisindeki süspansiyonuna “sol” denir. Solüsyonda, moleküller arası kısa menzilli kuvvetlerin yani Van der Waals ve elektriksel itme kuvvetlerinin etkisi yerçekimi kuvvetine oranla daha fazla olduğu için yerçekimi kuvveti ihmal edilebilir. Bu nedenle “sol”ü oluşturan malzemeler yerçekiminden etkilenmeyerek dibe çökmez [28].

a) Döndürme Yöntemi

Laboratuvarımızda, döndürerek kaplama sistemi mevcut olduğundan bu tez çalışmasında döndürerek kaplama sisteminden yararlanılmıştır.

Döndürerek kaplama yönteminde yatay olarak döndürülen altlık üzerine “sol” damlatılması ve “sol”ün uygulanan merkezkaç kuvveti etkisiyle altlık üzerine kaplanması esastır. Yöntem beş kısımdan oluşmaktadır. “Sol”, durmakta olan altlık üzerine damlatılarak yüzeye dağılır. Sistemin dönmeye başlamasıyla “sol”, merkezkaç kuvvetinin etkisiyle dairesel olarak altlık üzerine yayılır. Altlık istenilen dönme hızına en kısa zamanda ulaşmalıdır. Aksi halde dönme hızı sabit olmayacak bu nedenle oluşan filmin kalınlığı düzgün olmayacaktır. Eğer damlatılan “sol” miktarı fazla ise dönme esnasında fazla olan sol merkezkaç kuvveti etkisiyle altlıktan dışarı savrularak yüzeyi terk eder. Dönme sonunda, filmin kalınlığı altlık üzerinde her yerde

aynı kalınlıkta olur. Bu aşamadan sonra filmi oluşturan “sol”ün buharlaşma evresi için altlık kurutulur.



Şekil 2.20 Döndürerek film kaplama yönteminin aşamaları.

Dönme esasında fazla “sol”ün de uzaklaşmasıyla filmin kalınlığı azalır. Film kalınlığı azaldıkça yüzeyde bulunan sıvının taşınma oranı yavaşlar. Bunun nedeni, film kalınlığı azaldıkça akışkanlığa karşı direncin büyümesidir. Diğer yandan, uçucu olmayan maddelerin konsantrasyonunun büyümesi akışkanlığa karşı direncin artmasına neden olur.

t zaman sonra filmin kalınlığı $h(t)$:

$$h(t) = \frac{h_0}{\left(1 + \frac{4\rho\omega^2 h_0^2 t^2}{3\eta}\right)^{1/2}} \quad (2.14)$$

ifadesi ile tanımlanır. Bu ifadede;

h_0 : başlangıç kalınlığı,

ρ : “sol”ün yoğunluğu,

ω : açısal frekans

η : “sol”ün viskozitesidir.

Döndürerek kaplama yönteminde, film kalınlığı h ile altlığın döndürme hızı ω ters oranlıdır. Altlık ne kadar hızlı döndürülürse film o kadar ince olur. Dönme hızı ne kadar büyük olursa, altlık üzerine damlatılan “sol”e etkiyen merkezkaç kuvveti o kadar büyük olur ve “sol” damlacıkları bu kuvvetin etkisiyle savrularak altlığı terk eder. Altlık üzerinde kalabilen “sol” damlacıklarıyla kaplama meydana geleceği için de film kalınlığı daha ince olur.

Döndürme yönteminin avantajları:

1. Geniş altlıklar için bile, çok az kaplama çözeltisi kullanılır. Artan çözelti geri kazanılamaz.
2. Proses çok hızlıdır.
3. Proses, çok katlı uygulamalar için uygundur. Altlık, uygulamalar arasında, kaplama ekipmanı içerisinde bırakılabilir.
4. Her türlü ticari ekipman mevcuttur.

Döndürme yönteminin dezavantajları:

1. Gerçekte, sadece, yuvarlak altlıklar için uygundur.
2. Temiz tutmak zordur.
3. Geniş altlıkların ($>8''$) homojen olarak kaplanması zordur.
4. Eriyiğin hızlı buharlaşması durumunda homojen kaplamaların elde edilememesi, bu problemi çözmek için, yüksek kaynama noktalı eriyiklerin kullanılması durumunda ise istenilen film kalınlığının elde edilmesinin zorlaşmasıdır.

b) Daldırma Yöntemi

Daldırma yöntemi, kontrollü sıcaklık ve atmosferik koşullar altında, kaplanacak örneğin sıvıya daldırılması ve belirli bir çekme hızıyla çekilmesi ile uygulanan bir yöntemdir.

Kaplama kalınlığı, temel olarak çekme hızı, katı içeriği ve sıvının viskozitesiyle tanımlanır. Çözeltinin viskozitesini arttırarak ve çekme hızını arttırarak altlıkla çekilen çözelti miktarının artacağı kolayca anlaşılabilir.

Diğer kaplama yöntemlerine göre, sol-jel daldırma yönteminin avantajları aşağıdaki gibi özetlenebilir:

1. Her türlü şekil ve boyutta örnekler kaplanabilir,

2. Kaplama düzeneği basit olduğu için nispeten ucuz maliyetle kurulabilir,
3. Kirliliği minimumda tutma kolaydır,
4. Eğer gerekli ise, kontrollü atmosferde kolayca çalışabilme olanağı vardır.

Sol-jel daldırma yönteminin dezavantajları ise:

1. Geniş altlıkların kaplanabilmesi için çok fazla çözeltiye ihtiyaç duyulması,
2. Köşelerin kirlenmesinden dolayı, çok katlı sistemler için iyi bir yöntem olmayışı,
3. Altlığın her iki yüzeyinin birden kaplanmasının istenmediği durumlarda karşılaşılan sorunlardır [29].

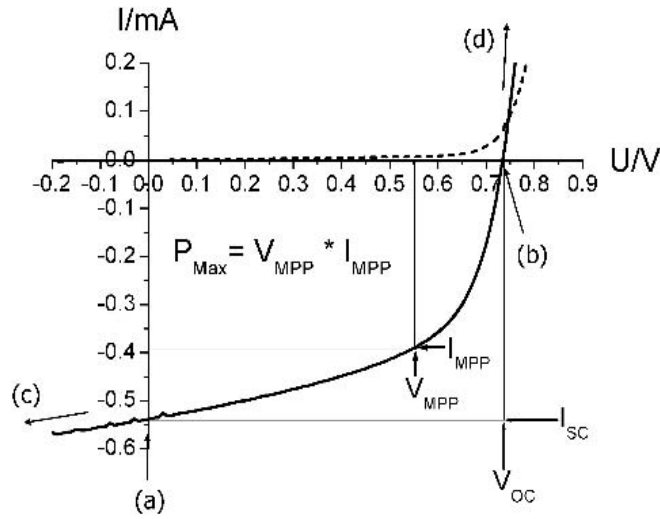
2.4 Güneş Pilleri

Güneş pilleri yarıiletken malzemeden yapılmış gözelerdir. Meteorolojik parametreler, coğrafya ve topografya gibi faktörler herhangi bir bölgede birim alana gelen güneş enerjisinin tutarını ve spektrumunu etkileyen değişkenlerdir. Bundan dolayı güneş pillerinin verimliliğini güneş enerjisinden üretilen elektriğin miktarı belirler.

Madde içerisinde elektriksel yük taşıyıcılarının hareketleri göz önüne alınarak malzemeler, süper iletken, iletken, yarıiletken ve yalıtkan olarak sınıflandırılabilir. Atomlarda, çekirdekten uzaklaştıkça elektronların çekirdekten olan bağları zayıflar. Maddenin yapısını belirleyen değerlik elektronları, çekirdekten en uzakta bulunan elektronlardır. Değerlik elektronları, iyi bir iletken olan metallerde, komşu atomlar arasında kolayca hareket ederler. Bulundukları enerji düzeyinden daha yüksek enerji düzeylerine çıkmadan metal içerisinde rahatça dolaşan bu elektronlara “serbest elektronlar” adı verilir. Metal malzemedeki serbest elektronlar, elektrik yükünün iletilmesinde iyi birer taşıyıcı olmalarına karşın, fotovoltaiik dönüşüm için uygun birer araç değildirler. Bunun temel nedeni, basit terimlerle, serbest elektronun, gelen ışığın frekansına kolayca cevap vererek ışığı geri yansıtması ve metallerde elektronları artı (+) yüklerden ayrı tutabileceğimiz bir enerji aralığının bulunmamasıdır.

Yarıiletkenlerde ve yalıtkanlarda değerlik elektronlarının bulunduğu enerji düzeyi ile bu elektronların bulunabileceği bir sonraki enerji düzeyi arasında bulunan enerji düzeyleri, elektronların bulunmasının yasak olduğu enerjilerdir. Değerlik elektronlarının bulunduğu enerji bandında “değerlik bandı” ve yasak enerji aralığından sonra elektronların

bulunabileceği ilk enerji düzeylerinden başlayan enerji bandına da “iletkenlik bandı” adı verilir. Yasak enerji aralığının büyüklüğü, maddenin yarıiletken ya da yalıtkan olarak sınıflandırılmasının ölçüsüdür. Güneş ışınımında enerji taşıma birimleri olarak tanımladığımız fotonların enerjisi, yasak enerji aralığına eşit ya da ondan büyük ise, değerlik bandındaki bir elektrona enerjisini aktararak onu iletkenlik bandına çıkarır.



Şekil 2.21 Güneş pili verim eğrisi [31].

Güneş pilinin verimi, maksimum çıkış gücünün (P_M) pil üzerine gelen ışık şiddetine (P_s) oranıdır.

$$\eta = \frac{P_m}{P_s} \quad (2.15)$$

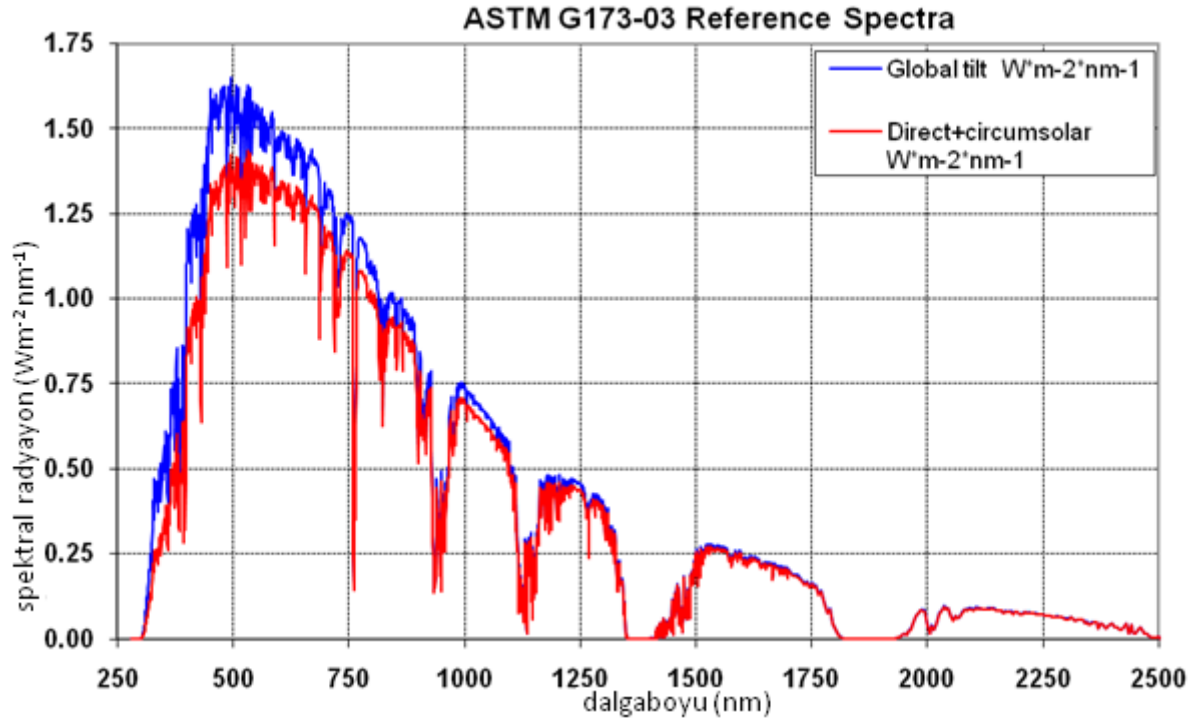
fill faktörü yani doldurma çarpanı ise,

$$ff = \frac{I_M V_M}{I_{SC} V_{OC}} = \frac{P_M}{I_{SC} V_{OC}} \quad (2.16)$$

ile verilir. Bir güneş pilinin veriminin fill faktör cinsinden ifadesi

$$\eta = \frac{P_M}{P_s} = \frac{I_{SC} V_{OC}}{P_s} \quad (2.17)$$

ile verilir [30].



Şekil 2.22 Güneş Spektrumu.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneyisel çalışmalarda, saf ve bazı geçiş metalleri ile katkılanmış TiO_2 esaslı çözeltiler hazırlanmış ve bu çözeltiler cam ve p-tipi silisyum altlıklar üzerine döndürme (“spin coating”) yöntemi kullanılarak tek ve çok katlı TiO_2 ince filmler üretilmiştir. Kaplanan filmler kurulduktan sonra karakterize edilmiştir.

3.1 Örnek Hazırlama

Öncelikle cam ve silisyum kristali 1.5x1.5 cm boyutlarında kesilerek temizlendi.

Cam temizleme işlemi:

- 1) Deterjanlı suyla ultrasonik banyoda 30dk temizlendi,
- 2) Distile suyla durulandı,
- 3) Distile suyla ultrasonik banyoda 30dk temizlendi,
- 4) Asetonla ultrasonik banyoda 5dk temizlendi,
- 5) Distile suyla durulandı,
- 6) Isopropanolle ultrasonik banyoda 5dk temizlendi,
- 7) Distile suyla durulandı,
- 8) Azot ile kurutuldu.

Silisyum temizleme işlemi:

Kesilen silisyumlar HF asidiyle ile temizlenerek yüzeylerindeki SiO₂ oksit tabakası kaldırıldı.

Daha sonra saman kağıdı ile iyice kurulandı.

3.2 Çözelti Hazırlama

TiO₂ çözeltisi hazırlanırken, TiO₂ kaynağı olarak “titanium isopropoxide” [Ti(OC₃H₇)₄], çözücü olarak isopropanol (C₃H₇OH), katalizör olarak ise hidroklorik asit (HCl) kullanılmıştır. Katkı maddesi olarak kobalt katkılanmak için kobalt tuzu, Çinko katkılanmak için Zn, nikel katkılanmak için Ni, mangan katkılanmak için ise Mn tuzları kullanılmıştır.

Öncelikle 42.5ml “isopropanol” içerisine 3ml “titanium isopropoxide” eklenerek manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Bu karışımın içine 0.1ml HCl asidi damla damla damlatıldı. Çözelti hazırlandıktan sonra kobalt tuzu, mililitre başına miligram (100mg/ml, 50mg/ml, 30mg/ml, 10mg/ml, 7mg/ml, 5mg/ml, 3mg/ml, 1mg/ml) olacak şekilde ve kobalt katkısının optimum olduğu oran (10mg/ml) baz alınarak, geçiş metallerinin tuzları (Mn, Ni, Zn, Co) doğrudan çözeltinin içine ilave edildi. Çözeltiler oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda 24 saat karıştırıldı.

3.3 Kaplama ve Kuruma İşlemi

Örnekler, Specialty Coating System (SCS) markalı G3P-8 model Spin Coater ile dönme hızı 2500devir/dak olarak kaplanmış ve etüv fırında 120°C’de 60dk kurutulmuştur.

3.4 TiO₂ Filmlerin Morfolojik ve Yapısal Özellikleri

3.4.1 İnce Film X-Işınları Difraktometresi ile Faz Analizi

X-Işını Difraksiyon spektroskopisi isminden anlaşılacağı üzere X-ışını denilen ultraviyole ışıdan daha kuvvetli fakat Gamma ışınından daha zayıf enerjili ışın kullanılarak yapılan analizi temel alır.

X-ışını difraksiyon cihazının çalışma prensibi olarak, örnek üzerine X-ışını göndererek kırılma ve dağılma verileri toplaması söylenebilir. Kristal yapısına göre ışını farklı açılarda ve şiddette kıran XRD ile örnekler çok hassas biçimde analiz edilebilmektedir.

“Spin coating” yöntemiyle kaplanan TiO₂ ince filmlerin XRD analizleri, “ Philips Pan Analytical X Pert Pro” ve “RigakuD/Max-III C” difraktometreleri ile ölçüldü. Bu analizde $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ dalga boyunda Cu-K α ışını kullanıldı. Bu yapısal ölçümlerde, düzlemler arası mesafe, (Denklem 3.1) formülü ile bulundu. Bu denklemde, θ : yarıiletken örgü üzerine düşen X-ışını ile yarıiletkenin yüzeyi arasındaki açı, λ : yüzey üzerine düşen X-ışının dalgaboyu, d : ise örgü düzlemleri arasındaki mesafe olup difraktometre tarafından $\pm 0,003 \text{ \AA}$ ’luk hata payı ile yapıldı.

Düzlemlere ait (h,k,l) miller indisleri belirlendikten sonra yapıya ait örgü parametresi a ve c ’nın belirlenmesinde,

Tetragonal yapı için,

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.1)$$

bağıntısı kullanıldı. Bu çalışmada örgü parametresi $\pm 0.003 \text{ \AA}$ hata ile belirlendi.

