T.C.
DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MAKROSİKLİK LİGANDLARIN GEÇİŞ METAL KOMPLEKSLERİ İLE OLUŞTURULAN HETEROEKLEMLERİN ELEKTRİKSEL VE OPTİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Cihat ÖZAYDIN

DOKTORA TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

DİYARBAKIR
Aralık-2012

T.C

DİCLE UNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ

DİYARBAKIR

Cihat ÖZAYDIN tarafından yapılan "**Makrosiklik Ligandların Geçiş Metal Kompleksleri İle Oluşturulan Heteroeklemlerin Elektriksel ve Optiksel Özelliklerinin İncelenmesi**" konulu bu çalışma, jürimiz tarafından Fizik Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyesinin

Ünvanı Adı Soyadı

Başkan: Prof. Dr. Tahsin KILIÇOĞLU

Üye : Prof. Dr. Güven ÇANKAYA

Üye : Prof. Dr. Hamdi TEMEL

Üye : Doç. Dr. M. Halim BAŞKAN

Üye : Doç. Dr. Kemal AKKILIÇ (Danışman)

Tez Savunma Sınavı Tarihi: 28/12/2012

Yukarıdaki bilgilerin doğruluğunu onaylarım.

.../.../2012

Prof. Dr. Hamdi TEMEL

ENSTİTÜ MÜDÜRÜ

(MÜHÜR)

TEŞEKKÜR

Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne doktora tezi olarak sunduğum bu çalışma sayın Doç. Dr. Kemal AKKILIÇ'ın rehberliğinde gerçekleştirilmiştir. Çalışmam boyunca ilgisini ve desteğini hiçbir şekilde esirgemeyen hocam Doç. Dr. Kemal AKKILIÇ'a teşekkürlerimi sunarım.

Tezimin laboratuar çalışmaları sırasında yardımlarını gördüğüm Yrd. Doç. Dr. Y. Selim OCAK'a, Çalışmalarımı yürütebilmem için Diyarbakır'a gitmem de izin ve desteklerinden dolayı Batman Üniversitesi'ne ve Dekanımız Prof. Dr. Tahsin KILIÇOĞLU'na, tezimin eksikliklerinin giderilmesinde yardımları ve hoşgörülerinden dolayı Prof. Dr. Hamdi TEMEL'e ve Doç. Dr. Halim BAŞKAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışma süresince hep yanımda olan, beni destekleyen ve fedakârlıkta bulunan eşime ve manevi desteğinden dolayı kızıma çok teşekkür ederim. Ayrıca bugünlere ulaşmam da en büyük paya sahip olan Anneme ve Babama sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışması Dicle Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü (DÜBAP) tarafından 10-ZEF-126 numaralı proje ile desteklenmiştir.

Cihat ÖZAYDIN

Aralık 2012

İÇİNDEKİLER

Sayfa

TEŞEKKÜR…… I

İÇİNDEKİLER…… II

ÖZET…… IV

ABSTRACT…….. V

ÇİZELGE LİSTESİ……..... VI

ŞEKİL LİSTESİ…….. VII

KISALTMA VE SİMGELER……..... X

1. GİRİŞ……..... 1

2. KAYNAK ÖZETLERİ…….. 5

3. MATERYAL ve METOT……..… 15

3.1. Kuramsal Temeller……... 15

3.1.1. Metal–Yarıiletken Kontaklar …….. 15

3.1.1.1. Metal/n-tipi Yarıiletken Doğrultucu (Schottky) Kontaklar……. 16

3.1.1.2. Metal/n-tipi Yarıiletken Omik Kontaklar …… 19

3.1.1.3. Metal/p-tipi Yarıiletken Doğrultucu (Schottky) Kontaklar …… 20

3.1.1.4. Metal/p-tipi Yarıiletken Omik Kontaklar …… 22

3.1.1.5. Metal/n-tipi Yarıiletken/Metal Yapısı ……..... 23

3.1.1.6. Engel Yüksekliği Üzerine İdeal Olmayan Etkiler ……..…….. 23

İmaj Kuvvet Düşme Etkisi .…… 23

Ara yüzey Durumları ……... 26

3.1.1.7. Metal–Yarıiletken Kontaklarda Akım İletim Mekanizmaları.……. 30

Termoiyonik Emisyon Teorisi (TE) ……..…….. 31

Difüzyon Teorisi ……...…….. 35

Termiyonik Emisyon-Difüzyon Teorisi …….. 36

3.1.1.8. Schottky Diyotlarda Seri Direnç Etkisi ……... 38

3.1.1.9. Schottky Engel Diyotların Kapasitesi ……. 39

3.1.2. Katıların Optik Özellikleri …….. 41

3.1.2.1. Optik Soğurma …… 43

3.2.2.2. Temel Soğurma Olayı 43
Direkt Band Geçişi 44
İndirekt (Dolaylı) Band Geçişi 46
3.1.2.3. Spektroskopik Elipsometri Tekniği 47
3.2. Materyal 49
3.2.1. Geçiş Metalleri ve Koordinasyon Bileşikleri 51
3.2.1.1. Renk..... 52
3.2.1.2. Koordinasyon Bileşikleri..... 52
3.3. Metot..... 53
3.3.1. Cu(II) Komplekslerinin İnce Filmlerinin Oluşturulması..... 53
3.3.2. Cu(II) Kompleks İnce filmlerinin Optik Özelliklerinin Ölçülmesi..... 55
3.3.3. Au/Cu(II) kompleks/ n-Si Schottky Yapılarının Oluşturulması..... 56
3.3.3.1. Yarıiletken Numunelerin Temizlenmesi..... 56
3.3.3.2. Diyotların Oluşturulması..... 56
3.3.4. Akım-Gerilim ve Kapasite-Gerilim Ölçümlerinin Alınması..... 58
4. ARAŞTIRMA BULGULARI 59
4.1. Giriş..... 59
4.2. Cu(II) Kompleks İnce Filmlerinin Optik Özellikleri..... 59
4.2.1. Cu(II) Kompleks İnce Filmlerinin UV-VIS Spektrometre Ölçümleri..... 59
4.2.2. Cu(II) Kompleks İnce Filmlerinin Elipsometre Ölçümleri..... 63
4.3. Cu(II) Kompleks İnce Filmlerinin Elektriksel Özellikleri..... 72
4.3.1. Au/Cu(II) kompleks/n-si Yapılarının Akım-Gerilim (I-V) Ölçümleri..... 72
4.3.2. Au/Cu(II) kompleks/n-si Yapılarının Kapasite-Gerilim (C-V) Ölçümleri..... 81
4.3.3. Au/Cu(II) kompleks/n-Si Yapılarının Fotoelektriksel Özelliklerinin İncelenmesi..... 88
5. TARTIŞMA VE SONUÇ..... 93
6. KAYNAKLAR..... 103
ÖZGEÇMİŞ..... 109

ÖZET

MAKROSİKLİK LİGANDLARIN GEÇİŞ METAL KOMPLEKSLERİ İLE OLUŞTURULAN HETEROEKLEMLERİN ELEKTRİKSEL VE OPTİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