Polikristal yapıdaki malzemelerdeki tanecik büyüklüğü Debye-Scherrer bağıntısı (3.2) ile belirlendi.

$$D = \frac{0.9\lambda}{d \cos \theta} \quad (3.2)$$

Burada λ ; X-ışının dalga boyu, d ; ilgilenilen yapıya ait XRD pikin yarı yüksekliğinin tam açısal genişliğinin (FWHM) radyan cinsinden ifadesidir. θ , ilgilenilen pikin Bragg yansıma açısıdır ve D ; taneciklerin ortalama çapını vermektedir.

3.4.2 Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) Analizi

TiO₂ ince filmlerin taramalı elektron mikroskobu “SEM¹ (Scanning Electron Microscopy) JSM–5410LV Scanning Microscope” cihazı kullanılarak düşük vakumda yüzeyden SEM analizleri yapıldı.

¹ Y.T.Ü Fen-Ed. Fak. Kimya-Metalürji Fakültesi

3.5 Optik Özelliklerin Ölçülmesi

TiO₂ ince filmlerin 250-1100nm aralığında görünür bölge spektrumları incelendi. Bu ölçümler “UV/VIS Lambda 2S” Perkin Elmer Spektrometresi ile yapıldı.

Oda şartlarında, farklı kalkanlık ve katkılama süreçlerinden sonra alınan TiO₂ ince filmlerin geçirgenlik spektrumlarından yasak band aralığı değerleri ve kalınlıkları belirlendi.

3.5.1 Film Kalınlığının Belirlenmesi

Genel olarak, filmin iki paralel yüzeyi arasında çok sayıda yansımalar gerçekleştiği takdirde, filmin optik geçirgenliği (T) şu şekilde verilir:

$$T = \frac{I}{I_0} = \frac{1 - R^2 e^{-\alpha d}}{1 - R^2 e^{-2\alpha d}} \quad (3.3)$$

I : filminden çıkan ışığın şiddeti,

I_0 : film yüzeyine düşen ışığın şiddeti,

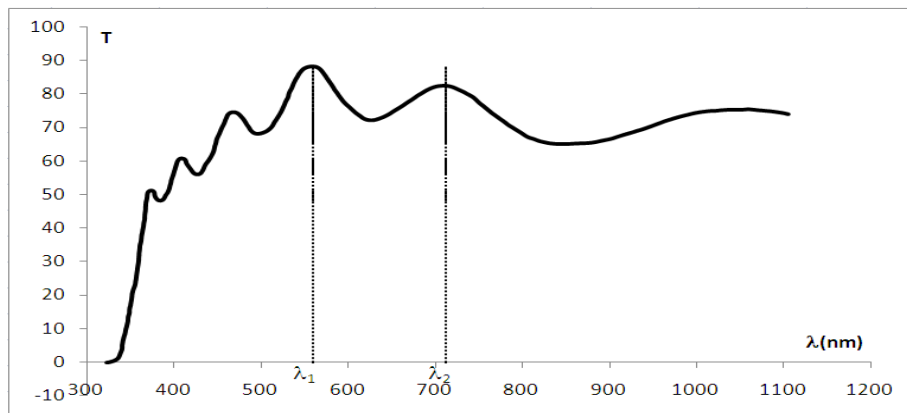
α : soğurma katsayısı,

d : filmin kalınlığı,

Burada filmin yansıtma katsayısını (R), kırılma indisine (n) bağlı ifadesi;

$$R = \frac{n - 1}{n + 1}^2 \quad (3.4)$$

ile verilir.



Şekil 3.1 Dalgaboyuna bağlı geçirgenlik grafiği.

λ_1 ve λ_2 filmin optik geçirgenlik spektrumundaki iki komşu maksimum veya iki komşu minimum noktaları olmak üzere filmin kalınlığı aşağıdaki ifade ile belirlenebilir. Bu işlem birkaç ardışık tepe noktası için tekrarlanıp hesaplanan kalınlıkların ortaması alınarak kalınlık hesabı yapıldı.

$$\frac{1}{2nd} = \frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2} \quad (3.5)$$

3.5.2 Yasak Band Aralığının Belirlenmesi

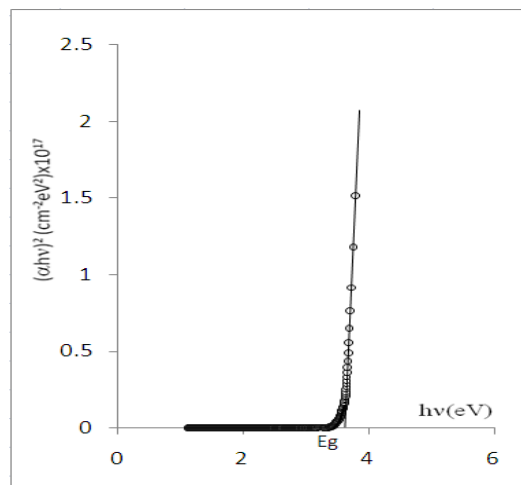
TiO₂ ince filminin anataz formu doğrudan geçişli bir yarıiletkenidir. Yukardaki T grafiğinde $\alpha d \gg 1$ ifadesini yazarsak denklem şu hale dönüşür.

$$T = \frac{I}{I_0} = 1 - R^2 e^{-\alpha d} \quad (3.6)$$

Bu ifadeden soğurma katsayısı olan α 'yı çekersek;

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{T}{100(1-R)^2}\right) \quad (3.7)$$

şeklinde olur. Doğrudan geçişli bir yarıiletkenin soğurma katsayısı denklemini 2.2 denkleminde yerine yazarak, $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisine ($h\nu$) bağlı değişimi çizilir. Eğrinin lineer kısmından çizilen teğetin enerji eksenini kestiği noktanın enerjisi filmin yasak band genişliğini verir.



Şekil 3.2 $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisiyle değişimi.

3.6 Elektriksel Özelliklerinin Belirlenmesi

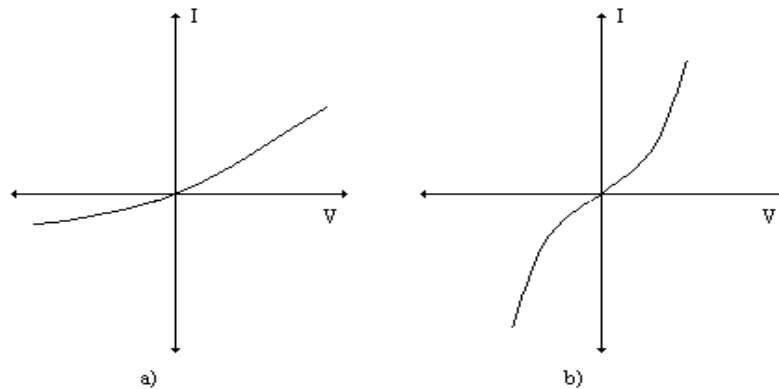
TiO₂'in elektriksel ölçümlerini incelerken; filmin iletkenlik tipi ve akım gerilim karakteristiği ölçüldü.

3.6.1 Omik Kontak Hazırlama

Yarıiletken aygıtların, elektriksel karakteristiklerinin ölçümünde omik kontakların önemi büyüktür ve uygun malzemeler kullanılarak farklı yöntemlerle malzemeye omik kontaklar hazırlanır. İyi bir omik kontakta olması gereken özelliklerin başında iki omik kontak arasında alınan akım-gerilim karakteristiğinin doğrultucu özellik göstermemesi gerekmektedir, yani kontak direnci akım yönüne bağlı olmamalıdır. Diğer önemli özellikleri ise aşağıda sıralanmıştır.

- Kontak direnci akım şiddetine bağlı olmamalıdır.
- Kontak direnci yarıiletkenin direncinden çok küçük (en az bir mertebe) olmalıdır.
- Kontakta akım geçerken gürültü olmamalıdır.
- Kontak malzemesi yarıiletkenle mekanik olarak iyi birleşmelidir.

Ayrıca kontak için metal seçilirken; n-tipi yarıiletkende kullanılan metalin çıkış işi, yarıiletkenin termodinamik çıkış işinden daha küçük olmalı ve metal, bu yarıiletkende donör özelliği göstermelidir. p-tipi yarıiletken için, metalin çıkış işi yarıiletkeninkinden daha büyük olmalı ve metal akseptör özelliği göstermelidir.



Şekil 3.3 Yaklaşık omik kontakların akım-gerilim karakteristikleri, a) Küçük doğrultmaya sahip omik kontak, b) direnci gerilime bağlı olan omik kontak [16].

Kontaklar yapıldıktan sonra yarıiletkenin elektrik özellikleri incelenebilir. Metal-yarıiletken kontağın akım-gerilim karakteristiği (Şekil 3.3) kontağın omikliğinin göstergesidir.

Eşitlik 3.8’de verildiği gibi kontağa düşen gerilimin kontakta geçen akıma oranı omik kontağın direncini verir.

$$R = \frac{V}{I} \quad (3.8)$$

Kontağın direnci ne kadar az ise kontak o kadar iyi omik kontaklıdır. Omik kontağın direnci onun alanına bağlıdır, bu nedenle farklı alanlı omik kontakların dirençlerini karşılaştırmada bu kontakların öz dirençleri kullanılmalıdır. Bu da kontağa düşen gerilimin kontakta geçen akım yoğunluğuna oranı ile verilir (denklem 3.9) ve birimi (ohm.cm²)’ dir.

$$\rho = \frac{V}{J} \quad (3.9)$$

Deneyisel çalışmalarda tam lineer akım-gerilim karakteristikli metal-yarıiletken kontak yapmak zordur. Kontakta akım-gerilim karakteristiği lineer olmadığı takdirde kontakta doğrultma derecesi akımın doğru ve ters yönlerdeki değerlerinin orantısı ile belirlenmektedir ve bu akımların oranı kontakta doğrultma katsayısı olarak tanımlanır. İdeal omik kontakta doğrultma katsayısı birdir [15].

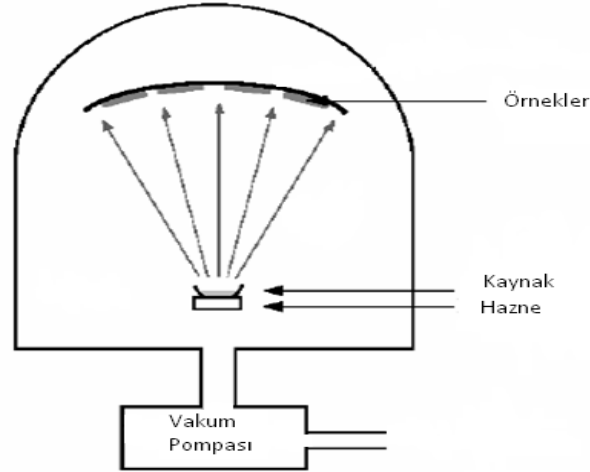
3.6.2 Örneklerin Elektriksel Ölçümler İçin Hazırlanması

Hazırlanan örneklerin elektriksel ölçümlerinin alınabilmesi için TiO₂ ince filmler üzerine istenilen metal (Au) kontaklar, elektron-demeti buharlaştırma tekniği ile vakum sisteminde kaplandı.

Elektron demeti buharlaştırma sisteminde bir elektron kaynağı aracılığıyla sağlanan elektronların, buhar fazın elde edileceği malzeme üzerine yönlendirilmesiyle ısıtma işlemi gerçekleştirilir. Elektronların odaklanması kolayca yapılabildiği için, yüksek güç yoğunlukları elde edilebilir ve yüksek ergime sıcaklığına sahip malzemeler kolayca buharlaştırılabilir.

Buharlaştırılan malzemelerin ergime sıcaklığıyla ilgili bir kısıtlama olmadığı için, bu yöntem gün geçtikçe daha yaygın hale gelmektedir. Yöntemde elektronlar, elektron tabancası veya oyuk katot yöntemleriyle üretilebilirler. Elektron tabancası yönteminde, bir flaman tel

üzerinden akım geçirilerek telin ısınması ve elektron yayması sağlanır. Elde edilen elektronlar bir manyetik alan yardımıyla hızlandırılarak yönlendirilirler. Elektronları hızlandırmak için 6-10kV civarında bir potansiyel kullanılır. Oyuk katot yönteminde ise, oyuk bir silindir içinde asal gazların kullanımıyla oluşturulan plazma yardımıyla elektron üretimi gerçekleştirilir.

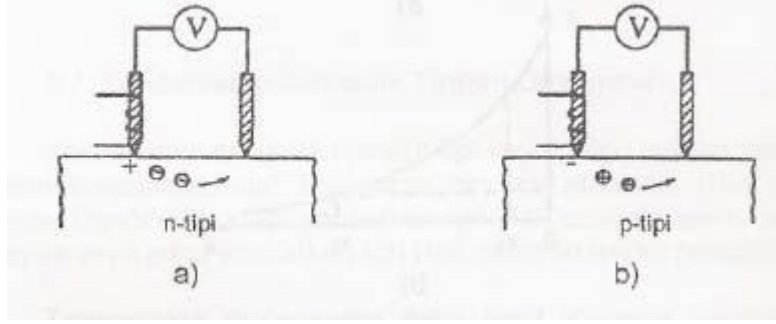


Şekil 3.4 Vakumda metal kaplanmasının şematik gösterimi.

3.6.3 İletkenlik Tipinin Ölçülmesi

Yarıiletkenlerin iletkenlik tipi (p-tipi veya n-tipi) bulmak için, farklı yöntemlere başvurulabilir. Bunlardan bir tanesi termoelektrik ölçümdür.

Termoelektrik ölçümü ele alırsak, n-tipi bir yarıiletken homojen olmayacak şekilde ısıtıldığında $T_1(x_1) > T_2(x_2)$ (şekil 3.5), elektronların konsantrasyonu daha sıcak bölgede artmakta, x-ekseninin pozitif yönünde elektronların konsantrasyon gradyenti oluşmakta ve bu nedenle elektronlar daha sıcak bölgeden soğuk bölgeye doğru hareketlenmektedir. n-tipi yarıiletkende elektronların daha sıcak bölgeden soğuk bölgelere difüzyonu sonucunda, daha sıcak bölgede pozitif hacimsel yük ve daha soğuk bölgede elektron konsantrasyonunun fazlalığından oluşmuş negatif yük meydana gelmektedir. Böylece, sıcaklık gradyanı şartlarında ısınan yarıiletkende, x_1 ve x_2 noktaları arasında termoelektro-motor kuvvet (TEMK) oluşmaktadır. Eğer yarıiletkenin bu noktaları kapalı devre şekline getirilirse, bu taktirde devreden termoelektrik akımı geçmektedir.



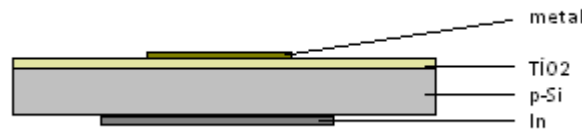
Şekil 3.5 Termal EMK yöntemiyle (a) n-tipi ve (b) p-tipi yarıiletkenin iletkenlik tipini ölçme devresi [15].

p-tipi yarıiletkende, bu olayın tersine, pozitif yüklü boşlukların daha sıcak bölgeden daha soğuk bölgelere difüzyonu nedeniyle, daha sıcak bölgede hacimsel negatif elektrik yönü oluşmaktadır.

Böylece, sıcaklık gradyeni şartında ısınan yarıiletkende, kapalı devrede termoelektrik akım oluşmaktadır. n-tipi yarıiletkende, elektronlardan oluşmuş akım ve p-tipi yarıiletkende boşluklardan oluşmuş akım, daha sıcak bölgelerden daha soğuk bölgelere doğru hareket etmektedir. n-tipi yarıiletkende daha sıcak bölgenin elektrik kutbu pozitif, p-tipi yarıiletkende ise daha sıcak bölgenin elektrik kutbu negatiftir.

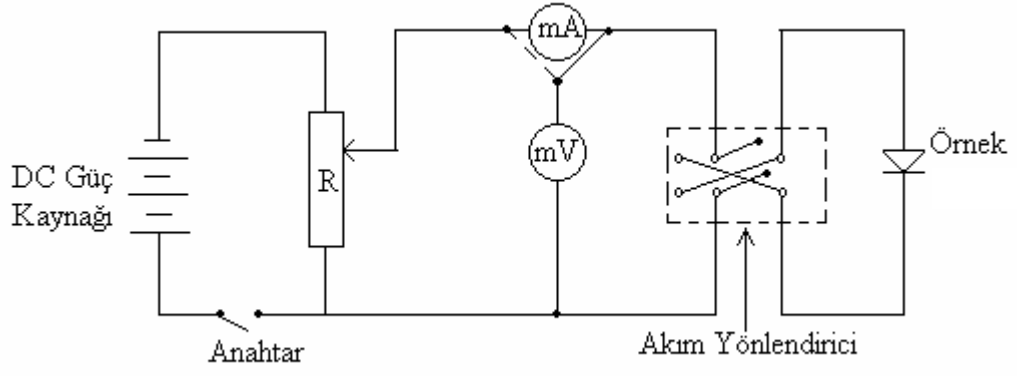
3.6.4 Metal-TiO₂ Eklemlerin Akım-Gerilim (I-V) Ölçümleri

Elektriksel ölçümlerin gerçekleştirilebilmesi için Şekil 3.6'de gösterildiği gibi p-Si yüzeyine indiyum, TiO₂ kaplı yüzey üzerine ise metal kaplanarak kontaklar hazırlandı.



Şekil 3.6 Akım gerilim karakteristiğini incelemek için oluşturulan Au/TiO₂/p-Si yapının kontak şeması.

TiO₂/p-Si yapıların akım-gerilim karakteristikleri oda sıcaklığında, karanlıkta ve 50 Watt'lık tungsten lamba ile aydınlatılarak ($P=66\text{mW/cm}^2$) ölçüldü. Şekil 3.7'de akım-gerilim karakteristiklerinin ölçülmesinde kullanılan devrenin şeması görülmektedir.



Şekil 3.7 Örneklerin akım-gerilim karakteristiklerinin ölçüm devresinin şeması.

Akım ve gerilim ölçümleri için 10^{-5} V ve 10^{-8} A hassasiyetindeki “Thurlby 1503” dijital multimetreler kullanıldı.

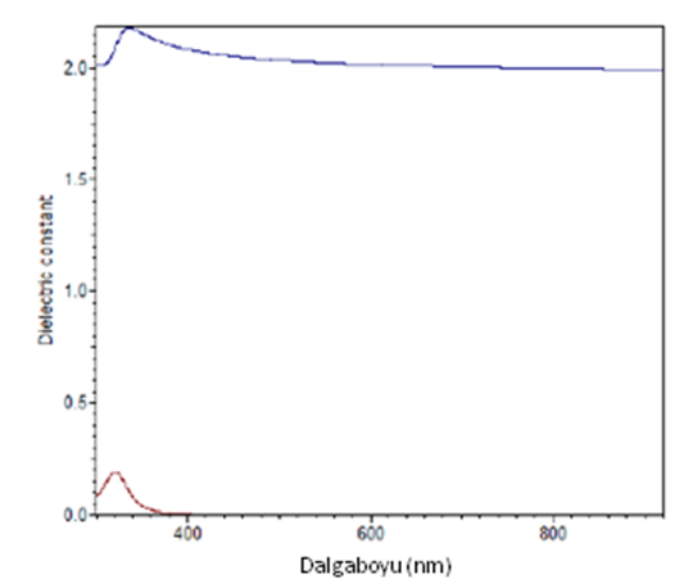
Ölçümlerden elde edilen değerler kullanılarak, örneklerin akım-gerilim (I-V) grafikleri çizildi.

BÖLÜM 4

BULGULAR

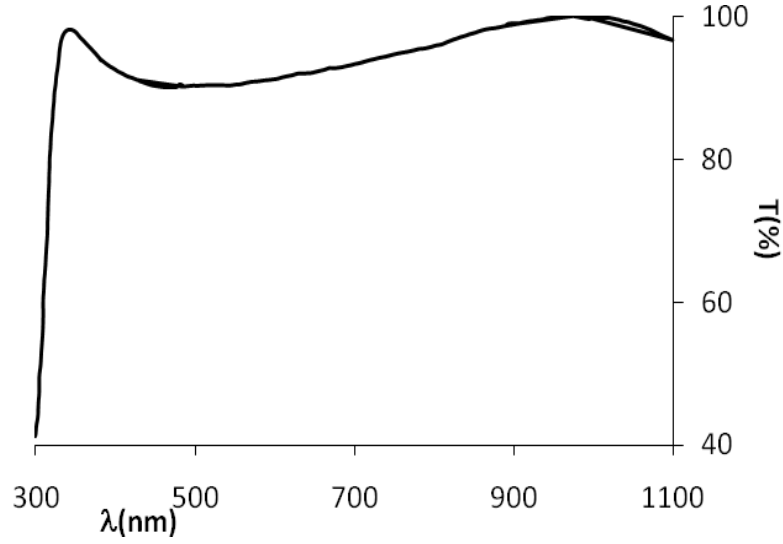
4.1 TiO₂ Filmlerin Optik Özellikleri

Bölüm 3'te anlatılan süreçle cam üzerine sol-jel metodu ile kaplanan TiO₂ filmin optik özellikleri ve kalınlığının belirlenmesi için, 300-850 nm dalga boyu aralığında n ve k dağılımları çift açı (50° ve 70°) spektroskopik elipsometre yöntemle SENTEC marka SE 800 model cihaz ile optik geçirgenlik spektrumları ise (Şekil 4.2) UV/VIS Lambda 2S (Perkin Elmer) spektrometresi ile oda şartlarında ölçülmüş ve soğurma katsayıları, 3.7 formülü ile hesaplanmıştır. Şekil 4.1'de TiO₂ filmin kırılma indisinin dalga boyuna bağlı değişimi görülmektedir.

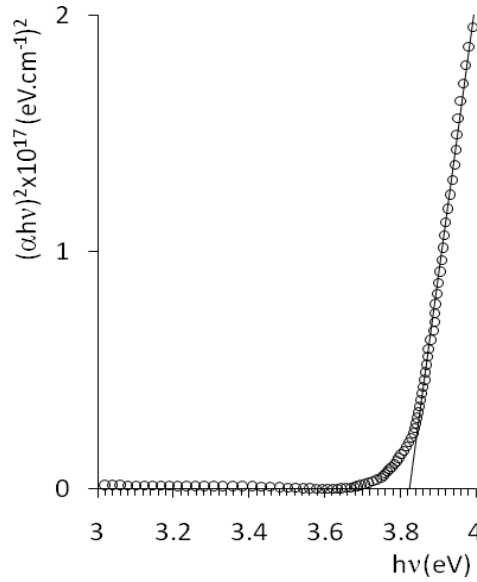


Şekil 4.1 TiO₂ ince filmin kırılma indisinin dalga boyuna bağlı değişimi.

Şekil 4.2’de TiO₂ filmin soğurma katsayısı spektrumu görülmektedir. $(\alpha h\nu)^2$ ve $(\alpha h\nu)^{1/2}$,nin foton enerjisine ($h\nu$) bağlı değişimleri çizilen filmin analizinde doğrudan band yapısı gösterdiği belirlenmiştir. $(\alpha h\nu)^2$,nin foton enerjisine ($h\nu$) bağlı çizilen eğrisinin (Şekil 4.3) lineer kısmından çizilen teğetin enerji eksenini kestiği noktanın enerjisi ile TiO₂ yasak band aralığı belirlenmiştir.



Şekil4.2 TiO₂ filmin geçirgenlik spektrumu



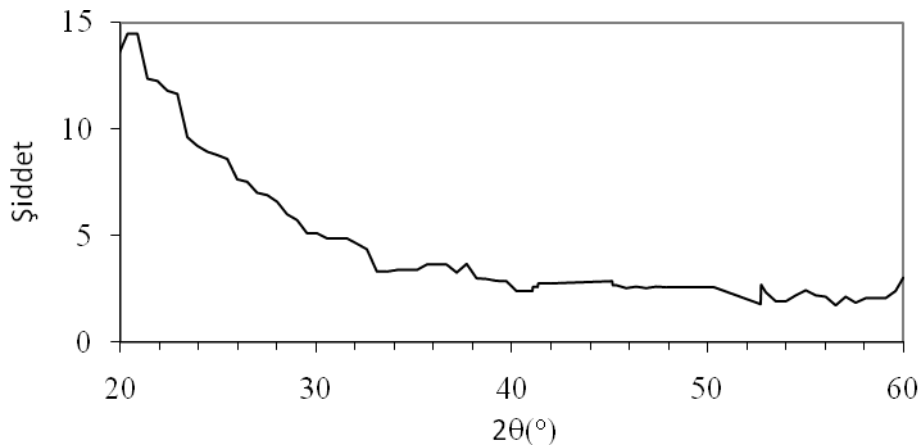
Şekil 4.3 Katkısız TiO₂ ince film için $(\alpha h\nu)^2$,nin foton enerjisiyle (E) değişimi.

TiO₂ film için yapılan optik analizlerde, elipsometrik ölçümlerin sonucunda film kalınlığının 38.7nm ve 682nm dalga boyunda kırılma indisinin 2.012 olduğu, yine optik soğurma

deneyleri sonucunda da yasak band genişliğinin yaklaşık 3.82eV olduğu belirlenmiştir. Bu temel veriler tezin tümünde filmin optik karakterizasyonunu oluşturmak için kullanılmaktadır.

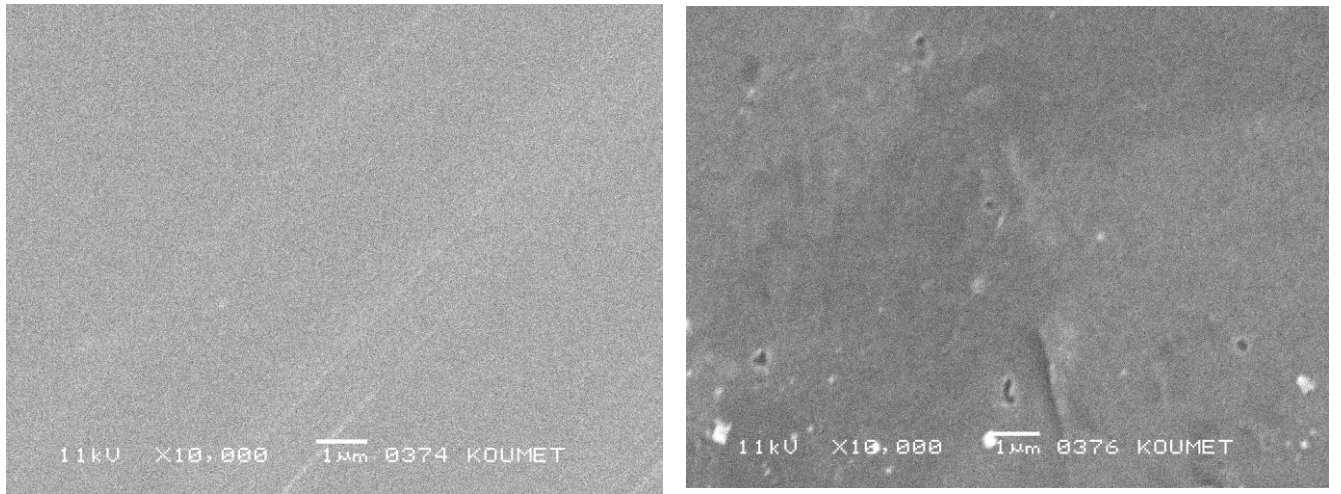
4.2 TiO₂ Filmlerin Morfolojik ve Yapısal Özellikleri

Sol-jel döndürme yöntemiyle hazırlanan TiO₂ filmin yapısal özellikleri X-ışınları kırınım metodu ile incelendi. Şekil 4.4'te TiO₂ filmin X-ışınları kırınım desenini göstermektedir.



Şekil 4.4 TiO₂ filmin x-ışınları kırınım deseni.

Oda sıcaklığında Bölüm 3.4.2'de anlatıldığı şekilde taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yapılan yüzey analizi Şekil 4.5'te gösterilmiştir.

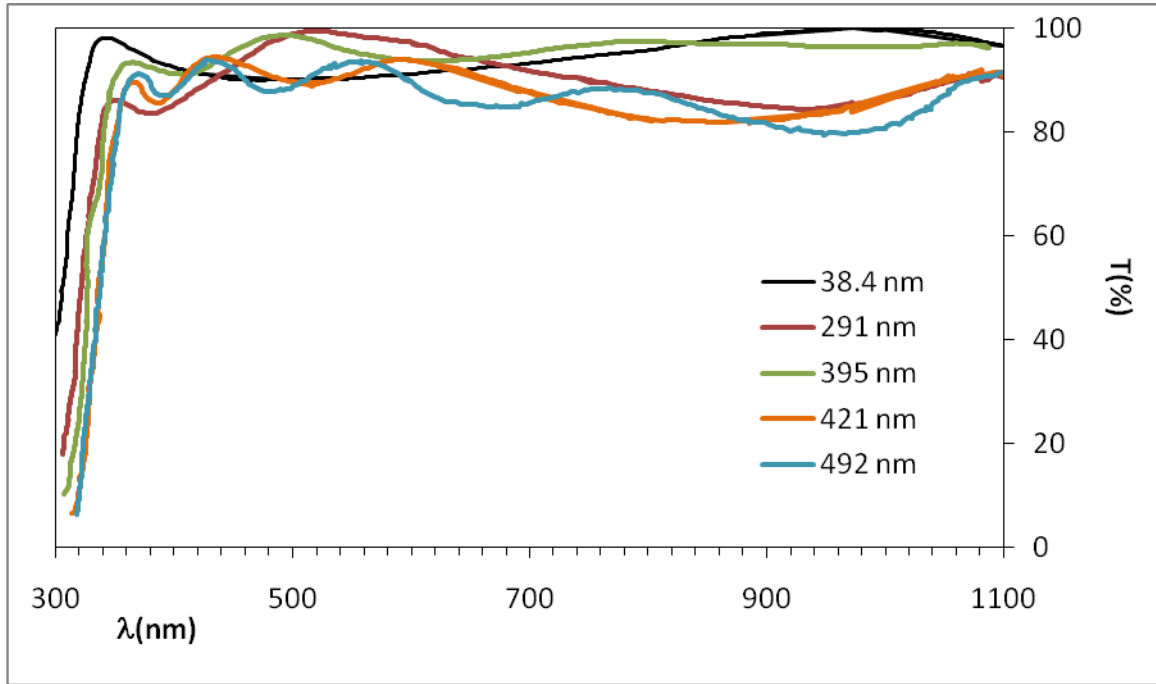


Şekil 4.5 TiO₂ filmin SEM resimleri.

Şekil 4.5'te görüldüğü gibi TiO₂ filmin tüm yüzeye homojen olarak kaplandığı görülmektedir.

4.3 Kalınlığın TiO₂ Filmlerin Optik Özelliklerine Etkisi

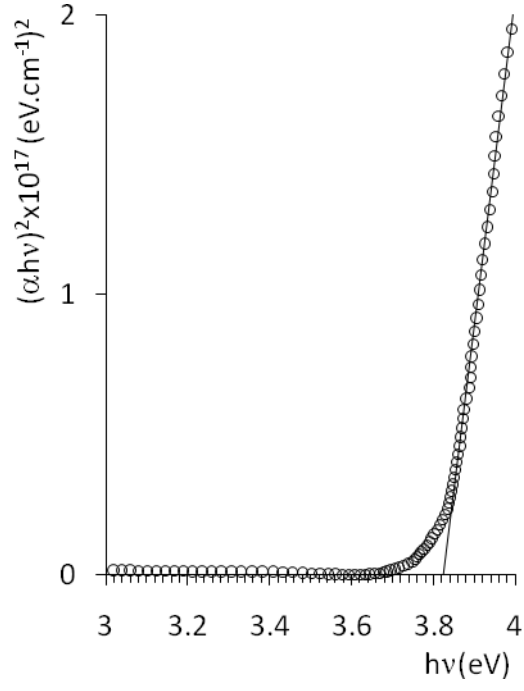
Kalınlığın TiO₂ filmlerin optik özelliklerine etkisinin belirlenmesi için sol-jel döndürme yöntemiyle 1-5 kat Bölüm 3.3'teki hazırlama prosedürüne göre kaplanan TiO₂ filmlerin optik geçirgenlik spektrumları Şekil 4.6'da görölmektedir.



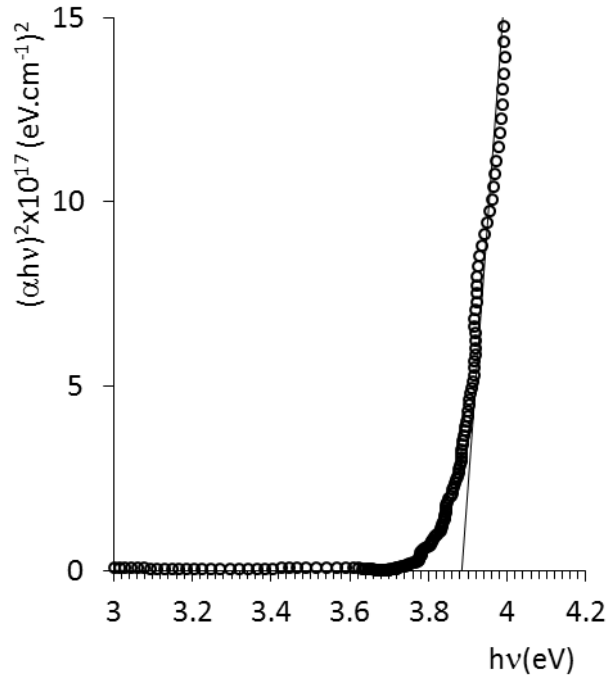
Şekil 4.6 Farklı kalınlıklı TiO₂ filmlerin optik geçirgenlik spektrumları.

Film kaplama katı arttıkça Şekil 4.6'da göröldüğü gibi geçirgenlik bir miktar azalırken soğurma sınırının görünür bölgeye kaydığı gözlenmiştir.