DOKTORA TEZİ

Cihat ÖZAYDIN

DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI

2012

Bu çalışmada, elektriksel ve optiksel özelliklerini incelemek için daha önce sentezlenmiş, π bağları açısından zengin ve ligandları farklı olan **$[Cu_2(L^5)(NO_3)_2][NO_3]_2$**, **$[Cu_2(L^2)(NO_3)_2][NO_3]_2$**, **$[Cu_2(L^7)(ClO_4)_2][ClO_4]_2$**, **$[Cu_2(L^8)(ClO_4)_2][ClO_4]_2$** ve **$[Cu_2(L^4)(ClO_4)_2][ClO_4]_2$** organik Cu(II) kompleksleri kullanıldı. Kompleksler sırasıyla C1, C2, C3, C4 ve C5 ile adlandırıldı. Optiksel özelliklerin incelenmesi için komplekslerin ince filmleri cam ve n-Si üzerine spin kaplama metodu ile oluşturuldu. Cam üzerine oluşturulan ince filmlerin UV-VIS spekrometresi soğurma ölçümlerinden optiksel enerji band aralığı (E_g) belirlendi. n-tipi Si altlık üzerine oluşturulan ince filmlerinin spektroskopik elipsometre ölçümlerinden kırılma indisi (n) ve sönüm katsayısı (k) gibi optiksel parametrelerinin spektrumları belirlendi. Elektriksel özelliklerinin incelenmesi için komplekslerin ince filmleri inorganik yarıiletkenler üzerine spin kaplama metodu ile oluşturuldu. Böylece organik-inorganik (OI) yapıları oluşturuldu. Au metalinin organik-inorganik yapılar üzerine buharlaştırılması ile metal/organik/yarıiletken (Au/Cu(II) kompleks/n-Si) yapısı oluşturuldu. Ligandları farklı olan Cu(II) kompleksleri ile oluşturulan Au/Cu(II) kompleks/n-Si yapılarının elektriksel karakterizasyonu için karanlıkta ve oda sıcaklığında akım-gerilim (I-V) ölçümleri alındı. İdealite faktörü (n), engel yüksekliği (ϕ_b) ve doyma akımı (I_0) gibi diyot parametreleri belirlendi ve literatürdeki ara tabakasız Au/n-Si diyotları ile karşılaştırıldı. I-V ölçümlerinden hesaplanan diyot parametreleri Cheung fonksiyonları ile yeniden hesaplandı ve karşılaştırıldı. Tüm yapıların farklı frekanslarda ve oda sıcaklığında kapasite-gerilim (C-V) ölçümleri alındı. C-V ölçümlerinden elde edilen sonuçlar I-V ölçümlerinden elde edilenlerle karşılaştırıldı. Ayrıca metal/organik/yarıiletken yapısının fotoelektriksel karakterizasyonu için tüm yapıların I-V ölçümleri güneş simülatörü ile 100 mW/cm^2 ışık şiddetine ve AM1.5 spektrumuna sahip ışık altında alınarak incelenmiş ve kısa devre akımı (I_{sc}) ve açık devre gerilimi (V_{oc}) gibi fotovoltaik parametreleri belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Cu(II) kompleks, İnce film, Schottky diyot, Organik-inorganik heteroeklem, Elektriksel özellikler, Optik özellikler

ABSTRACT

ELECTRICAL AND OPTICAL PROPERTIES OF HETEROJUNCTION FORMED BY METAL COMPLEXES OF MACROCYCLIC LIGANDS
PhD THESIS

Cihat ÖZAYDIN

DEPARTMENT OF PHYSICS
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
UNIVERSITY OF DICLE

2012

In this study, previously synthesized **$[Cu_2(L^5)(NO_3)_2][NO_3]_2$**, **$[Cu_2(L^2)(NO_3)_2][NO_3]_2$**, **$[Cu_2(L^7)(ClO_4)_2][ClO_4]_2$**, **$[Cu_2(L^8)(ClO_4)_2][ClO_4]_2$** and **$[Cu_2(L^4)(ClO_4)_2][ClO_4]_2$** organic Cu(II) complexes which have rich π bonds and different ligands were used to examine the electrical and optical properties. The complexes were named as C1, C2, C3, C4 and C5, respectively. Thin films of Cu(II) complexes were formed by spin coating method on glass and n-Si substrates to investigate optical properties. Optical energy band gap (E_g) of thin films which formed on glass substrate were determined by measuring the UV-VIS absorption spectrometry. Optical parameters such as refractive index (n) and extinction coefficient (k) spectra of thin films on n-type Si substrate were determined by spectroscopic ellipsometry measurements. To investigate the electrical properties, thin films of the complexes were formed by spin coating on inorganic semiconductors. Thus organic-Inorganic (OI) structures were fabricated. Metal/Organic/Inorganic (Au/Cu(II) complex/n-Si) structure was created by evaporation of Au metal on organic/inorganic structure. For electrical characterization of Au / Cu(II) complex / n-Si structures current-voltage (I-V) measurements were taken at room temperature in the dark conditions. Diode parameters such as ideality factor (n), barrier height (ϕ_b) and saturation current (I_0) were determined and obtained parameters have been compared with Au/n-Si diode in the literature. Obtained results from I-V measurements have been also compared with results re-calculated by Cheung's method. Capacity-voltage (C-V) measurements of all structures were taken at different frequency and room temperature. The results obtained from I-V measurements have been compared with those obtained from C-V measurements. Furthermore, photoelectrical characterization of metal/organic/semiconductor structures were investigated from I-V measurement under a solar simulator with 100 mW/cm^2 light intensity and AM1.5 condition and their photovoltaic parameters such as short-circuit current (I_{sc}) and open circuit voltage (V_{oc}) were determined.

Key Words: Cu (II) complex, Thin films, Schottky diode, Organic-inorganic heterojunction, Electrical properties, , Optical properties

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge No		Sayfa
Çizelge 3.1.	Cam için komplekslerin spin kaplama parametreleri	54
Çizelge 3.2.	n-Si için komplekslerin spin kaplama parametreleri	55
Çizelge 4.1.	Au/Cu(II) kompleks/n-si diyotlarının *ln(I)-V* grafiklerinden elde edilen elektriksel parametreleri	77
Çizelge 4.2.	Au/Cu(II) kompleks/n-si diyotlarının Cheung fonksiyonları kullanılarak hesaplanan elektriksel parametreleri	81
Çizelge 4.3.	C-V ve I-V ölçümlerinden hesaplanan engel yükseklikleri	88
Çizelge 4.4.	100 mW/cm^2 ışık altında -1 V'ta diyotların ışığa karşı duyarlılıkları, V_{oc}, I_{sc} değerleri	92

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil No		Sayfa
Şekil 3.1.	Kontaktan önce metal ve n-tipi yarıiletkene ait enerji-band diyagramları	17
Şekil 3.2.	Kontaktan sonra oluşan enerji-band diyagramı	18
Şekil 3.3.	$\phi_m < \phi_s$ durumu için metal/*n*-tipi yarıiletken omik kontağa ait enerji bant diyagramı	19
Şekil 3.4.	Metal/*p*-tipi yarıiletken doğrultucu (Schottky) kontağın enerji-bant diyagramı	21
Şekil 3.5.	Metal/*p*-tipi yarıiletken omik kontağın enerji bant diyagramı	22
Şekil 3.6.	n^+nM yarıiletken diyot yapısının termal dengede enerji-bant diyagramı	23
Şekil 3.7.	a) Bir metal-dielektrik ara yüzünde elektrik alan çizgileri ve imaj yük, b) sıfır elektrik alan ile potansiyel engelindeki bükülme, c) sabit bir elektrik alanda potansiyel engelindeki bükülme	25
Şekil 3.8	Arayüzey tabakalı bir metal/n-tipi yarıiletken kontağın detaylı enerji-band diyagramı	27
Şekil 3.9.	Doğru beslemde metal/n-tipi yarıiletken yapıların farklı akım-iletim kuramları	31
Şekil 3.10.	İmaj-Kuvvet etkisinin dâhil edildiği doğru beslem altında metal-yarıiletken eklemin enerji-band diyagramı	32
Şekil 3.11.	Bir Diyot için seri dirençle birlikte akım-gerilim (I-V) grafiği	38
Şekil 3.12.	Bir yarıiletkenin temel soğurma spektrumu	44
Şekil 3.13.	Yarıiletkenlerde doğrudan geçiş olayı, a) soğurma, b) ışıma	45
Şekil 3.14.	Yarıiletkenlerde dolaylı geçiş olayı, a) soğurma, b) ışıma	46
Şekil 3.15.	Elipsometrinin ölçüm prensibi	48
Şekil 3.16.	Komplekslerin genel sentez aşamaları	49
Şekil 3.17.	$[Cu_2(L^5)(NO_3)_2][NO_3]_2$ kompleksinin kimyasal yapısı	50
Şekil 3.18.	$[Cu_2(L^2)(NO_3)_2][NO_3]_2$ kompleksinin kimyasal yapısı	50
Şekil 3.19.	$[Cu_2(L^7)(ClO_4)_2][ClO_4]_2$ kompleksinin kimyasal yapısı	50
Şekil 3.20.	$[Cu_2(L^8)(ClO_4)_2][ClO_4]_2$ kompleksinin kimyasal yapısı	51
Şekil 3.21.	$[Cu_2(L^4)(ClO_4)_2][ClO_4]_2$ kompleksinin kimyasal yapısı	51