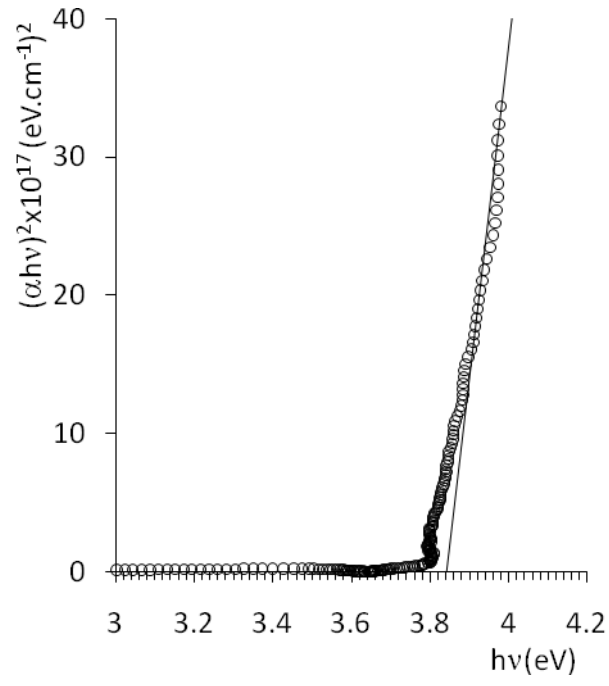
3.5 formülü kullanılarak hesaplanan kalınlıklarının kaplama (kat) sayısı 1 kattan 5 kata çıkarken, film kalınlıklarının 37.8nm'den 492nm'ye kadar arttığı belirlenen filmlerin, optik geçirgenlik spektrumları kullanılarak $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisine bağlı değişimleri Şekil 4.7 - Şekil 4.11 arasında görölmektedir.



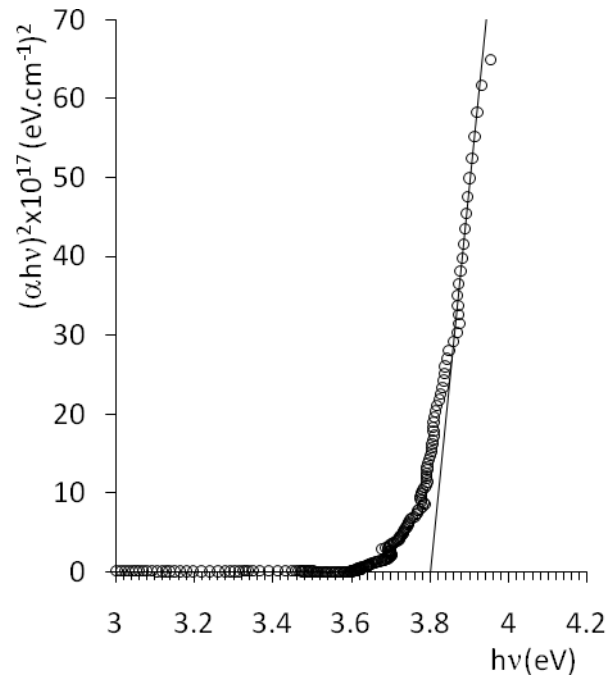
Şekil 4.7 Tek kat (38.7nm) TiO₂ ince film için $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisiyle değişimi.



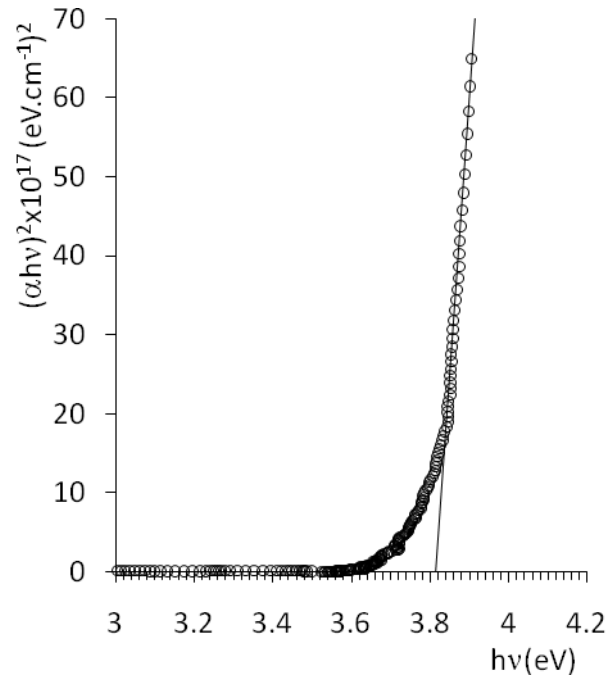
Şekil 4.8 İki kat (291nm) TiO₂ film için $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisiyle değişimi.



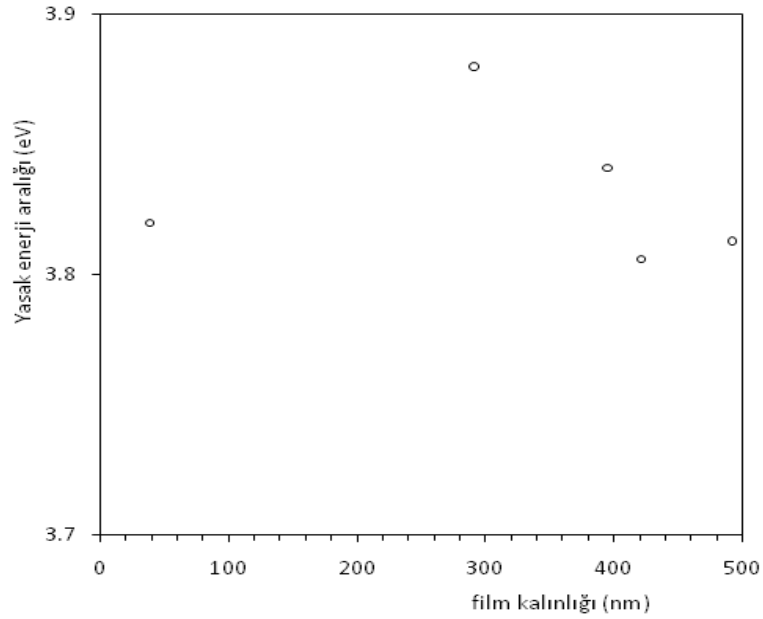
Şekil 4.9 Üç kat (395nm) TiO_2 film için $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisiyle değişimi.



Şekil 4.10 Dört kat (421nm) TiO_2 film için $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisiyle değişimi.



Şekil 4.11 Beş kat(492nm) TiO₂ film için $(\alpha hv)^2$ 'nin foton enerjisiyle değişimi.

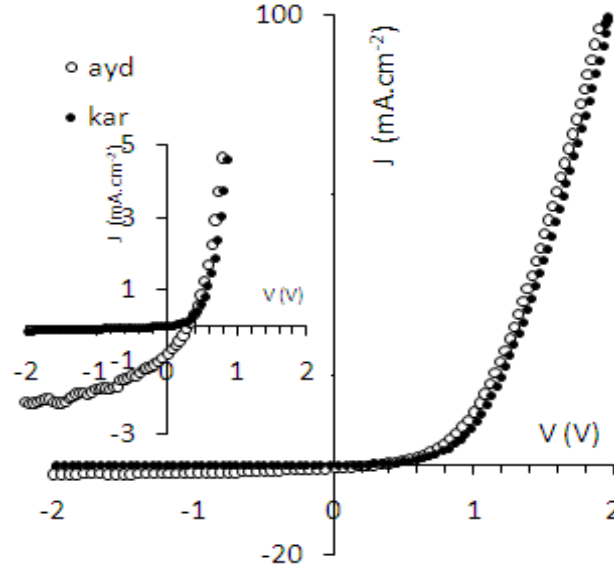


Şekil 4.12 Yasağ band genişliğinin TiO₂ filmin kalınlığına bağlı değişimi.

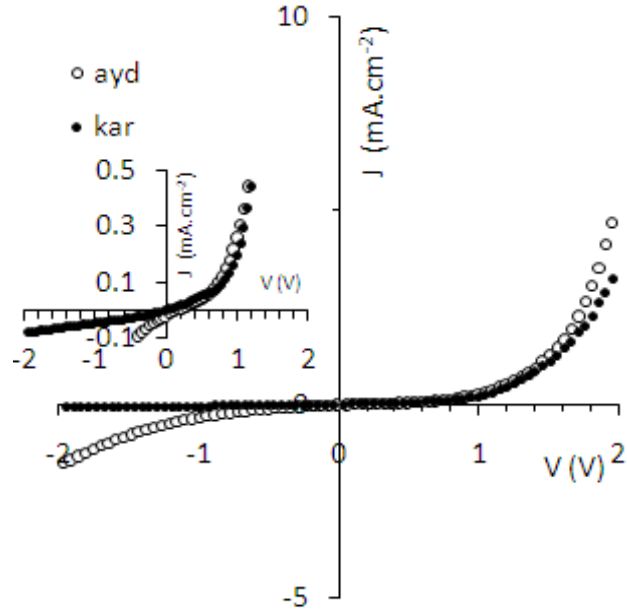
Şekil 4.12'den kalınlığın artmasıyla yasağ band genişliğinin düzgün olarak değişmediği belirlenmiştir. Bu kararsızlığın sol-jel yöntemiyle çok katlı kaplamalarda çözücünün kaplanmış yüzeye tekrar oturduğunda altta oluşturulan filmi çözmesi ve homojensizliğe sebep olması ile açıklanabilir. Çalışmanın bu kısmından elde edilen sonuçlar doğrultusunda tüm çalışmada (tek kat) 38.7nm kalınlıklı filmlerle hazırlanacak eklemlerin özelliklerinin incelenmesine karar verilmiştir.

4.4 TiO₂ Film Kalınlığının Au/TiO₂/p-Si Eklemlerin Elektriksel ve Fotovoltaik Özelliklerine Etkisi

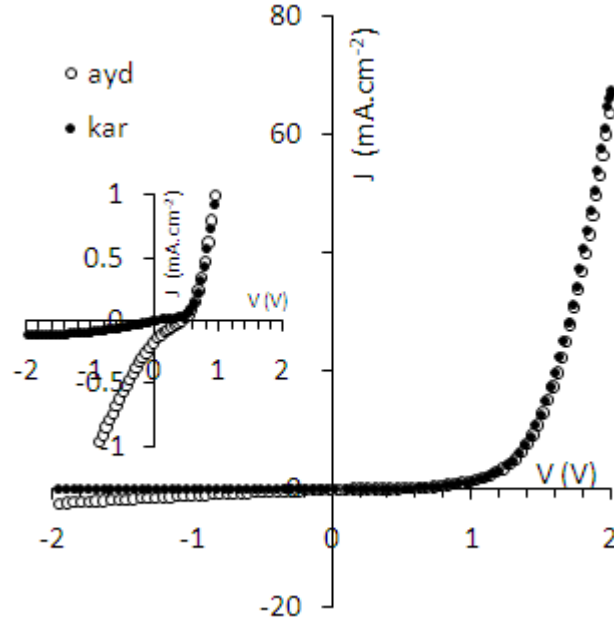
TiO₂ film kalınlığının Au/TiO₂/p-Si eklemlerin elektriksel özelliklerine etkisinin incelenmesi için farklı katlarda (1-5) kaplama yapılarak üretilen yapıların akım gerilim karakteristikleri Şekil 4.13- Şekil 4.15 arasında görülmektedir.



Şekil 4.13 Tek kat (38.7nm) TiO₂ film ile hazırlanan Au/TiO₂/p-Si yapının karanlıkta ve aydınlıkta (66mW/cm²) akım gerilim karakteristiği.

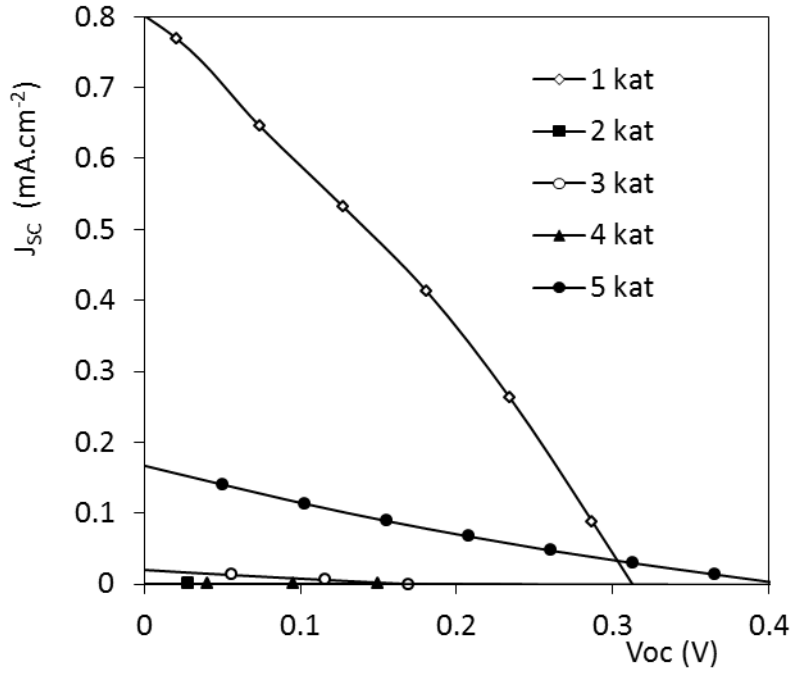


Şekil 4.14 Üç kat (395nm) TiO₂ film ile hazırlanan Au/TiO₂/p-Si yapının karanlıkta ve aydınlıkta (66mW/cm²) akım gerilim karakteristiği.



Şekil 4.15 Beş kat (492nm) TiO_2 film ile hazırlanan $\text{Au/TiO}_2/\text{p-Si}$ yapının açık devre gerilimi-kısa devre akımı ile değişimi.

Şekil 4.16'da farklı kalınlıklı TiO_2 filmlerle hazırlanan $\text{Au/TiO}_2/\text{p-Si}$ yapının açıkdevre gerilimi-kısa devre akımı karakteristikleri görülmektedir.



Şekil 4.16 Farklı kalınlıklı TiO_2 film ile hazırlanan $\text{Au/TiO}_2/\text{p-Si}$ yapının açık devre gerilimi-kısa devre akımı ile değişimi.

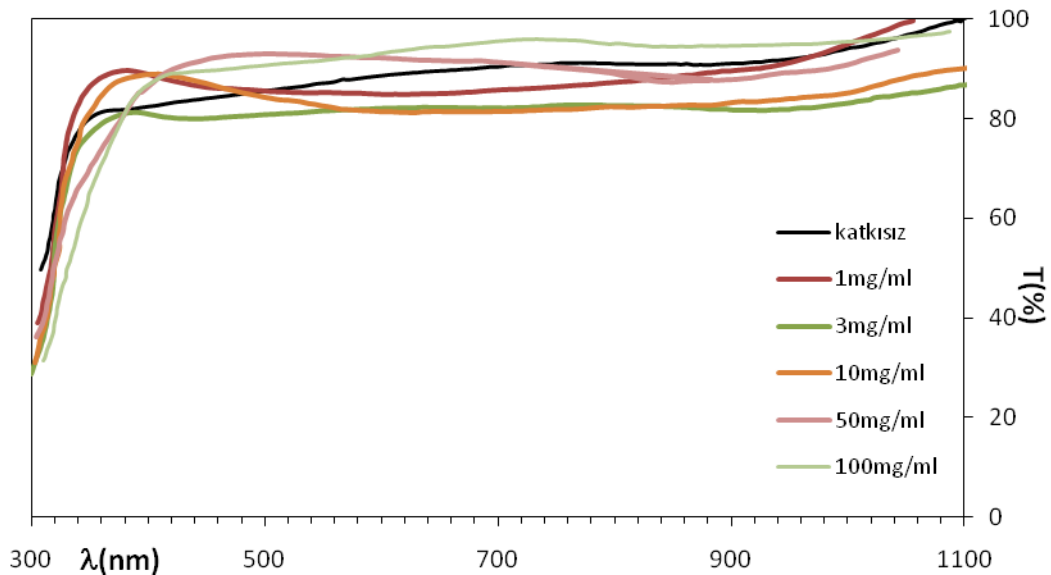
Çizelge 4.1 TiO₂ ince filmlerin güneş pili karakteristikleri.

Kat	Rs(kΩ)	Rp(kΩ)	Voc	Jcs	FF	η %
1	6.46	10.20	0.312	0.8	0.299	0.113
3	9.07	172.9	0.17	0.02	0.201	0.001
5	76.9	41.22	0.4	0.166	0.205	0.02

Şekil 4.16’da görüldüğü gibi kat miktarı arttıkça Au/TiO₂/p-Si yapının ışığa duyarlılığı azalmakta ve doğrultma da kararsızlıkla birlikte 10-100 kat azalmaktadır. Film kaplama katının artmasıyla TiO₂/p-Si ara yüzeyinde oluşan kusurlu yapının bu azalmaya sebep oluşturduğunu düşünmekteyiz. Tek katlı ince filmlerde ışığa duyarlılığın ve doğrultmanın daha fazla olması nedeniyle diğer elektriksel karakterizasyon deneylerinde de tek kat filmler ile oluşturulan eklemelerin kullanılması kararlaştırılmıştır.

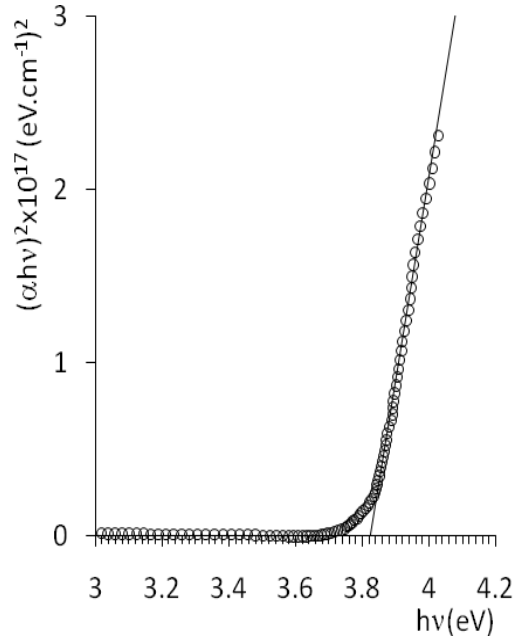
4.5 Kobalt Katkısının TiO₂ Filmlerin Optik Özelliklerine Etkisi

Kobalt katkısının TiO₂ filmlerin optik özelliklerine etkisinin incelenmesi için bölüm 3.2’de anlatılan çözelti hazırlama sürecinde TiO₂ “sol”üne farklı miktarlarda (1-100mg/ml) kobalt tuzu katılarak kobalt katkılı TiO₂ filmler üretildi. Şekil 4.17’de farklı Co katkı oranı ile hazırlanan TiO₂ ince filmlerin geçirgenlik spektrumları görülmektedir.

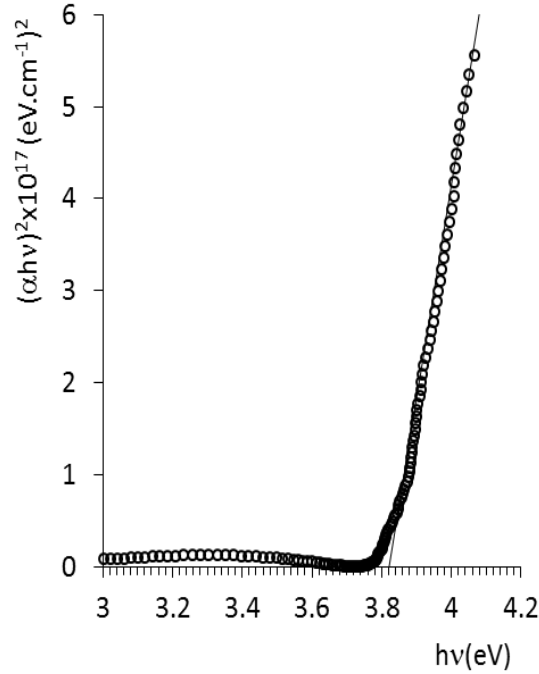


Şekil 4.17 Farklı oranlı kobalt katkılı TiO₂ ince filmlerin optik geçirgenlik spektrumları.

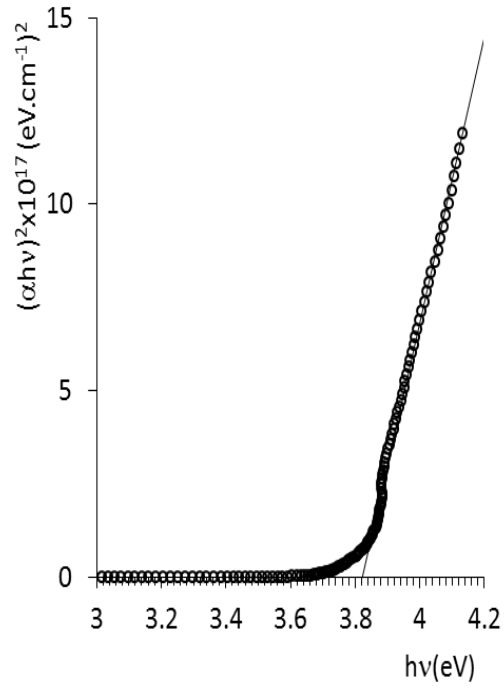
Şekil 4.18 – Şekil 4.26 arasında farklı kobalt katkı miktarı için soğurma katsayısının foton enerjisine bağlı değişim grafikleri bulunmaktadır. Bu grafiklerden filmlerin enerji band aralıkları daha önce bahsettiğimiz yöntemle belirlenmiştir.



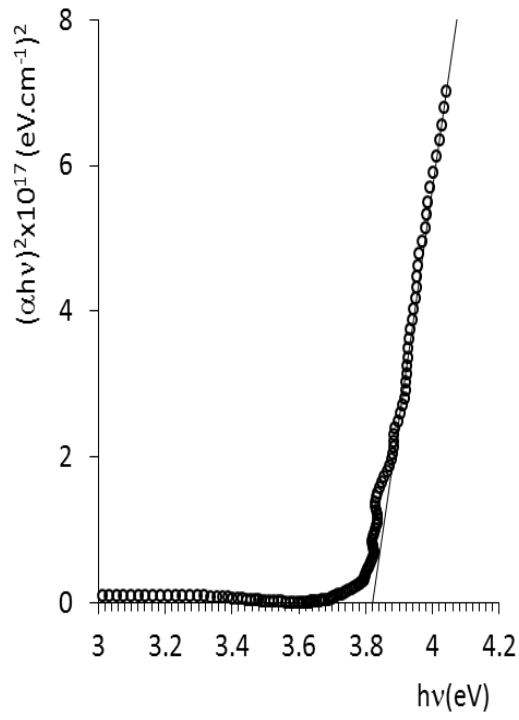
Şekil 4.18 Katkısız TiO_2 ince film için $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisiyle değişimi.



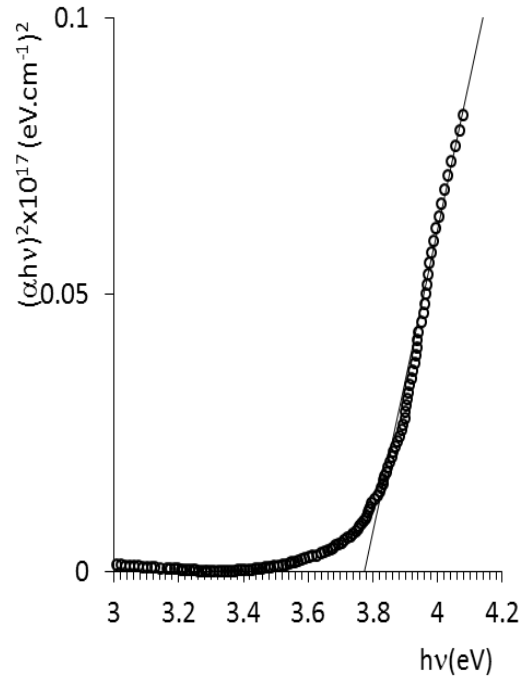
Şekil 4.19 1mg/ml Co katkılı TiO_2 ince film için $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisiyle değişimi.



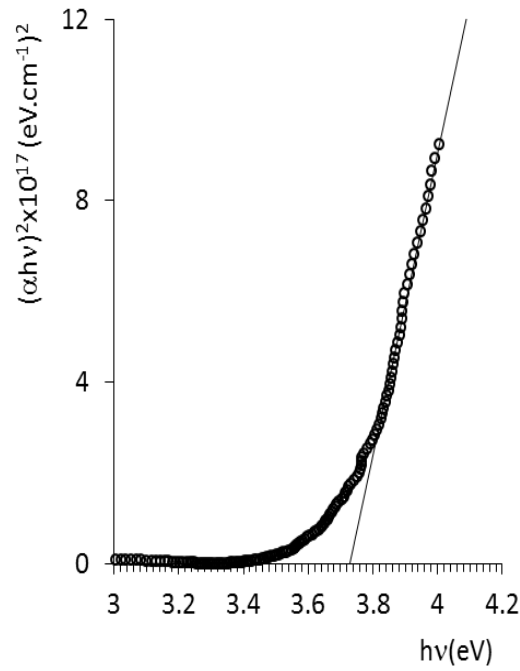
Şekil 4.20 3mg/ml Co katkılı TiO₂ ince film için $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisiyle değişimi.



Şekil 4.21 10mg/ml Co katkılı TiO₂ ince film için $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisiyle değişimi.

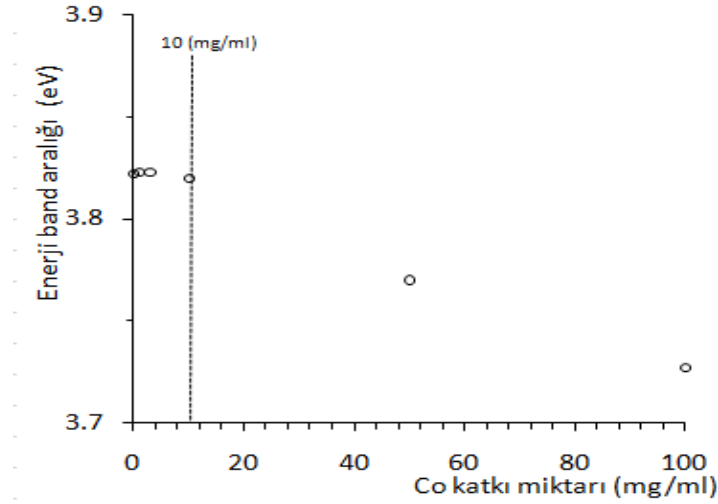


Şekil 4.22 50mg/ml Co katkılı TiO_2 ince film için $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisiyle değişimi.



Şekil 4.23 100mg/ml Co katkılı TiO_2 ince film için $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisiyle değişimi.

Şekil 4.24'de kobalt katkı miktarına bağlı olarak TiO_2 filmlerin yasak band genişliğinin değişimi görülmektedir.



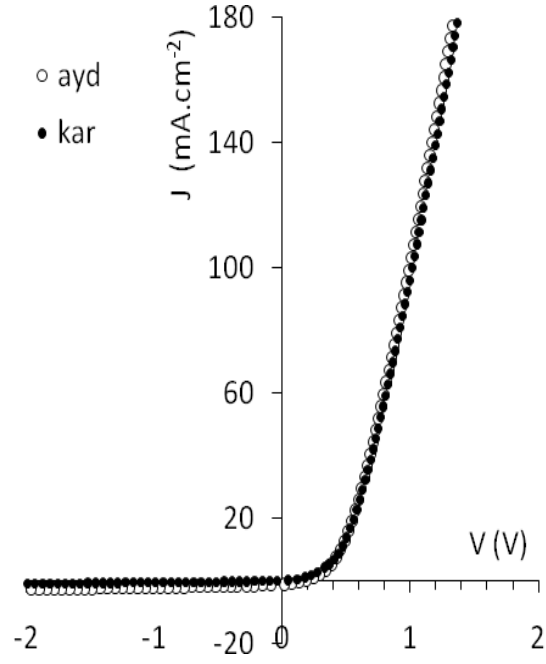
Şekil 4.24 TiO₂ filmlerin yasak band genişliğinin kobalt katkı miktarına bağlı değişimi.

Şekil 4.24'de görüldüğü gibi kobalt oranının 1mg/ml'den 10mg/ml'ye kadar değişmesiyle yasak band aralığının değişmediği ve 10mg/ml ile 100mg/ml aralığında ise keskin olarak azaldığı görülmüştür.

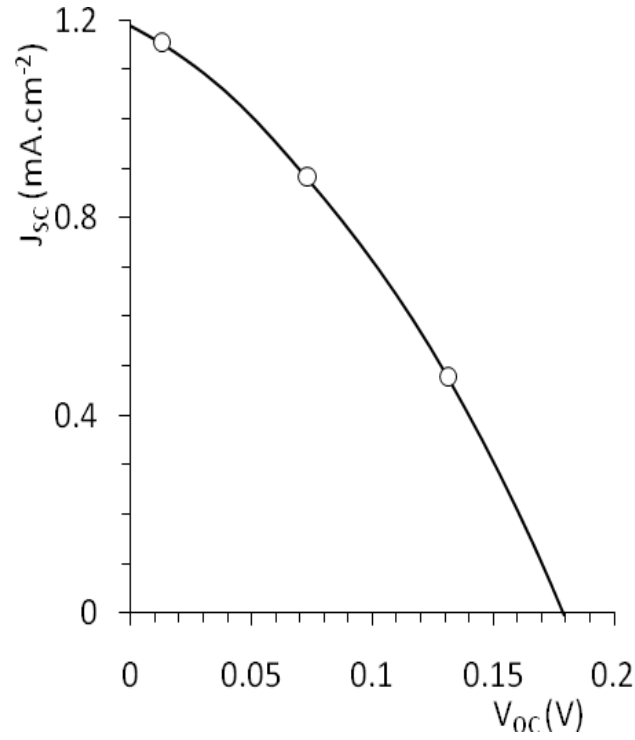
1-10mg/ml kobalt katkı aralığında ise Co atomlarının TiO₂ örgüsüne yerleşmediği ve yapıda kristalik bir değişim oluşturmadığı gözlenmiş, ancak katkılamanın artmasıyla bu atomların Ti atomları yerine geçerek filmin CoO₂ yapıya doğru yeni bir yapıyı oluşturmuş olabileceği düşünülmüştür.

4.6 Farklı Oranlarda Kobalt Katkının Au/TiO₂/p-Si Eklemlerin Elektriksel ve Fotovoltaik Karakteristiklerine Etkisi

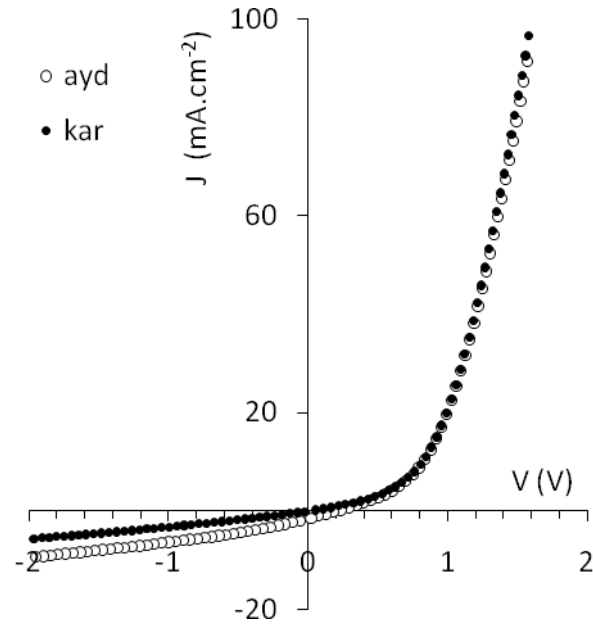
Kobalt katkılı TiO₂ filmlerle hazırlanan Au/TiO₂/p-Si eklemlerin elektriksel ve fotovoltaik özelliklerine kobalt katkı miktarının etkisinin incelenmesi için farklı kobalt katkı miktarlarıyla (1-100 mg/ml) hazırlanan Au/TiO₂(Co)/p-Si yapıların akım gerilim karakteristikleri Şekil 4.25-Şekil 4.36 arasında görülmektedir.



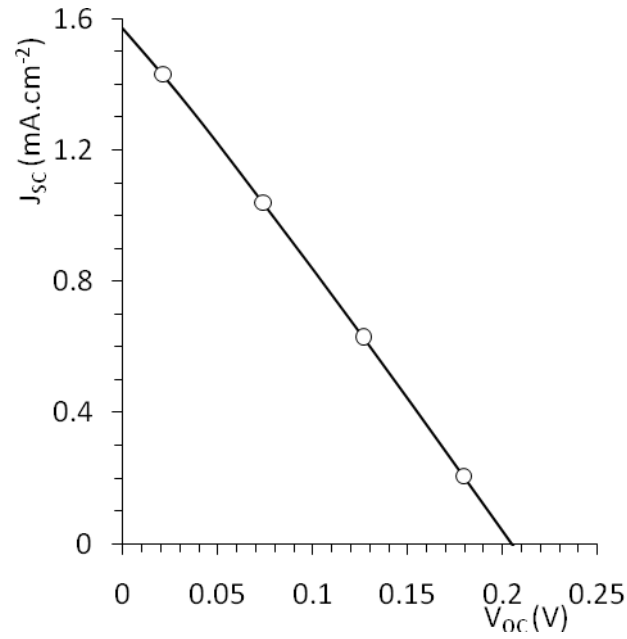
Şekil 4.25 Katkısız Au/TiO₂/p-Si yapının karanlıkta ve aydınlıkta (66mW/cm²) akım gerilim karakteristiği.



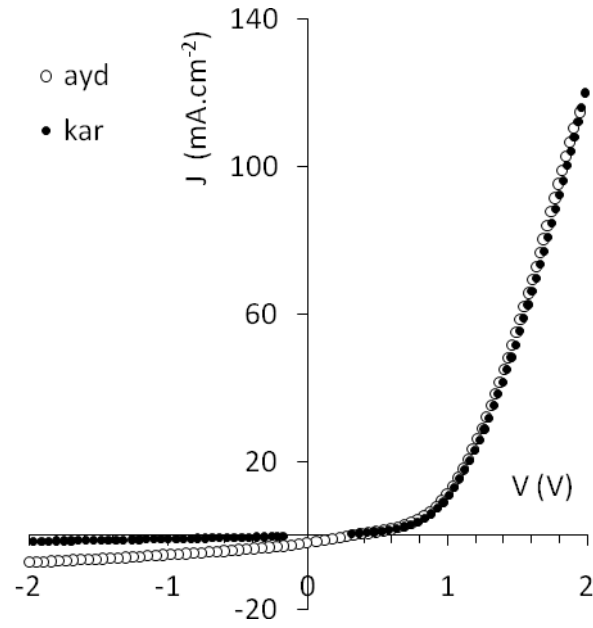
Şekil 4.26 Katkısız TiO₂ film ile hazırlanan Au/TiO₂/p-Si yapının açık devre gerilimi-kısa devre akımı ile değişimi.