Şekil 3.22. TT-90 Spekroskopik elipsometre cihazının fotoğrafı 55

Şekil 3.23. NVTS-400 Termal buharlaştırma sisteminin fotoğrafı 57

Şekil 3.24. Au/Cu(II)/n-Si yapısının şematik diyagramı 58

Şekil 4.1. Numunelerin optik geçirgenlik spektrumları 60

Şekil 4.2. C1 numunesine ait (a) soğurma spektrumu (b) $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ değişimi 61

Şekil 4.3 C2 numunesine ait (a) soğurma spektrumu (b) $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ değişimi 61

Şekil 4.4. C3 numunesine ait (a) soğurma spektrumu (b) $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ değişimi 62

Şekil 4.5. C4 numunesine ait (a) soğurma spektrumu (b) $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ değişimi 62

Şekil 4.6. C5 numunesine ait (a) soğurma spektrumu (b) $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ değişimi 63

Şekil 4.7. C1 filminin deneysel ve teorik Ψ ve Δ spektrumları 64

Şekil 4.8. C2 filminin deneysel ve teorik Ψ ve Δ spektrumları 65

Şekil 4.9. C4 filminin deneysel ve teorik Ψ ve Δ spektrumları 66

Şekil 4.10. C5 filminin deneysel ve teorik Ψ ve Δ spektrumları 67

Şekil 4.11. C1 filminin kırılma indisi (n) spektrumu 68

Şekil 4.12. C2 filminin kırılma indisi (n) spektrumu 68

Şekil 4.13. C4 filminin kırılma indisi (n) spektrumu 69

Şekil 4.14. C5 filminin kırılma indisi (n) spektrumu 69

Şekil 4.15. C1 filminin sönüm katsayısı (k) spektrumu 70

Şekil 4.16. C2 filminin sönüm katsayısı (k) spektrumu 70

Şekil 4.17. C4 filminin sönüm katsayısı (k) spektrumu 71

Şekil 4.18. C5 filminin sönüm katsayısı (k) spektrumu 71

Şekil 4.19. Au/C1/n-Si diyotuna ait I-V grafiği 72

Şekil 4.20. Au/C2/n-Si diyotuna ait I-V grafiği 73

Şekil 4.21. Au/C3/n-Si diyotuna ait I-V grafiği 73

Şekil 4.22. Au/C4/n-Si diyotuna ait I-V grafiği 74

Şekil 4.23. Au/C5/n-Si diyotuna ait I-V grafiği 74

Şekil 4.24. Au/C1/n-Si diyotuna ait *dV/d(lnI)-I* ve *H(I)-I* grafikleri 78

Şekil 4.25. Au/C2/n-Si diyotuna ait *dV/d(lnI)-I* ve *H(I)-I* grafikleri 79

Şekil 4.26. Au/C3/n-Si diyotuna ait *dV/d(lnI)-I* ve *H(I)-I* grafikleri 79

Şekil 4.27. Au/C4/n-Si diyotuna ait *dV/d(lnI)-I* ve *H(I)-I* grafikleri 80

Şekil 4.28. Au/C5/n-Si diyotuna ait *dV/d(lnI)-I* ve *H(I)-I* grafikleri 80

Şekil 4.29. Au/C1/n-Si diyotunun farklı frekanslardaki C-V grafiği 82

Şekil 4.30. Au/C2/n-Si diyotunun farklı frekanslardaki C-V grafiği 82

Şekil 4.31. Au/C3/n-Si diyotunun farklı frekanslardaki C-V grafiği 83

Şekil 4.32. Au/C4/n-Si diyotunun farklı frekanslardaki C-V grafiği 83

Şekil 4.33. Au/C5/n-Si diyotunun farklı frekanslardaki C-V grafiği 84

Şekil 4.34. Au/C1/n-Si diyotuna ait C^{-2}-V grafiği 85

Şekil 4.35. Au/C2/n-Si diyotuna ait C^{-2}-V grafiği 86

Şekil 4.36. Au/C3/n-Si diyotuna ait C^{-2}-V grafiği 86

Şekil 4.37. Au/C4/n-Si diyotuna ait C^{-2}-V grafiği 87

Şekil 4.38. Au/C5/n-Si diyotuna ait C^{-2}-V grafiği 87

Şekil 4.39. Au/C1/n-Si diyotunun karanlık ve ışık altında I-V karakteristiği 89

Şekil 4.40. Au/C2/n-Si diyotunun karanlık ve ışık altında I-V karakteristiği 90

Şekil 4.41. Au/C3/n-Si diyotunun karanlık ve ışık altında I-V karakteristiği 90

Şekil 4.42. Au/C4/n-Si diyotunun karanlık ve ışık altında I-V karakteristiği 91

Şekil 4.43. Au/C5/n-Si diyotunun karanlık ve ışık altında I-V karakteristiği 91

KISALTMA VE SİMGELER

A	:Diyotun etkin alanı
A^*	:Richardson sabiti
Au	:Altın metali
AC	:Alternatif akım
AM1.5	:Hava kitlesi 1.5
α	:Lineer soğurma katsayısı
C	:Kapasite
Cu	:Bakır metali
$C–V$	:Kapasite–gerilim
Δ	:Ara yüzey tabakası üzerindeki potansiyel
DC	:Doğru akım
D_n	:Elektron difüzyon sabiti
D_{it}	:Yüzey hal yoğunluğu
E_c	:İletkenlik bandının tabanı
E_{fs}	:Yarıiletkenin fermi enerji seviyesi
E_{fm}	:Metalin fermi enerji seviyesi
E_g	:Yarıiletkenin yasak enerji aralığı
E_v	:Değerlik bandının tavanı
eV	:Elektron volt
ε_s	:Yarıiletkenin dielektrik sabiti
ε_0	:Boşluğun dielektrik sabiti
$f(E)$	:Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu
ϕ_0	:Yüzey potansiyeli