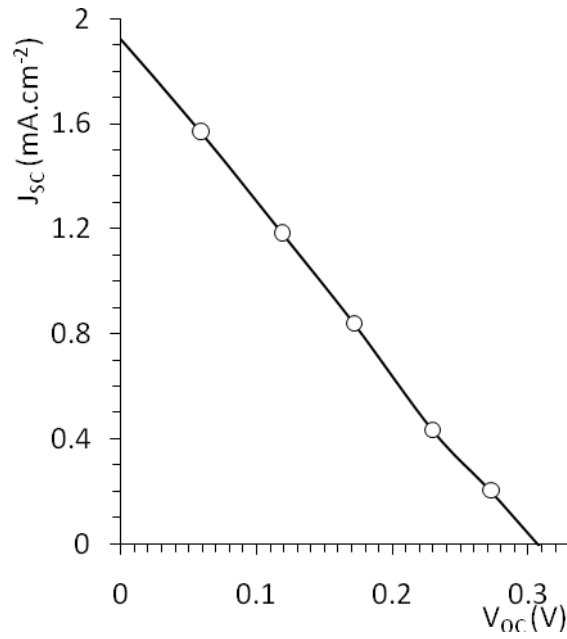
Şekil 4.27 1mg/ml Co katkılı Au/TiO₂(Co)/p-Si yapının karanlıkta ve aydınlıkta (66mW/cm²) akım gerilim karakteristiği.



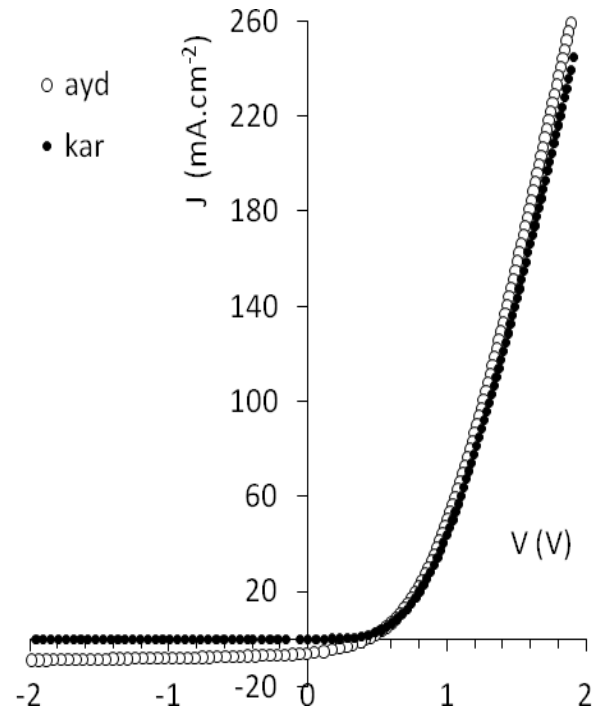
Şekil 4.28 1mg/ml Co katkılı TiO₂ film ile hazırlanan Au/TiO₂(Co)/p-Si yapının açık devre gerilimi-kısa devre akımı ile değişimi.



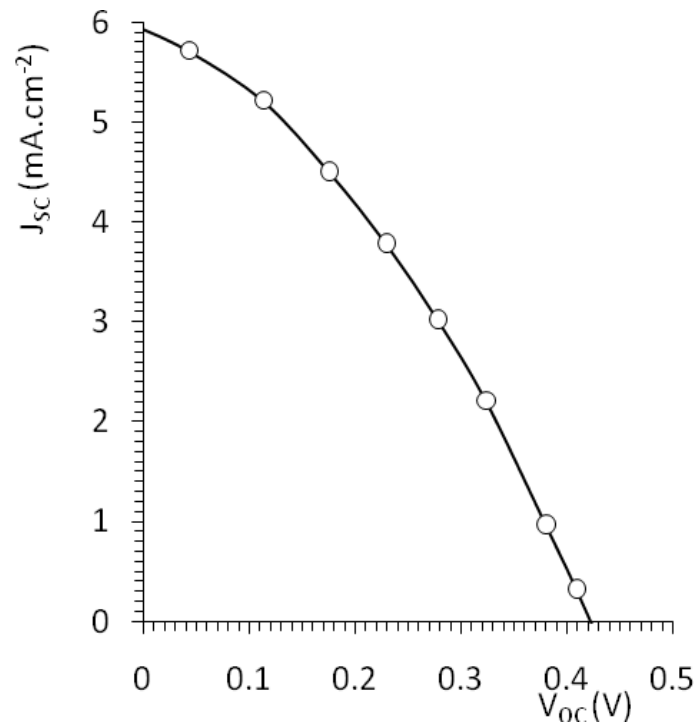
Şekil 4.29 3mg/ml Co katkılı Au/TiO₂(Co)/p-Si yapının karanlıkta ve aydınlıkta (66mW/cm²) akım gerilim karakteristiği.



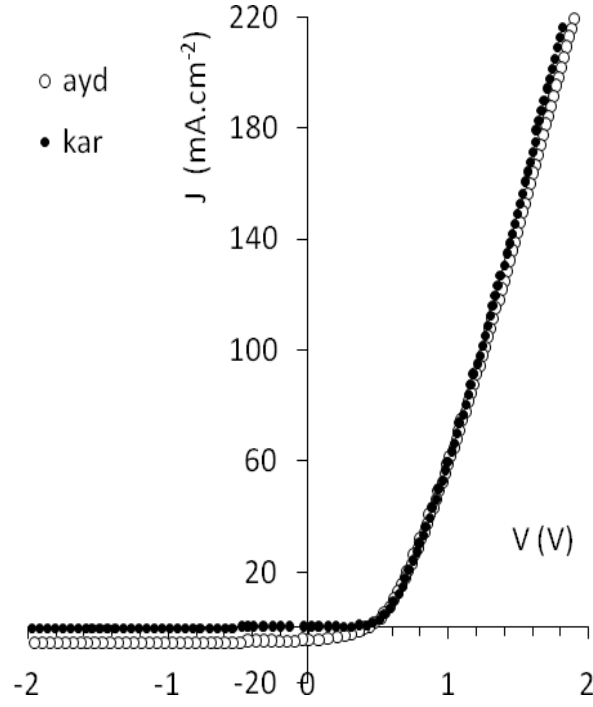
Şekil 4.30 3mg/ml Co katkılı TiO₂ film ile hazırlanan Au/TiO₂(Co)/p-Si yapının açık devre gerilimi-kısa devre akımı ile değişimi.



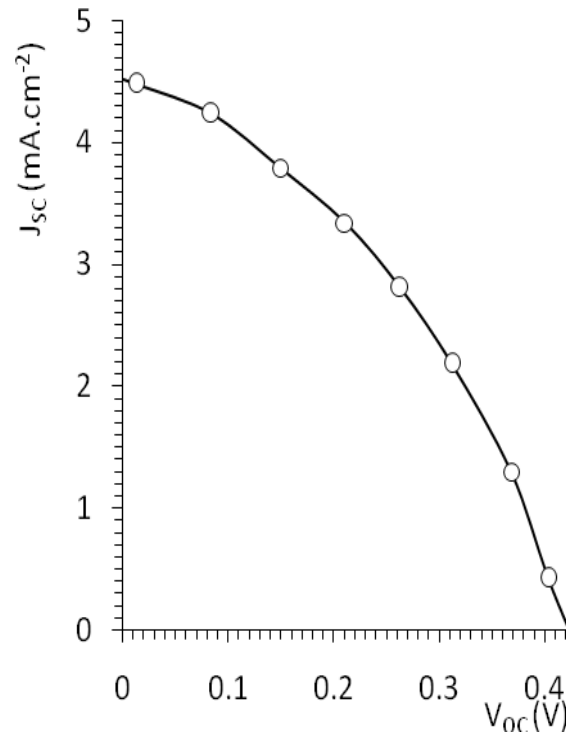
Şekil 4.31 10mg/ml Co katkılı Au/TiO₂(Co)/p-Si yapının karanlıkta ve aydınlıkta (66mW/cm²) akım gerilim karakteristiği.



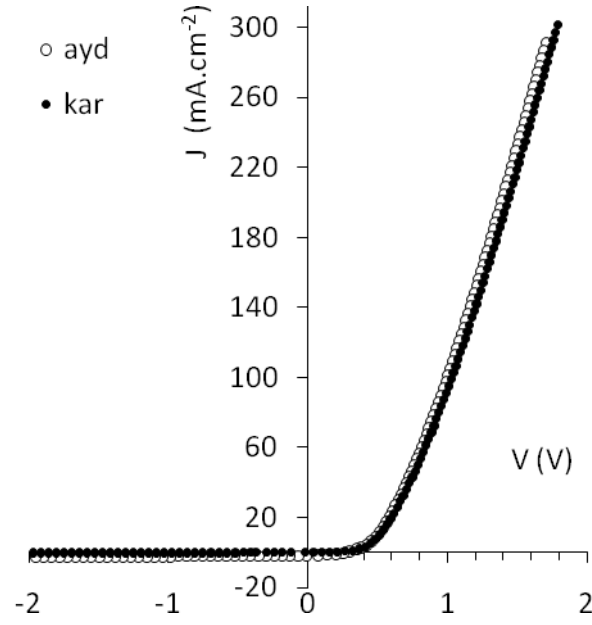
Şekil 4.32 10mg/ml Co katkılı TiO₂ film ile hazırlanan Au/TiO₂(Co)/p-Si yapının açık devre gerilimi-kısa devre akımı ile değişimi.



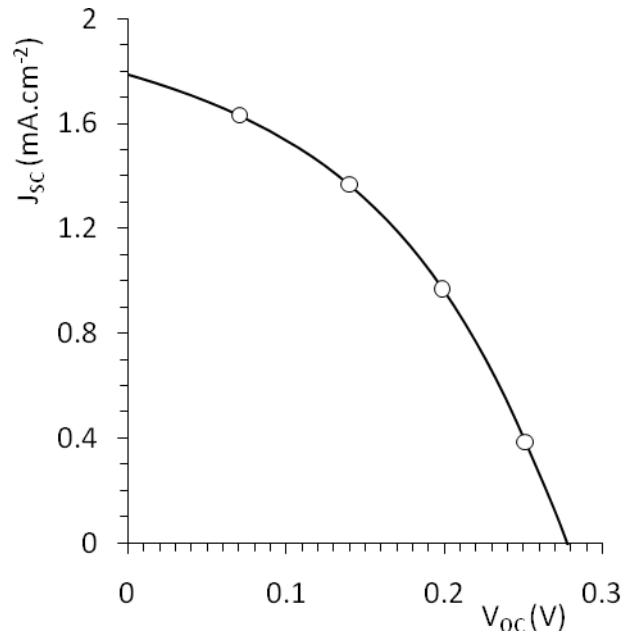
Şekil 4.33 50mg/ml Co katkılı Au/TiO₂(Co)/p-Si yapının karanlıkta ve aydınlıkta (66mW/cm²) akım gerilim karakteristiği.



Şekil 4.34 50mg/ml Co katkılı TiO₂ film ile hazırlanan Au/TiO₂(Co)/p-Si yapının açık devre gerilimi-kısa devre akımı ile değişimi.

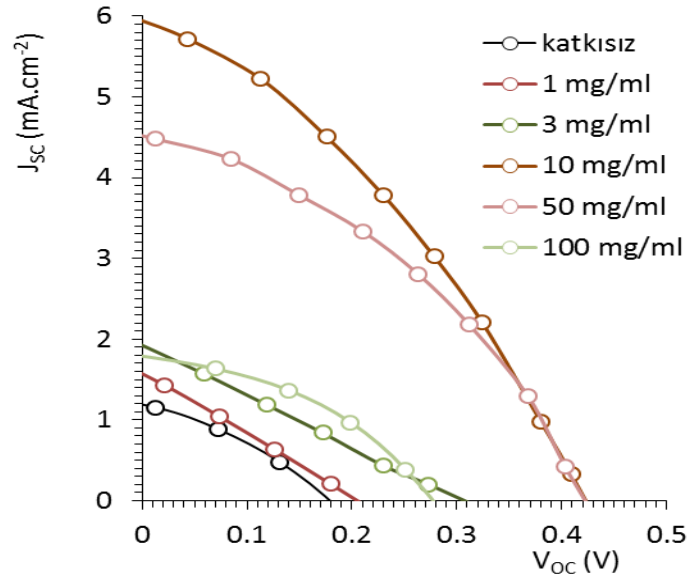


Şekil 4.35 100mg/ml Co katkılı Au/TiO₂(Co)/p-Si yapının karanlıkta ve aydınlıkta (66mW/cm²) akım gerilim karakteristiği.



Şekil 4.36 100mg/ml Co katkılı TiO₂ film ile hazırlanan Au/TiO₂(Co)/p-Si yapının açık devre gerilimi-kısa devre akımı ile değişimi.

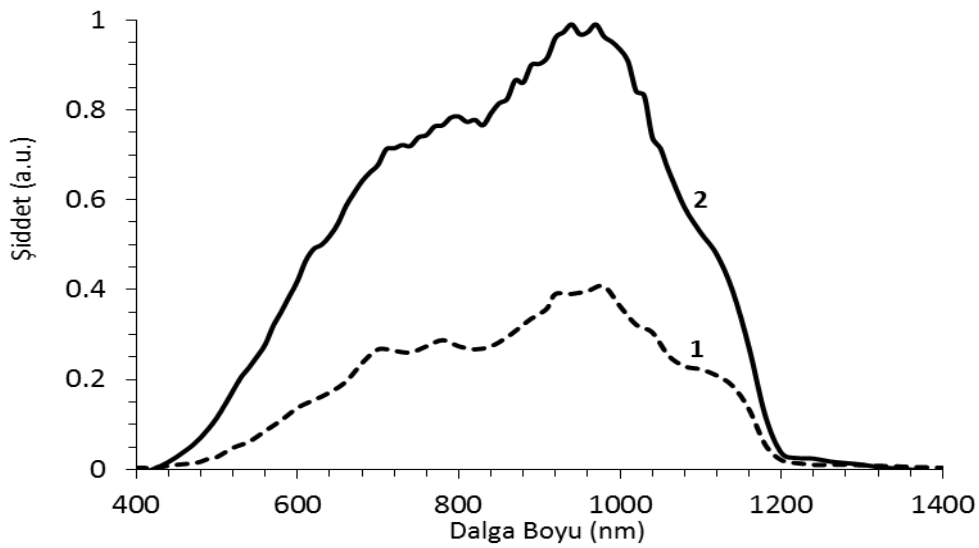
Kobalt katkılı TiO₂ filmlerle hazırlanan Au/TiO₂(Co)/p-Si yapının açık devre gerilimi-kısa devre akımı ile değişimlerinin üst üste çizimi Şekil 4.37’de verilmiştir.



Şekil 4.37 Farklı Co katkılı TiO_2 film ile hazırlanan $\text{Au/TiO}_2(\text{Co})/\text{p-Si}$ yapının açık devre gerilimi-kısa devre akımı ile değişimleri.

Farklı kobalt katkılı TiO_2 film ile hazırlanan $\text{Au/TiO}_2(\text{Co})/\text{p-Si}$ yapının açık devre gerilimi-kısa devre akımı ile değişimleri incelendiğinde 10mg/ml katkı ile yapının fotovoltaiik özelliklerinin en iyi olduğu, bu katkının altındaki katkılarda (1-3mg/ml) daha düşük olmakla birlikte ve üst (50-100mg/ml) katkılarda fotovoltaiik özelliklerin zayıfladığı görülmüştür.

Şekil 4.47'de Co katkılı ve katkısız TiO_2 filmlerle üretilmiş $\text{Au/TiO}_2/\text{p-Si}$ yapının ışığa duyarlılık spektrumu görülmektedir.



Şekil 4.38 (1) $\text{Au/TiO}_2/\text{p-Si}$, (2) $\text{Au/TiO}_2(\text{Co})/\text{p-Si}$ yapının ışığa duyarlılık spektrumu.

10mg/ml kobalt katkılı TiO₂ ince filmler ışığa yüksek duyarlılık göstermektedir. Bunun nedeni kobalt iyonlarının yük iletimine katılmalarıdır. İdealite faktörünün düşmesi ve bariyer yüksekliğinin artması bunun bir göstergesidir.

Çizelge 4.2 ve 4.3'te akım gerilim karakteristikleri kullanılarak hesaplanan parametreler görülmektedir.

Çizelge 4.2 TiO₂(Co)/p-Si yapılar için I-V karakteristiklerinden elde edilen parametreler.

Co katkı miktarı (mg/ml)	I_d/I_t (1V)	$I_{t(ayd)}/I_{t(kar)}$	ϕ_b (eV)	n
0	6.7	3.72	0.67	2.41
1	6.17	1.97	0.653	3.14
3	14.4	5.75	0.66	8.78
10	733	133.2	0.78	1.17
50	1250	115.7	0.74	1.41
100	635	15.6	0.71	2.27

Çizelge 4.3 TiO₂(Co)/p-Si yapıların güneş pili parametreleri.