ϕ_b :Sıfır beslem engel yüksekliği

ϕ_{bn} :Schottky etkisi ile engel yüksekliği

ϕ_n :İletkenlik bandı ile fermi enerji seviyesi arasındaki

ϕ_m :Metalin iş fonksiyonu

ϕ_s :Yarıiletkenin iş fonksiyonu

$g_c(E)$:İletim bandının durum yoğunluğu

$g_v(E)$:Valans bandının durum yoğunluğu

χ :Yarıiletkenin elektron ilgisi

h :Planck sabiti

I–V :Akım–gerilim

I_0 :Ters beslem doyma akımı

I_{sc} :Kısa devre akımı

ITO :İndiyum kalay oksit

J :Akım yoğunluğu

$J_{s\rightarrow m}$:Yarıiletkenden metale akım yoğunluğu

k :Boltzmann sabiti

λ :Dalga boyu

LED :Işık yayan diyot

m_n^* :Elektronun etkin kütlesi

m_h^* :Hollerin etkin kütlesi

μ_n :Elektron mobilitesi

MS :Metal/yarıiletken

MIS :Metal/yalıtkan/yarıiletken

n :İdealite faktörü

n-Si :n tipi silisyum

p-Si :p tipi Silisyum

N_a :Akseptör konsantrasyonu

N_c :İletkenlik bandındaki taşıyıcı yoğunluğu

N_d :Donor konsantrasyonu

N_{ss} :Arayüzey durum yoğunluğu

υ :Frekans

δ :Yalıtkan tabaka kalınlığı

q :Elektronun yükü

Q_M :Metal üzerindeki yüzey yük yoğunluğu

Q_{sc} :Uzay yük yoğunluğu

Q_{ss} :Yarıiletken yüzey yük yoğunluğu

R_p :Paralel direnç

R_s :Seri direnç

SCLC :Sınırlı uzay yükü akımı

SED :Schottky engel diyot

T :Mutlak sıcaklık

UV :Mor ötesi

V :Uygulanan gerilim

V_{bi} :Built-in potansiyeli

V_{dif} :Difüzyon potansiyeli

V_F :İleri beslem gerilimi

V_n :Yarıiletkenin iletkenlik bandı ile Fermi seviyesi arasındaki fark

V_R :Ters beslem gerilimi

V_{oc} :Açık devre gerilimi

W_d :Tükenim bölgesi genişliği

1. GİRİŞ

Metal-yarıiletken (MS) yapılar elektronik ve optoelektronik endüstrisinde oldukça önemli uygulamalardır. Bu uygulamalar güneş pilleri, metal/yarıiletken alan etkili transistorları, radio frekans detektörleri, fototransistorları, mikrodalga devre elemanları, yarıiletken foto dedektörleri, heteroeklem bipolar transistorları, ışık yayan diyotları (LED), foto diyotları içerir. Yarıiletkenler, kullandığımız elektronik ve optoelektronik cihazların temelini oluşturduklarından günlük yaşantımızda önemli bir role sahiptirler. Yarıiletkenler içerisinde silisyum (Si), doğal yaşamda çok bulunması, dolayısıyla da ucuz olması, transistor, diyot ve hafızalarda kullanılabilmesinin pratik hızlı oluşundan dolayı bugüne kadar entegre devreler (IC) ve yarı iletken aygıtlar için en yaygın olarak kullanılan yarıiletken malzemedir (Neamen 2003). Metal ve yarıiletkenlerin elektriksel iletkenlik özelliklerinden yararlanmak ve onlara uygun kontaklar uygulayarak elektronik devrelerde kullanmak yolundaki ilk ciddi araştırma 1874 yılında Braun tarafından yapılmıştır. Schottky kontaklar elektronik endüstrisinde en çok kullanılan doğrultucu kontaklardan biridir. Schottky engel diyotlar (SED), mikrodalga diyotları, alan etkili transistorlar (FET), güneş pilleri ve foto detektörler gibi çok sayıda bileşik yarı iletken elektronik cihazların temelidir (Rhoderick 1988). Schottky engel diyotların (SED) teknolojik önemi nedeniyle, onların elektriksel özelliklerin doğasını tam olarak anlamaya olan ilgi büyüktür (Aydın ve ark. 2006).

Schottky diyotların elektriksel özellikleri çoğunlukla onların arayüzey özellikleri ile belirlenir. Schottky diyotun arayüzey kalitesi, performansını ve güvenilirliğini etkiler (Sze ve Ng 2007). Bundan dolayı arayüzey durumlarının çalışılması bu tür aygıtların elektriksel özelliklerinin anlaşılması için önemlidir. Özel olarak üretilmedikleri sürece Schottky diyotlar metal ve yarı iletken arasında ince bir arayüzey doğal oksit tabakasına sahiptir. Yüksek kaliteli SED oluşumu için en önemli gereksinimlerden biri ince arayüzey tabakası ile birlikte 1 (bir) değerine yakın idealite faktörüdür (Ebeoğlu ve ark. 2007). Yarıiletken arayüzeyinin çalışılmasında ana teknolojik sorunlardan biri engel yüksekliğinin (BH) sürekli kontrolüdür. İnce arayüzey oksit tabakası ya da organik tabaka kullanılarak engel yüksekliğinin kontrolü ve modifikasyonu için birçok çalışma yapılmıştır (Akkılıç ve ark. 2008).

Organik maddelerin düşük fiyat, kolay hazırlama teknikleri, değişik amaçlar için sentezlenebilmeleri ve geniş kapsama alanı gibi bazı önemli avantajlara sahip olmaları nedeniyle son 20-30 yılda organik tabanlı alan etkili transistorlar, ışık yayan diyotlar, güneş pilleri ve schottky diyotlar gibi elektronik ve fotoelektriksel cihazlarla ilgili çalışmalara ilgi artmıştır. Elektronik ve optoelektronikteki potansiyel yararlarından dolayı inorganik materyal üzerine organik ince film olarak oluşturulan organik-inorganik (OI) doğrultucu heteroeklemleri birçok araştırıcı tarafından incelenmektedir (Akkılıç ve ark. 2008). Bu yolla arayüzey durumları, yüzey hasarları ve kirlilikleri minimize edilebilir. Ayrıca, bu arayüzey durumları malzemenin enerji bantlarını ayarlayabilir ve böylece taşıyıcı enjeksiyonlarını kolaylaştırabilir. Ancak genel olarak bu durumlar band yapısında istenmeyen değişimlere ve olası durumlarda engellere neden olduğu için cihazın performansını düşürür ve zararlı etkileri vardır. Çünkü böyle bir bölgede cihaz metal-yalıtkan-yarıiletken (MIS) diyot davranışı gösterebilir.

Bu tez çalışmasında, yakın geçmişte sentezlenmiş π bağları açısından zengin ligandları farklı 5 (Beş) organik binuclear Cu(II) kompleksinin ince filmi sol-gel yöntemlerinden biri olan spin kaplama (spin coating) metodu ile hazırlanmış ve oluşturulan ince filmlerin optiksel enerji band aralığı (E_g), kırılma indisi (n) ve sönüm katsayısı (k) gibi optiksel parametreleri UV-VIS spektrometresi ve spekroskopik elipsometre ile belirlenmiştir.

Ayrıca komplekslerin ince filmleri inorganik yarıiletkenler üzerine kaplanarak metal/organik/yarıiletken yapısı oluşturulmuştur. Elde edilen tüm yapıların elektriksel karakterizasyonu karanlıkta ve oda sıcaklığında akım-gerilim (I-V) ölçümleri alınarak oluşturulan Au/Cu(II) kompleks/n-Si yapıların idealite faktörü (n), engel yüksekliği (ϕ_b) ve doyma akımı (I_0) gibi elektriksel parametreleri termoiyonik emisyon teorisine göre hesaplanmıştır. Ayrıca, seri direnç durumlarını dikkate alarak elektriksel parametreleri Cheung modeline göre yeniden hesaplanmıştır. Daha sonra tüm Au/Cu(II) kompleks/n-Si yapıların oda sıcaklığında kapasite-gerilim (C-V) ölçümleri alınarak difüzyon potansiyeli (V_d) , taşıyıcı konsantrasyonu (N_d) ve engel yüksekliği ($\phi_b^{C\text{-}V}$) parametreleri elde edilmiştir. Buradan elde edilen parametreler I-V ölçümlerinden elde edilenlerle karşılaştırılmıştır.

Fotoelektriksel özelliklerin karakterizasyonu için tüm yapıların güneş simülatörü altında 100 mW/cm^2 ışık şiddetine ve AM1.5 spektrumuna sahip ışık altında I-V ölçümleri alınmıştır. Işık altında alınan I-V ölçümleri karanlıkta alınan I-V ölçümleri ile karşılaştırılarak kısa devre akımı (I_{sc}) ve açık devre gerilimi (V_{oc}) gibi parametreleri hesaplanmıştır.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Devre elemanı teknolojisindeki büyük patlama son kırk ya da elli yıl içinde gerçekleşmesine rağmen, yarıiletken teknolojisi yüz yılı aşkın bir geçmişe sahiptir. Metal/yarıiletken doğrultucularla ilgili ilk sistemli araştırma, 1874 yılında Braun'un bakır ve demir sülfat gibi metal ve yarıiletken kontaklar arasındaki elektriksel iletkenliğin anti simetrik yapısını bulmasına dayanır. O yıllarda doğrultma mekanizması pekiyi anlaşılmayıp, metallerle metalik sülfatların oluşturdukları kontaklar radyo alıcılarında detektör olarak kullanılmıştır. 1906'da Pickard silisyum kullanarak yapmış olduğu nokta kontak detektörü için patent almıştır (Neamen 2003). Akabinde Pierce (1907), bu tür yarıiletkenler üzerine birçok metalin püskürtülmesiyle yapılan diyotların doğrultma karakteristiklerini açıklamıştır. 1921 yılında ise Richardson, metal–vakum sistemlerinde termoiyonik emisyon olayını açıklamıştır. Metal-yarıiletken kontakların doğrultucu olarak kullanılmaları ile ilgili ilk çalışmalar ve bu alanda ilk fikirler, 1930'lu yıllarda olgunlaşmış ve metallerle yarıiletkenlerin birlikte doğrultucu olarak kullanabilecekleri fikrinin ortaya çıkmasına neden olmuştur. Schottky ve ark. (1931), kontaktan bir akım aktığında kontakta bir potansiyel engelinin oluştuğu fikrini öne sürmüşlerdir. Kuantum mekaniğinin gelişimi bu döneme rastladığından 1932 yılında Wilson ve diğer araştırmacılar doğrultma olayını engel içerisinde elektronların kuantum mekaniksel olarak tünelleme yaptıkları biçiminde açıklamaya çalışmışlardır. Ortaya sürmüş oldukları bu mekanizmanın kolay akım akışının yönünü yanlış belirlediği sonradan anlaşılmıştır.

1938 yılında birbirlerinden bağımsız olarak Schottky ve Mott, doğrultmanın yönünü elektronların bir potansiyel engeli üzerinden sürüklenme ve difüzyon esaslı geçişleriyle açıklamışlardır. Schottky–Mott teorisine göre, oluşan potansiyel engelin nedeni metal ve yarıiletkenin iş fonksiyonları arasındaki nicelik farkıdır. Potansiyel engelin büyüklüğü ise yine bu modele göre metalin iş fonksiyonu ile yarıiletkenin elektron ilgisinin farkı alınarak elde edilir (Rhoderick ve Williams 1988). Ancak daha sonra yapılan deneyler Schottky engel yüksekliğinin, metalin iş fonksiyonundan ziyade metal–yarıiletken kontağın hazırlanma yöntemlerine bağlı olduğunu göstermiştir. Elde edilen deneysel sonuçlara göre, bu teorinin eksikliği MS arayüzeyde bir tabakanın varlığını dikkate almamasıydı. Oysa bu tabaka pratikte her zaman mümkündür ve ancak

kontağın hazırlanma şartlarına göre kalınlığı ve kimyasal yapısı değişebilir. Başka bir deyişle çok ince de olsa MS arayüzeydeki bir tabakanın varlığı ve bu tabaka içinde bulunabilecek iyonlar nedeniyle oluşan elektronik arayüzey hal yoğunlukları, yarıiletkene ait Fermi seviyesinin yasak enerji aralığındaki hareketini sınırlandırmaktadır (Fermi level pinning). Schottky–Mott teorisinin yalnızca ideal durumlar için geçerli olacağı ancak daha sonra anlaşılabildi. Bu sonuç üzerine, Bardeen yeni bir model önererek metal/yarıiletken arayüzeyde yeterli sayıda lokal elektronik hallerin olması durumunda potansiyel engel yüksekliğinin metalin iş fonksiyonundan bağımsız olacağını ifade etmiştir (Wilmsen 1985). 1935'den sonra selenyum doğrultucu ve silisyum nokta diyotlar radyo detektörleri olarak kullanılmışlardır. İkinci dünya savaşı sırasında radarın geliştirilmesiyle detektör diyotlara olan ilgi artmıştır. Bu periyottaki en önemli gelişmelerden biri de 1942'de Bethe'nin termoiyonik emisyon teorisidir. Bu teoriye göre akım, sürüklenme ve difüzyondan ziyade metal içersindeki elektronların emisyonuyla meydana gelmektedir (Neamen 2003).

Daha sonra yüzey hallerindeki net elektron yükü ve zıt işaretli uzay yükünden dolayı yarıiletkenin serbest yüzeyinde bir çift tabakanın (dipol tabakası) oluşacağını gösterilmiştir. Bu yüzey hallerinden dolayı metal yarıiletken kontağın doğrultucu karakteristiğinin, pratikte metalin iş fonksiyonundan bağımsız olacağı yargısına varılmıştır (Bardeen 1947, Cowley and Sze 1965). İkinci Dünya Savaşı döneminde mikrodalga radarların gelişmesiyle nokta kontak diyotlar tekrar önem kazanmış, daha çok frekans dönüştürücü ve mikrodalga detektör diyotu olarak kullanılmıştır (Torrey ve Whitmer 1948).

1947 yılı yarıiletken teknolojisinin başlangıcı olarak kabul edilmektedir. J. Bardeen, W. Brattain ve W. Shockley bu tarihte ilk yarıiletken transistoru yapmışlardır. Metal yarıiletken kontaklarla ilgili yapılan çalışmalar 1960'lı yıllardan sonra hız kazanmıştır.

1964 yılında Baird, Schottky engelini silisyum transistorla birleştirerek, Schottky engel kapılı metal–yarıiletken alan etkili transistoru (MESFET) buldu. Metal–yarıiletken doğrultucu kontakların teorik izahı pratikteki uygulamalarından yıllar sonra anlaşılabilmiş, gelişmelerin birçoğu metal–vakum sistemleriyle çalışan araştırmacılar tarafından gerçekleştirilmiştir. Sze ve ark. (1964), metal-yarıiletken kontaklarda imaj

kuvvetten dolayı engel alçalmasını göstererek, metal-yarıiletken doğrultucu kontakların teorik izahını yapmışlardır.

Crowell ve Sze (1966), tarafından Schottky'nin difüzyon ve Bethe'nin termiyonik emisyon teorileri birleştirilerek tek bir teori (Emisyon-Difüzyon Teorisi) halinde ortaya konulmuştur. Ziel (1968), metal-yarıiletken yapıların karakteristiklerini sıcaklığın fonksiyonu olarak belirlemiş ve bu yapıları sıcaklık tayininde kullanmıştır. Turner ve Rhoderick (1968), kimyasal metotlarla hazırlanan yüzeyler için engel yüksekliğinin yüzeyin hazırlanma şartlarına bağımlılığını araştırmış ve çok yüksek vakumda yarılmış silisyum üzerine metalin buharlaştırılmasıyla oluşan diyotlar için kullanılan metalin cinsinden bağımsız olarak engel yüksekliğinin yaşlanmadan etkilenmediğini bulmuşlardır.