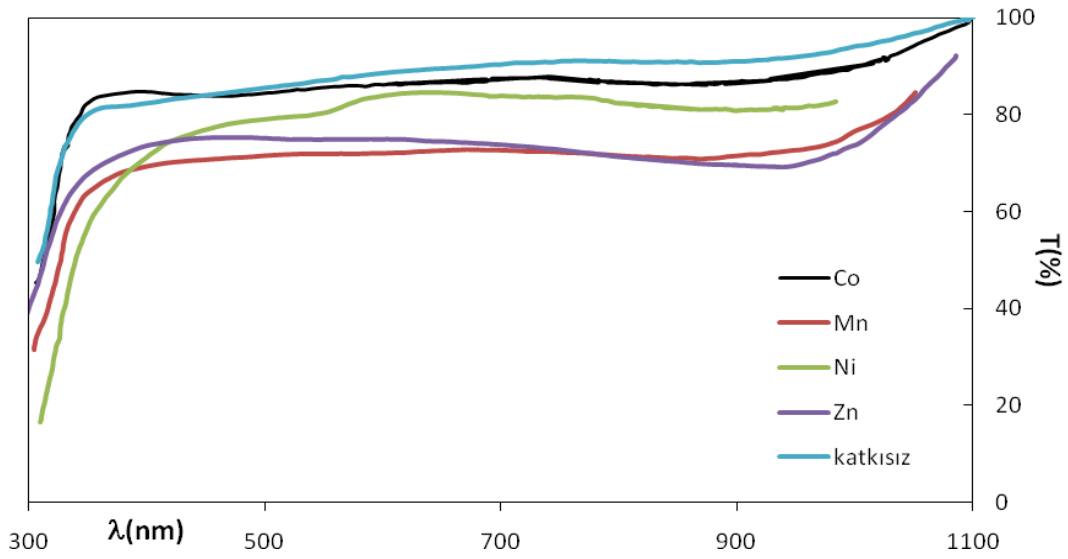
Co katkı miktarı (mg/ml)	R_s (k Ω)	R_p (k Ω)	V_{oc} (V)	J_{cs} (mAcm ⁻²)	η % (100mW/cm ²)
0	2.06	7.4	0.12	1.18	0.097
1	2.68	33.49	0.2	1.58	0.253
3	3.99	3.65	0.308	1.93	0.218
10	0.905	3.54	0.424	5.9	1.318
50	0.96	7.94	0.42	4.5	1.062
100	1.56	10.22	0.275	1.18	0.292

Farklı katkı miktarlı Co katkı ile hazırlanan TiO₂ filmlerle üretilen güneş pillerinin akım gerilim, ışığa duyarlılık spektrumları ve bunlardan hesaplanan parametreler göz önüne alındığında, 10mg/ml Co katkılı yapının optimal olduğu bu durum için parametreler incelendiğinde, iyi doğrultma veren sistemde ideallik faktörün düşük bariyer yüksekliğinin ise diğer katkılara kıyasla en büyük olduğu görülmektedir. Bu durum bize ara yüzeyde konumlanan Co atomlarının yük iletimine katıldığını ve bu nedenle güneş pili parametrelerinin iyileştiğini düşünülmektedir.

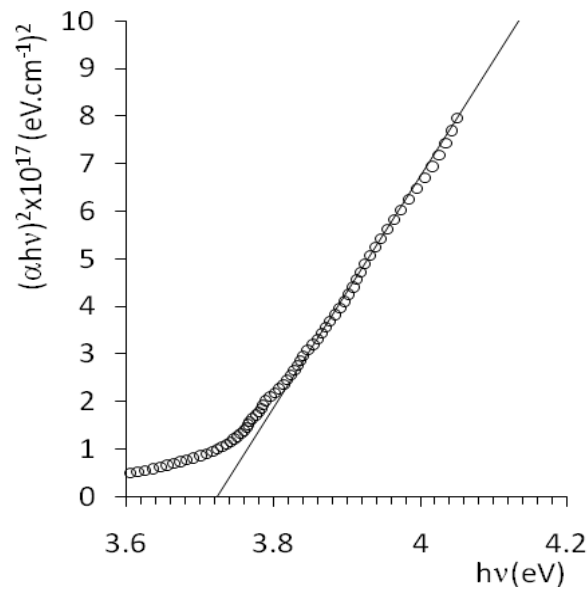
Co katkının 10mg/ml değerinin üstüne çıkmasıyla CoO₂ yapıların oluşması ve dolayısıyla kusurların çoğalmasıyla eklem bozmaktadır.

4.7 Bazı Geçiş Metalleri (Co, Mn, Ni, Zn) Katkılı TiO₂ ince Filmlerin Optik Özellikleri

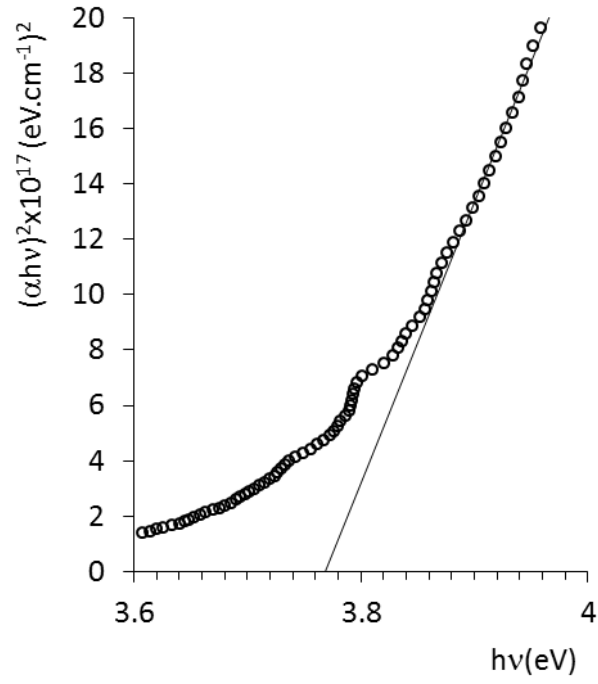
Bazı geçiş metallerinin (Co, Mn, Ni, Zn) TiO₂ filmlerin optik özelliklerine etkisinin incelenmesi için bölüm 3.2’de anlatılan film üretme sürecinde TiO₂ solüne 10mg/ml metal tuzları (Co, Mn, Ni, Zn) katılarak katkılı TiO₂ filmler üretildi. Şekil 4.39 - Şekil 4.42 arasında farklı geçiş metal katkıları için geçirgenlik spektrumu ve $(\alpha h\nu)^2$ ’nin foton enerjisine bağlı değişim grafikleri bulunmaktadır. Grafiklerden filmlerin enerji band aralıkları daha önce bahsettiğimiz yöntemle belirlenmiştir.



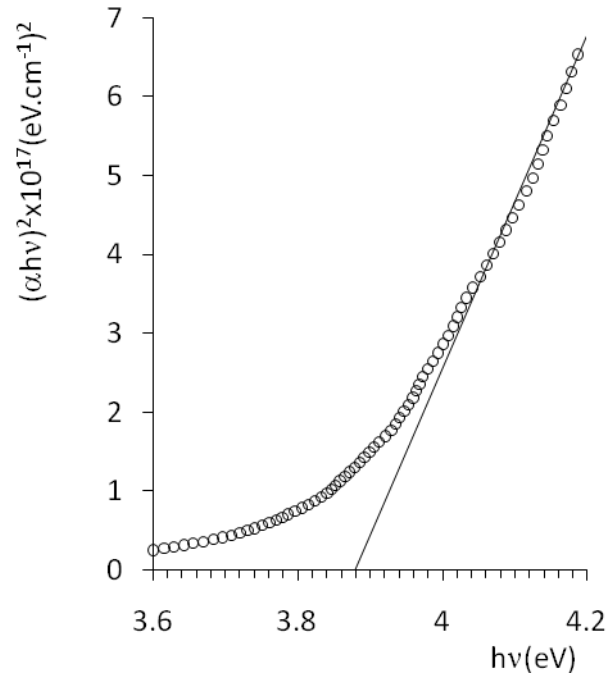
Şekil 4.39 Bazı geçiş metalleri ile katılanmış TiO₂ ince filmlerin optik geçirgenlik spektrumları.



Şekil 4.40 10mg/ml Mn katkılı TiO₂ ince film için $(\alpha h\nu)^2$ ’nin foton enerjisiyle değişimi.



Şekil 4.41 10mg/ml Ni katkılı TiO₂ ince film için $(\alpha hv)^2$ 'nin foton enerjisiyle değişimi.

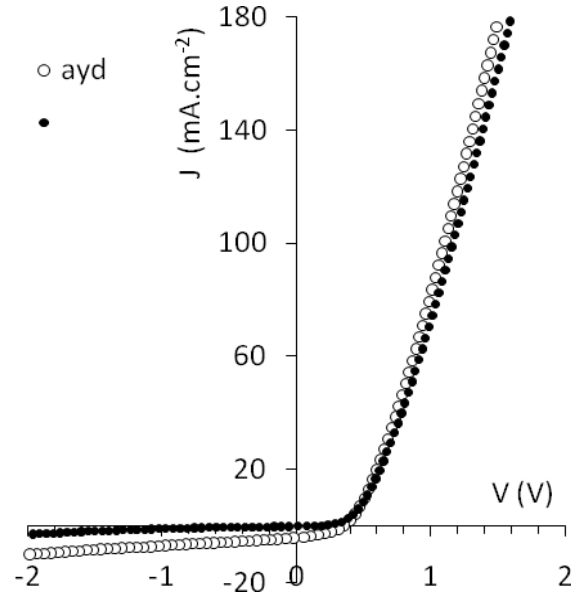


Şekil 4.42 10mg/ml Zn katkılı TiO₂ ince film için $(\alpha hv)^2$ 'nin foton enerjisiyle değişimi.

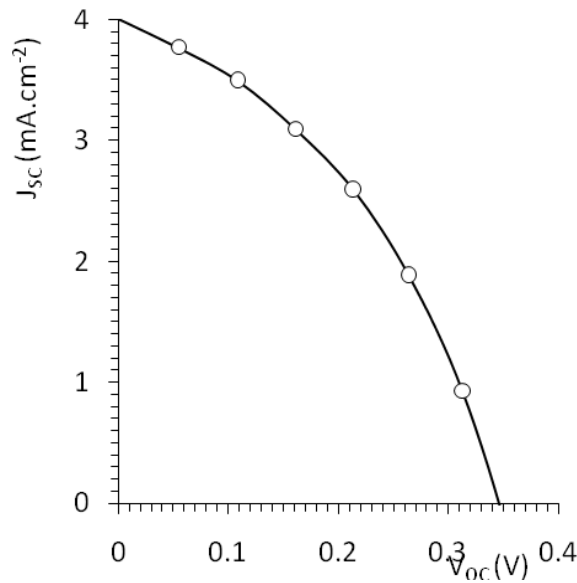
Bazı geçiş metallerinin TiO₂ yapıya 10mg/ml katkılanmasıyla enerji band aralığı değişimleri incelendiğinde, daha önceki bölümlerde katkısız TiO₂ yapı için 3.82eV olarak belirlenen enerji band aralıklarının Co, Mn, Zn ve Ni katkılı olduğunda 3.72eV - 3.88eV aralığında değiştiği belirlenmiştir.

4.8 Metal Katkının Au/TiO₂/p-Si Eklemlerin Elektriksel ve Fotovoltaik Karakteristiklerine Etkisi

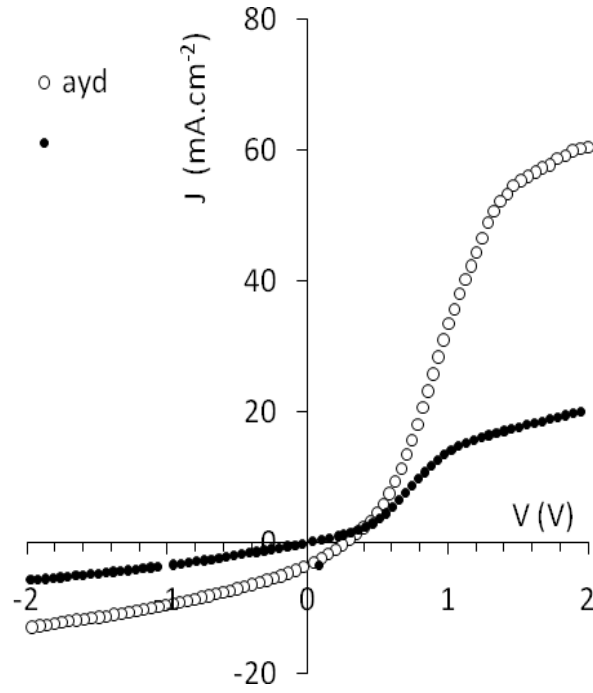
Geçiş metalleri (Co, Mn, Ni, Zn) ile katkılı TiO₂ filmlerle hazırlanan Au/TiO₂/p-Si eklemlerin katkı metal cinsinin elektriksel ve fotovoltaik özelliklerine etkisinin incelenmesi için farklı metal katkıları (10mg/ml) ile hazırlanan Au/TiO₂(geçiş metal)/p-Si yapıların akım gerilim karakteristikleri Şekil 4.52 - Şekil 4.58 arasında görülmektedir.



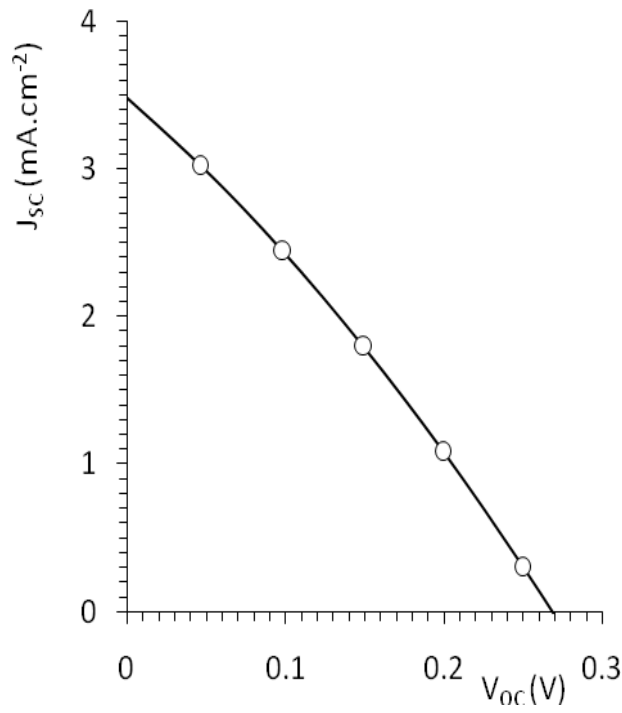
Şekil 4.43 10mg/ml Mn katkılı Au/TiO₂(Mn)/p-Si yapının karanlıkta ve aydınlıkta (66mW/cm²) akım gerilim karakteristiği.



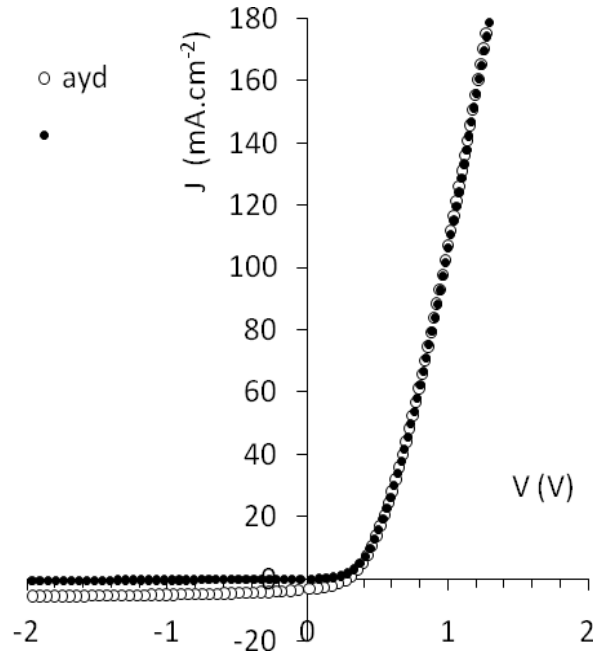
Şekil 4.44 10mg/ml Mn katkılı TiO₂ film ile hazırlanan Au/TiO₂(Mn)/p-Si yapının açık devre gerilimi-kısa devre akımı ile değişimi.



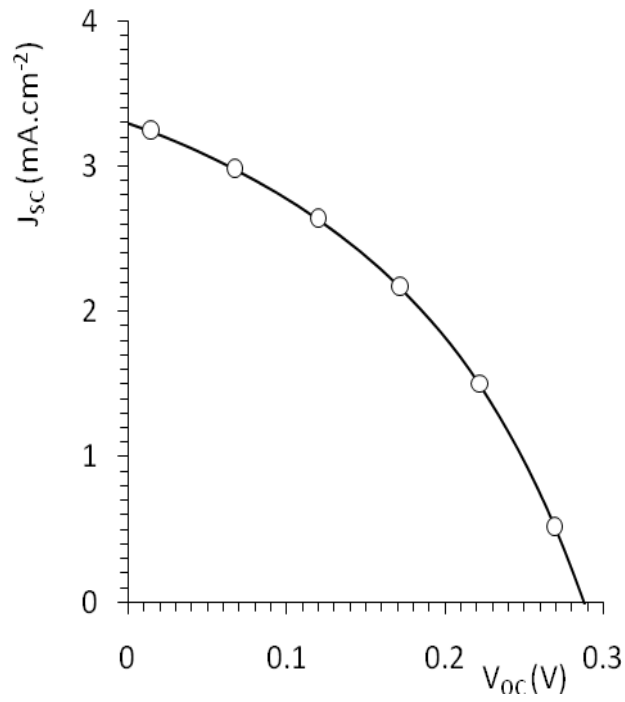
Şekil 4.45 10mg/ml Ni katkılı Au/TiO₂(Ni)/p-Si yapının karanlıkta ve aydınlıkta (66mW/cm²) akım gerilim karakteristiği.