Card ve Rhoderick (1971), arayüzey hal yoğunluğunu belirleyip, arayüzey hal yoğunluğunun ve arayüzey tabakasının *I–V* karakteristiklerinin idealite faktörü üzerine etkilerini açıklamışlardır. Ayrıca Seri direnç üzerine de pek çok çalışma yapılmıştır. Bunlardan Norde (1979), modifiye *I–V* karakteristikleri kullanarak ideal olmayan diyotlar için yeni bir hesaplama modeli oluşturmuştur. Daha sonra ideal ve ideal olmayan diyotlar için Cheung ve Cheung (1986), tarafından, doğru beslem *I–V* karakteristikleri kullanılarak Schottky diyotlarda engel yüksekliği, idealite faktörü ve seri direnci hesaplamak için farklı bir hesaplama modeli daha ileri sürülmüştür. Güllü ve ark. (2008), bu iki yöntemin genel olarak birbiri ile uyumlu olduğunu, fakat seri direnç ölçümünde farklılıklar gözlemlendiğini ifade etmişler ve bu farklılığın sebebinin Cheung metodunun sadece seri direnç bölgesine uygulanırken, Norde'nin ileri sürdüğü metodun tüm doğru beslem bölgesine uygulanmasından kaynaklanabileceğini belirtmişlerdir.

Engel yüksekliğinin homojensizliğinden dolayı idealite faktörü ve engel yüksekliği parametrelerinin diyottan diyota farklılık gösterebileceği Mönch (1987) tarafından ortaya atılmıştır. Bu bulgular, teoriksel sonuçlar üzerinde kurulan inhomojen Schottky kontakların sayısal simülasyonları ile açıklanmıştır (Tung ve Raymond 2001). Chattopadhyay ve Kumar (1988), metal/SiO_2/p–Si Schottky engel diyotlarında, arayüzey tabakasının tuzak yoğunluğu ve uzay yük yoğunluğunun değerini farklı bir metot kullanarak hesaplamışlardır. Çok itinalı bir üretim

yapılmadıkça metal ve yarıiletken arasında ince arayüzey doğal oksit tabakasının oluşması kaçınılmazdır. Böyle yalıtkan bir tabaka Schottky diyotunu metal–yalıtkan–yarıiletken (MIS) diyotuna çevirir ve bu ara tabakanın diyot karakteristikleri üzerinde kuvvetli bir etkisi olabilir. Schottky diyotların arayüzey durumları üzerine ilk çalışma engel yüksekliğinin, metalin iş fonksiyonu, arayüzey durumları ve ara tabaka kalınlığına bağlılığını inceleyen Cowley ve Sze (1965) tarafından yapılmıştır. Onlardan bağımsız olarak Horvath (1998), Card ve Rhoderick'in çalışmalarını genişletmiş ve arayüzey durum enerji dağılımı ve arayüzey tabaka kalınlığının ters ve düz beslem *I–V* karakteristiğinden elde edilebileceğini göstermişlerdir.

Metal-yarıiletken diyotların diyotların kapasite-gerilim (C-V) ölçümleri (Crowel ve Roberts 1969, Tseng ve Wu 1987, Chattopadhyay ve Sanyal 1995) gibi birçok yazar tarafından yapılmıştır. C-V ölçümlerinden bu yapıların kapasite, seri direnç, paralel direnç, derin seviyeler ve arayüzey hallerinin hesaplamaları da yapmışlardır.

Türüt ve arkadaşları (1992), arayüzey oksit tabakalı ve arayüzey tabakasız Al/p–Si Schottky diyotlarında arayüzey halleri ve arayüzeydeki sabit yükleri dikkate alarak *I–V* ve *C–V* karakteristiklerini inceleyip, engel yüksekliği, idealite faktörü ve arayüzey durum yoğunluklarını tespit etmişlerdir. Arayüzey hallerinin, metal–yarıiletken kontaklarda ters besleme karşı ölçülen $1/C^2–V$ grafiğinde bükülmeye sebep olup, *C–V* karakteristiklerini etkileyebileceği Szatkowski ve Sieranski (1992), tarafından deneysel sonuçlarla gösterilmiştir. Türüt ve Sağlam (1992), metal–yarıiletken kontaklarda arayüzey hal yoğunluğunu ve bunun sebep olduğu artık sığayı deneysel olarak incelemişler ve bu sığanın frekansın artmasıyla azaldığını, yani arayüzey hal yoğunluğunun artan frekansla azaldığını izah etmişlerdir.

Akkılıç ve ark. (2003), arayüzey tabakalı ve arayüzey tabakasız Sn/n–Si Schottky diyot yapılarının *I–V* karakteristiklerini incelemişlerdir. İdealite faktörünün uygulanan gerilimle ve etkin engel yüksekliğinin de idealite faktörüyle değişimini teorik ve deneysel olarak araştırmışlardır.

2000 yılı Kimya Nobel ödüllü ünlü fizikçi Alan Hegeer ve arkadaşlarının polimerlerin elektriksel özellikleri üzerine yaptığı çalışma bilim adamları için bir çığır

açmış ve organik malzemelerin inorganik malzemeler yerine aygıt yapımında kullanılabileceği fikrini gelişmesine sebep olmuştur. Düşük ve kolay maliyet, farklı amaçlar için farklı özelliklere sahip bileşiklerin sentezlenebilme ihtimali ve geniş alanlara uygulanabilirliği organik tabanlı elektronik ve optoelektronik aygıtların üretiminde organik maddelere olan ilgiyi artırmıştır. Bu amaçla organik moleküllerin elektriksel ve optiksel özellikleri üzerine bir çok çalışma yapılmıştır.

Örneğin; Aydoğdu ve ark. (2002), yaptıkları bir çalışmada 1,2-O-benzal-4-aza-7-aminoheptane'dan 1,3-oxalone grubuna sahip 1,2-dihydroxyimino-3,7-diazo-9,10-Ocyclohexylide ligandını sentezlemişlerdir. Bu ligandların Cu(II) tuzları ile komplekslerini oluşturup elektriksel özelliklerini incelemişlerdir. Komplekslerin yarıiletken özelliğe sahip olduklarını rapor etmişlerdir. Termal uç ölçümlerinden komplekslerin n-tipi yarıiletken olduklarını rapor etmişlerdir.

Ashery ve ark. (2008), n-polyalinile/p-Si heteroeklem aygıtı oluşturmak için p-tipi Si üzerine in-situ polimerize edilen n-tipi polyaliniline büyütmüşler ve yapının elektriksel transfer mekanizmasını inceleyerek n-polyalinile/p-Si aygıtının akım-gerilim-sıcaklık (I-V-T) karakteristiğini 298-373 K aralığında incelenmişlerdir. Aygıtın iyi şekilde doğrultucu davranış gösterdiğini ve sıcaklığa bağlı I-V karakteristiği V <0.4 dar potansiyel aralığında termoiyonik mekanizmayla başarılı bir şekilde açıklamışlardır. Yapının (C-V-f) kapasitans-gerilim-frekans karakteristiklerinden kapasitenin frekans ölçeğinin alt ve üst tarafında hemen hemen belli değerlerde sabit kaldığı tespit etmişlerdir. Düşük frekanslardaki yüksek kapasite değerleri p-Si tarafı ile dengede olan arayüzey durumundan kaynaklanan aşırı kapasitansa atfedilmiş ve bu arayüzey ile AC sinyali takip edilebileceğini rapor etmişlerdir.

Akkılıç ve ark. (2008), Makrosiklik diamagnetik ve binükleer Cu(II) kompleks $[Cu_2(L)(ClO_4)][\ ClO_4]_2$ ince filminin n-Si yarıiletkeni üzerine oluşturarak organik-inorganik (OI) hibrid heteroekleminin fabrikasyonunu yapıp elektronik özellikleri çalışmışlardır. I-V karakteristiğinden Au/Cu(II) kompleks/n-Si kontağının oda sıcaklığında çok iyi doğrultucu özellik gösterdiğini ve Cu(II) kompleks /n-Si ara yüzünde yarıiletken band aralığı içindeki arayüzey durum yoğunluğunun (N_{ss}) enerji dağılımı (E_c-0.66) eV'de $1.62x10^{13}cm^{-2}eV^{-1}$ den (E_c-0.9) eV'de $6.82x10^{12}cm^{-2}eV^{-1}$ aralığında bulunduğunu rapor etmişlerdir.

Bir başka çalışmada Akkılıç ve Yakuphanoğlu (2008), AuSb/n-Si/chitosan/Ag diyodunun elektriksel ve fotovoltaik özellikleri inceleyip, diyodun idealite faktörü, engel yüksekliği ve Richardson sabiti sırasıyla 1.91, 0.88 eV and 121.4 A/cm^2K^2 olarak bulmuşlardır. Diyodun idealite faktörünün ideal diyottan büyük olmasını diyodun seri direnç ve engel yüksekliği homojensizliğine atfetmişlerdir. C-V ölçümlerinden bulunan ϕ_b değerini I-V ölçümlerinden bulunan ϕ_b değerinden büyük bulmuşlardır. C-V ve I-V ölçümlerindeki ϕ_b değerlerindeki uyuşmazlığı engel yüksekliği homojensizliğine atfetmişlerdir. AuSb/n-Si/chitosan/Ag diyodu V_{oc}=0.23 V açık devre voltajı ve J_{scd}=0.10 $\mu A/cm^{-2}$ kısa devre akım yoğunluğu değerleri ile fotovoltaik davranış gösterdiğini rapor etmişlerdir.

Aydoğan ve ark. (2009), Polypyrrole/p-Si/Al yapısının I-V karakteristiğini sıcaklığın fonksiyonu olarak incelenmişler ve İdealite faktörü, engel yüksekliği ve seri direnci içeren eklem parametrelerini ortaya çıkarmak için kullanılan geleneksel I-V metodu ile modifiye Norde Fonksiyonları birleştirilmişlerdir. Norde fonksiyonları Cheung fonksiyonları ile karşılaştırılmış ve engel yüksekliği için her iki metodun çok iyi uyum içinde olduğu ve seri direnç değerleri özellikle düşük sıcaklık boyunca oldukça farklılık gösterdiği rapor edilmiştir. Yapının düşük sıcaklıklardan dolayı ideal olmayan I-V karakteristiğini none-pure termo emisyon teoriye atfetmiştirler.

Farag ve ark. (2009), yaptıkları bir çalışmada çalışmada, n-tipi yarıiletken silisyum ile p-tipi organik yarıiletken oksazin (OXZ) ekleminin yapısını ve fotoelektrik karakterizasyonunu incelemişlerdir. Oksazinin emilimi ve emisyonu arasındaki Stokes kaymasını analiz edip, absorpsiyon bölgesinde Oxazine'nin absorpsiyon katsayısının spektral davranışından direkt geçişli olduğu ve yasak enerji aralığının 1.82 eV olduğu rapor etmişlerdir. Oluşturdukları heteroeklem yapının 1.5 mW/cm^2 beyaz ışık altında 0.42V açık devre voltajı (V_{oc}), 3.25 mA/cm^2 kısa devre akımı yoğunluğu (J_{sc}), 0.35 doluluk faktörü (FF) ve %3.2 güç dönüşüm verimi ile fotovoltaik davranış gösterdiğini ifade etmişlerdir.

Temel ve ark. (2011), *N,N'*-bis (*o*-hydroxy-1-naphtaldehydene)-1,2-bis(*o*-amino phenilthio) ligandı ile Cu(II), Co(II), Ni(II), ve Pd(II) komplekslerini sentezlemişlerdir. Bu komplekslerden Co(II), Ni(II), ve Pd(II) kompleksleri ile organik-inorganik Al/metal

kompleks/n-Si hibrid aygıtların fabrikasyonunu yapıp, aygıtların elektriksel özelliklerini akım-gerilim ölçümleri ile rapor etmişlerdir.

Akkılıç ve ark. (2010), Cu(II) kompleksi kullanarak yaptıkları bir araştırmada n-Si altlık üzerine Cu(II) kompleks ince filmini büyüterek Cu(II) kompleks/n-Si yapısını oluşturup, yapının çok iyi doğrultucu özellik gösterdiği ve schottky diyot gibi değerlendirilebileceği ifade etmişlerdir. Yapının I-V karakteristiğinden farklı yazarlar tarafından önerilen çeşitli yaklaşımlar kullanılarak idealite faktörü ve engel yüksekliği gibi kontak parametreleri hesaplamışlar ve farklı yaklaşımlarla hesaplanan idealite faktörü ve engel yüksekliği değerleri yaklaşımların uyumluluğunu göstermişlerdir. Elde edilen idealite aktörünün birden büyük çıkmasını ideal diyot davranışından sapma olarak ifade edip, bu sapmayı diyotun yüksek seri direncine ve organik/inorganik arayüzeydeki doğal arayüzey tabakasına atfetmişlerdir. Ayrıca, I-V karakteristiğinden Cu(II) kompleks/n-Si ara yüzünde yarıiletken enerji aralığındaki arayüzey durum yoğunluğunu (N_{ss}) enerji dağılımı (E_c-0.66) eV'de $2.15x10^{13}cm^{-2}eV^{-1}$ den (E_c-0.84) eV'de $5.56x10^{12}cm^{-2}eV^{-1}$ aralığında bulmuşlardır.

Karak ve ark. (2010), Pentacene/N,N'-Dioctyl-3,4,9,10-perylenedicarboximide (PTCDI-C_8) ayrık heteroeklemlerin verimli bir donör/akseptör kombinasyonuna dayalı organik güneş pilinin foto voltaik özellikleri üzerine termal tavlamanın etkisini incelemişlerdir. Kaplanmış numunelerin A.M 1.5 aydınlanma altında %1.12 maksimum güç dönüşüm verimi gösterdiğini 100^oC de 5 dakika tavlanmış numunelerin %1.6 güç dönüşüm verimi gösterdiğini buldular. Harici kuantum veriminin (EQE) de ısıl işlem sonrası yaklaşık olarak %60 dan %70 kadar arttığı gözlemişlerdir. Fotoakım eylem spektrumu ve absorpsiyon profili bu donör/akseptör kombinasyonunun cihazın güneş spektrumunun görünür bölgesinde elde edilen ışık verim yeteneğini kanıtladığını ifade etmişlerdir. Tavlamanın sonrasında aktif katmanların morfolojisi ve kristalinitesi önemli bir şekilde geliştirildiğini, kısa devre akımı yoğunluğu neredeyse iki kat iyileştirildiğini ve tüm hücre performansları geliştirdiklerini ifade etmişlerdir.

Takanashi ve ark. (2012), Alpha–sexthiophene (6T)/n^- Si heteroeklem diyotlarının akım iletim mekanizmasını ortaya çıkarmak için ileri ve ters beslem akım-gerilim (I-V) ve kapasite-gerilim (C-V) karakteristiklerini incelemişler. Gözlenen sonuçlar 6T/n^- Si diyotlarının Schottky heteroeklem modeline göre doğrultucu özelliğe

sahip olduğunu göstermiştir. Schottky engel yüksekliği ve idealite faktörü gibi diyot parametreleri sırasıyla 0,75 ev ve 2,5 olarak ölçülmüştür. Bu eklemin 50 mw/cm^2 ışık altında %0,4'lük güç dönüşüm verimi ile güç üretimi sağladığını kaydetmişlerdir.