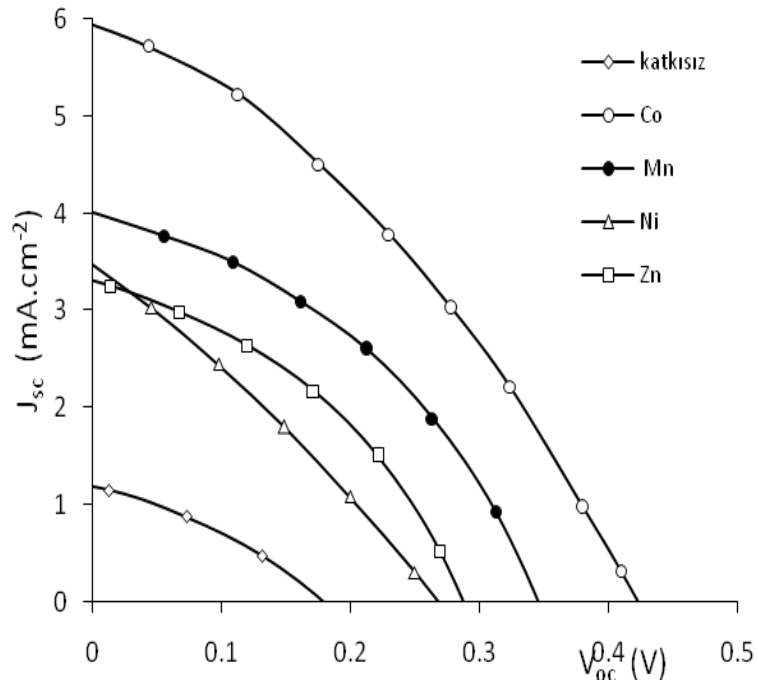
Şekil 4.46 10mg/ml Ni katkılı TiO₂ film ile hazırlanan Au/TiO₂(Ni)/p-Si yapının açık devre gerilimi-kısa devre akımı ile değişimi.



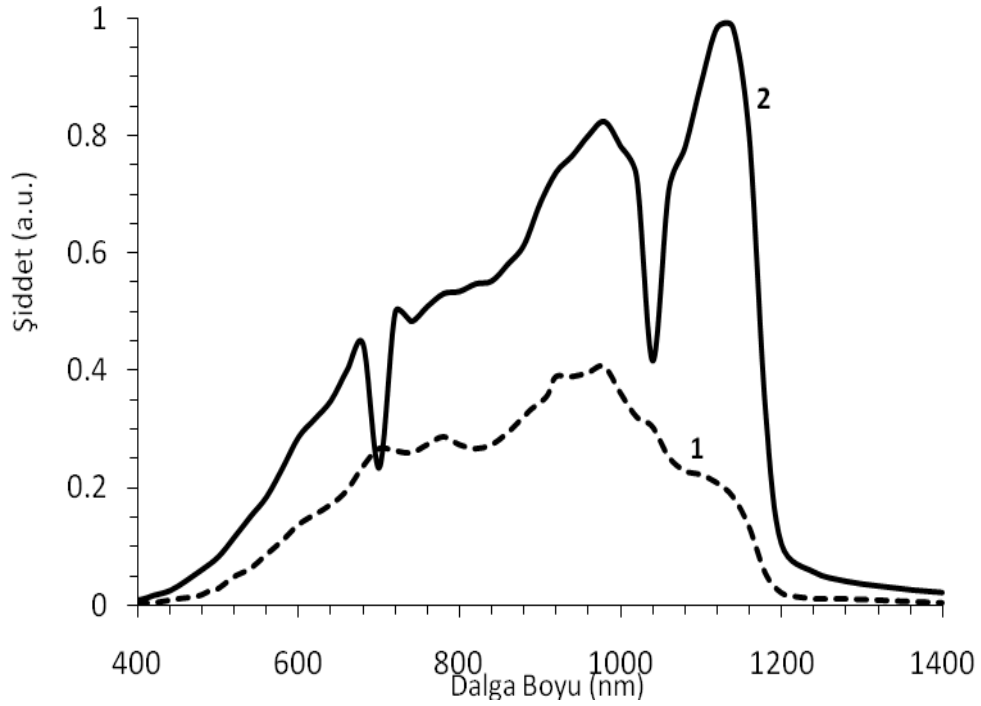
Şekil 4.47 10mg/ml Zn katkılı Au/TiO₂(Zn)/p-Si yapının karanlıkta ve aydınlıkta (66mW/cm²) akım gerilim karakteristiği.



Şekil 4.48 10mg/ml Zn katkılı TiO₂ film ile hazırlanan Au/TiO₂(Zn)/p-Si yapının açık devre gerilimi-kısa devre akımı ile değişimi.



Şekil 4.49 Geçiş metalleri katkılı TiO_2 ince film ile hazırlanan $\text{Au/TiO}_2(\text{geçiş metali})/\text{p-Si}$ yapının açık devre gerilimi-kısa devre akımı ile değişimi.



Şekil 4.50 (1) $\text{Au/TiO}_2/\text{p-Si}$, (2) $\text{Au/TiO}_2(\text{Mn:10mg/ml})/\text{p-Si}$ yapının ışığa duyarlılık spektrumu.

Şekil 4.50'de görüldüğü gibi 10mg/ml mangan katkılı TiO_2 ince filmlerin ışığa yüksek duyarlılık gösterdiği görülmektedir.

Çizelge 4.4 TiO₂(geçiş metalleri)/p-Si için I-V karakteristiklerinden elde edilen parametreler.

	I_d/I_t	$I_{t(ayd)}/I_{t(kar)}$	$\phi_b(eV)$	n
Katkısız	155	3.72	0.67	2.40
Co	733	133.2	0.78	1.17
Mn	86.0	8.31	0.68	3.33
Ni	3.91	2.74	0.65	4.46
Zn	322	15.63	0.70	1.60

Çizelge 4.5 TiO₂(geçiş metalleri)/p-Si yapıların güneş pili parametreleri.

	$R_s(k\Omega)$	$R_p(k\Omega)$	$V_{oc}(V)$	$J_{cs}(mAcm^{-2})$	FF	$\eta \%$
Katkısız	2.06	7.4	0.12	1.18	0.297	0.097
Co	0.905	3.54	0.424	5.9	0.347	1.318
Mn	0.84	4.67	0.345	4	0.4	0.833
Ni	2.13	2.13	0.27	3.5	0.28	0.406
Zn	0.804	5.23	0.285	3.3	0.285	0.564

Akım gerilim karakteristiklerinden hesaplanan Çizelge 4.4 ve Çizelge 4.5'teki veriler ele alındığında Co için eklemenin doğrultmasının ve ışığa duyarlılığın en fazla olduğu güneş pili parametrelerinin de Co katkıda diğerlerine göre daha iyi olduğu belirlenmiştir

SONUÇ VE ÖNERİLER

- 1- Katkısız, kobalt katkılı ve diğer bazı geçiş metalleri ile katkılı TiO_2 ince filmler “titanium isopropoxide” kullanılarak döndürme metoduyla cam ve p-Si altlıklar üzerine homojen olarak kaplanmıştır.
- 2- Katkısız TiO_2 ince filmlerin XRD spektrumları, bunların amorf yapıda oluştuğunu göstermiştir. Bu filmlerin kırılma indisinin dalga boyuna bağlı değişimi incelendiğinde, 38.7nm ve 687nm dalga boyuna karşılık gelen yaklaşık değeri 2.012 olarak belirlenmiştir. Bu değer literatürle uyumludur.
Katkısız filmlerin SEM görüntüleri ise bunların tüm taşıyıcı yüzeyine homojen olarak kaplandığını göstermiştir.
- 3- Bu filmlerin optik geçirgenlik eğrilerinden yararlanılarak enerji band aralığı 3.82eV olarak belirlenmiştir. Bu değer literatürle uyumludur.
- 4- Filmler 1 kat yerine çoklu katlar şeklinde hazırlanarak, kata bağlı değişimler incelenmiştir. Kat sayısı arttıkça filmlerin yukarıdaki yöntemle hesaplanan band aralıklarının 3.805eV ile 3.88eV arasında düzensiz olarak değiştiğinin gözlenmesi, her film katı aralıklarında filmin homojenliğinin bozulması şeklinde yorumlanmıştır.
- 5- Kata bağlı olarak filmlerin I-V örnekleri yapılmış ve fotovoltaiik karakteristik parametreleri (seri direnç, paralel direnç, J_{sc} , V_{oc} , FF, η) belirlenmiştir. 1 kat, 3 kat ve 5 kat kaplı örneklerden en iyi değerleri Çizelge 4.1’de görüldüğü gibi tek kat kaplanmış olan örnek göstermiştir.

- 6- “Titanium isopropoxide” içine kobalt tuzu değişik oranlarda ilave edilerek katkı filmler hazırlanmış, optik ve elektriksel ölçümleri tekrarlanmıştır. Kobalt oranının 1mg/ml’den 10mg/ml’ye kadar değişmesiyle yasak band aralığının değişmediği ve 10mg/ml ile 100mg/ml aralığında ise keskin olarak azaldığı görülmüştür.
- 1-10mg/ml kobalt katkı aralığında Co atomlarının TiO_2 örgüsüne yerleşmediği ve yapıda kristalik bir değişim oluşturmadağı gözlenmiş, ancak katkılamanın artmasıyla bu atomların Ti atomları yerine geçerek filmin CoO_2 yapıya doğru yeni bir yapıyı oluşturmuş olabileceği düşünülmüştür.
- 7- 10mg/ml kobalt katkı TiO_2 ince filmler ışığa yüksek duyarlılık göstermektedir. Bunun nedeni kobalt iyonlarının yük iletimine katılmalarıdır. İdealite faktörünün düşmesi ve bariyer yüksekliğinin artması bunun bir göstergesidir.
- 8- Ara yüzeyde konumlanan Co atomlarının yük iletimine katıldığını ve bu nedenle güneş pili parametrelerinin iyileştiğini düşünmekteyiz.
- Co katkının 10mg/ml değerinin üstüne çıkmasıyla CoO_2 yapıların ve dolayısıyla kusurların çoğalması eklemi bozmaktadır. Kobalt metalinin fotovoltaiik özellikleri iyileştirmiş olması nedeniyle kobaltın en iyi değeri baz alınarak diğer geçiş metallerinin de bu etkileri incelenmiş ve kobalt ile diğer geçiş metalleri arasında kıyaslama yapılmıştır.
- 9- Bu tez çalışmasında geçiş metalleri katkısının TiO_2 ince filmlerin fotovoltaiik özelliklerinin arttırdığı gözlenmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Musa, M.Z., Sarah, M.S.P., Shariffudin, S.S., Mamat, M.H. ve Rusop, M., (2010). "A Study on Ohmic Contact of Different Metal Contact Materials on Nanostructured Titanium Dioxide (TiO₂) Thin Film", International conference on Electronic Divices, Systems and Applications, 412-414.
- [2] Könenkamp, R. ve Rieck, I., (2000). "Electrical properties of Schottky diodes on nano-porous TiO₂ films", Materials Science and Engineering, B69–70; 519–521.
- [3] Bengi, A., Aydemir, U., Altındal, Ş., Özen Y. ve Özçelik, S., (2010). "A comparative study on the electrical characteristics of Au/n-Si structures with anataze and rutile phase TiO₂ interfacial insulator layer", Journal of Alloys and Compounds,.
- [4] Xue, H., Chen, W., Liu, C., Kong, X., Qu, P., Lui, Z., Zhou, J., Shen, L., Zhong, Z. ve Ruan, S., (2008). "Fabrication of TiO₂ Schottky Barrier Diodes by RF Magnetron Sputtering", Proceedings of the 3rd IEEE Int. Conf. On Nano/Micro Engineered and Molecular Systems, 108-110.
- [5] Altuntaş, H., Bengi, A., Asar, T., Aydemir, U., Sarıkavak, B., Özer, Y., Altındal, Ş. and Özçelik, S., (2010). "Interface state density analyzing of Au/TiO₂(rutile)/n-Si Schottky barrier diode", Surface and InterFace Analysis, 1257-1260.
- [6] Elfanaoui, A., Elhamri, E., Boukaddat, L., Ihlal, A., Bouabid, K., Laanab, L., Taleb, A. ve Portier, X., (2011). "Optical and structural properties of TiO₂ thin films prepared by sol-jel spin coating", International Journal of Hydrogen Energy, 1-4.
- [7] Abdul Hamid, M. and Rahman, I.A., (2003). "Preparation of Titanium Dioxide (TiO₂) thin films by sol-jeldip coating method", Malaysian Journal Of Chemistry, 86-91.
- [8] Daoud, W.A., Xin, J.H., Zhang, Y. ve Qi, K., (2005). "Surface characterization of thin titania films prepared at low temperatures", Journal of Non-Crystalline Solids, 351:1486-1490.
- [9] Karuppuchamy, S. And Jeong, J.M., (2005). "Super-hydrophilic amorphous titanium dioxide thin film deposited by cathodic electrodeposition", Materials Chemistry and Physics, 251-254.

- [10] Vicente, G.S., Morales, A. ve Gutierrez, M.t., (2001). "Preparation and characterization of sol_gel TiO₂ antireflective coatings for silicon", Thin Solid Films, 391:133-137.
- [11] Rothschild, A., Levakov, A., Shapira, Y., Ashkenasy, N. Ve Kamem, Y., (2003). "Surface photovoltage spectroscopy study of reduced and oxidized nanocrystalline TiO₂ films", Surface Science, 532-535:456-460.
- [12] Karunagaran, B., Chung, S.J., SUH, E.K. ve Mangalara, J., (2005). "Dielectric and Transport Properties of Magnetron Sputtered Titanium Dioxide Thin Films" Physica B, 369:129-134
- [13] Türkan, İ., (2000). TiO₂ ve Katkılı TiO₂ İnce Filmlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [14] KAYA, Ö., (2002). Characterization of TiO₂ thin films prepared by sol-jel processing, Yüksek Lisans Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [15] Caferov, T., (1998). Yarıiletken Fiziği-1, Yıldız Teknik Üniversitesi Basım-Yayın Merkezi, İstanbul.
- [16] Yoğurtçu, Y.H., (2005). Katıhal Fiziği, Aktif Yayın Evi, Erzurum.
- [17] Çelik, A., (2006). Ni/Si Eklemlerin Elektrik ve Optik Karakteristikleri, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [18] Karabay, I., (2010-Güz). Yarıiletkenler Fiziği Ders Notları, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- [19] Zorcan, M., (1996). p-n Kavşaklar, Bitirme Çalışması, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Fakültesi, Trabzon.
- [20] Sze, M.S., (2007). Physics of Semiconductor Devices, Third edition, A John Wiley & Sons, Inc., Publication, California.
- [21] Elagöz, Y., (2000). Schottky Diyotların Elektriksel Karakteristikleri, Bitirme Çalışması, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Fakültesi, İstanbul.
- [22] Bardakçı, S., (2007). Sol-jel Yöntemiyle Hazırlanan TiO₂ İnce Filmlerin Optik Özelliklerinin Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- [23] Şam, D.E., (2007). Saf ve Katkılı TiO₂ Filmlerin Optik, Yapısal ve Fotoaktivite Özellikleri, doktora tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [24] Gökgöz, E.E., (2010). Renklendirilmiş Organik TiO₂ ile Kaplanmış Camların Yapısal, Optik ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- [25] Vossen, J.L., (1991). Thin Film Processes, Academic Press, San Diego.
- [26] Oruç, Luş, Ç., (2010-Bahar). İnce Film Fiziği Ders Notları (Bölüm 4), Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.

- [27] Caferov, T., (2000). Katıhal Elektroniği, Yıldız Teknik Üniversitesi Basım-Yayın Merkezi, İstanbul.
- [28] Özbey, E.P., (2004). Sol-jel Yöntemiyle Hazırlanan $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ esaslı yansıtmacı kaplamalar, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [29] Brinker, C.J. ve Scherer, G.W., (1990). Sol-jel Science: The Physics and Chemistry of Sol-jel Processing, Academic Press, San Diego.
- [30] Polat, E., (1995). Güneş Pilleri, Bitirme Çalışması, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Fakültesi, Trabzon.
- [31] Güneş, S., (2010-Bahar). Organik Elektronik Ders Notları, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- [32] Wikipedia, p-n Junction, <http://ca.wikipedia.org/wiki/Fitxer:PnJunction-Diode-ForwardBias.PNG>, 03 Mayıs 2011.
- [33] Wikipedia, TiO_2 , <http://en.wikipedia.org/wiki/Tio2>, 07 Nisan 2010.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Sevdıye ÖZTÜRK
Doğum Tarihi ve Yeri : 13.12.1984 /HASKOVA
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : sevdıyeozturk@yahoo.com.tr

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Fizik	Yıldız Teknik Üniversitesi	2011
Lisans	Fizik	Anadolu Üniversitesi	2009
Lise	Fen	Ulubatlı Hasan A.L.	2003

YAYINLARI

Bildiri

1. I. KARABAY, S. AYDIN YÜKSEL, F. ONGÜL, **S. ÖZTÜRK**, M. ASLI, “ Strucrtural and Optical Characterization of TiO₂ Thin Films Prepared by Sol-Gel Process”, APMAS, Antalya, 2011.

Proje

1. Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Projesi: 2011-01-01YULAP03.