Temirci ve ark. (2010). Pirimidin halkası içeren iki dişli ligand N-APTH ve onun Cu(II) kompleksini sentezlemişler. Sentezlenen ligandın ve kompleksinin ince filmini oluşturarak optik geçirgenlik ölçümlerini UV-VIS spektrometre kullanarak elde etmişlerdir. Optik ölçümlerden (N-ATH) ligandının ve Cu(II) kompleksinin yasak enerji aralığını sırasıyla 3.15 eV ve 2.36 eV olarak bularak yarıiletken karakter gösterdiklerini rapor etmişlerdir. Bu materyallerin uygun metal kontaklar arasına yerleştirilmesiyle ya ohmik ya da doğrultucu davranış gösterebileceğini düşünerek Al/N-APTH/Cu ve Al/Cu(II) complex/Cu yapılarını oluşturmuşlardır. Oluşturdukları yapıların I-V ölçümlerinden her iki yapının da çok iyi doğrultucu karaktere sahip olduğunu bildirmişlerdir.

Kılıçoglu ve Ocak (2011), yakın zamanda yaptıkları bir çalışmada BODİPY boyaları temelli organik-inorganik heteroeklem yapısını fabrikasyonunu yapmış, yapının elektriksel parametreleri akım-gerilim (I-V) ve kapasite-gerilim (C-V) ile incelenmişlerdir. Diyotun idealite faktörü, engel yüksekliği ve seri direnç değerlerini sırasıyla 2.43, 0.84 eV ve 1.3 kΩ olarak hesaplamışlardır. Diyotun seri direnç ve arayüzey tabakası nedeniyle ideal olmayan diyot davranışı gösterdiğini ifade etmişlerdir. Ayrıca, diyotun ışığa çok duyarlı olduğu ve AM 1.5 ve 100 mW/cm^2 aydınlanma altında ters belsem akımının 10^4 kez arttığı gözlemlemişlerdir.

New Fuchsin'i ara tabaka olarak kulandıkları bir çalışmada Güllü ve ark. (2010), Al/ New Fuchsin (NF)/n-Si aygıtının I-V ve C-V karakteristiklerini oda sıcaklığında araştırmışlardır. I-V karakteristiğinden aygıtın çok iyi doğrultucu özellik gösterdiğini kaydettiler. İdealite faktörü ve engel yüksekliğini sırasıyla 3.14 ve 0.80 eV olarak belirlemişlerdir. Bu çalışmada hem Cheung hemde modifiye Norde fonksiyonları kullanmışlar. Her iki metottan bulunan engel yüksekliği ve seri direnç parametrelerini karşılaştırmışlar ve sonuçların birbirleriyle uyumlu olduklarını belirtmişlerdir. Ayrıca ileri belsemde diyotun kapasitesinin giderek arttığını ve belli bir değerde sabit hale gözlemlemişlerdir.

Güllü ve ark. (2012), fenilsulfonaldehit (PSP) organik boya ara tabakası ile yaptıkları bir çalışmada yeni bir Cu/n-InP schottky eklemi oluşturmuşlardır. İyi şekilde doğrultucu özellik gösterdiği bildirilen Cu/PSP/n-InP schottky diyotlarının etkin engel yüksekliği 0,82 ev olarak bildirmişlerdir. C-V ölçümleri kullanılarak Cu/PSP/n-InP schottky diyodunun difüzyon potansiyelini ve engel yüksekliğini sırasıyla 0,73 V ve 0,86 ev olarak hesaplamışlardır. Işık altındaki I-V ölçümlerinden kısa devre akımı (I_{sc}) ve açık devre voltajı (V_{oc}) sırasıyla 0,3μA ve 150mV olarak bulmuşlardır.

3. MATERYAL VE METOT

Bu çalışmada organik-inorganik (OI) hibrit yapılar elde edilip, bu yapıların optiksel, elektriksel ve fotoelektriksel karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Bunun için literatüre göre sentezlenen Cu(II) komplekslerinin ince filmleri cam ve n-Si altlık üzerine spin kaplama metodu ile oluşturulmuştur. Cam üzerine oluşturulan ince filmlerin UV-VIS spektrometre ölçümleri aracılığıyla optik geçirgenlikleri ve yasak enerji aralıkları hesaplanmıştır. n tipi Si altlık üzerine oluşturulan ince filmlerin film kalınlığı, kırılma indisi ve sönüm katsayısı gibi optik parametreleri spektroskopik elipsometre ile ölçülmüştür. Ayrıca n-Si/Cu(II) kompleks üzerine Altın (Au) metali buharlaştırarak metal/organik kompleks/n-Si yapıları oluşturulmuştur. Elde edilen yapıların elektriksel ve fotoelektriksel karakterizasyonu bu yapılara ait akım-gerilim (I-V) ve kapasite-gerilim (C-V) ölçümleri ile gerçekleştirilmiştir.

Bu bölümde önce "Kuramsal temeller" başlığı altında metal-yarıiletken kontaklar ve katıların optik özellikleri ile ilgili bazı bilgiler verilmiş daha sonra "Materyal" başlığı altında çalışmada kullanılan organik metal kompleksleri, komplekslerin kimyasal yapısı ve genel sentez aşamaları verilip geçiş metalleri ve metal kompleksleri ile ilgili bazı bilgiler verilip son olarak deney basamakları, yapılan ölçümler ve ölçümlerden ne gibi bilgilerin elde edileceği "Metot" başlığı altında incelenmiştir.

3.1. Kuramsal Temeller

3.1.1. Metal-Yarıiletken Kontaklar

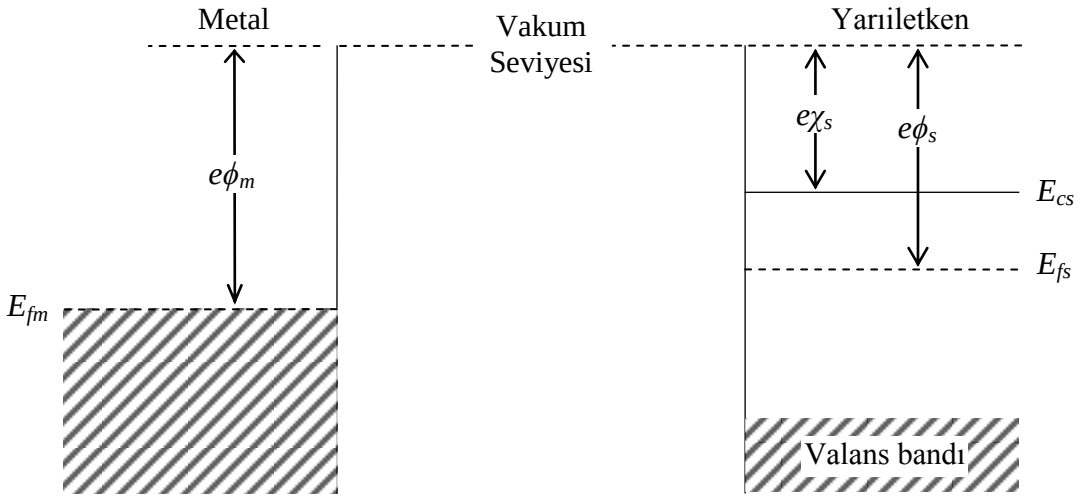
Metal-yarıiletken kontaklar bütün yarıiletken tabanlı devre elemanlarında yer aldıkları için büyük bir öneme sahiptirler (Güllü 2008). Kontak, genel anlamda iki maddenin en az dirençle, idealde ise sıfır dirençle temas etmesi olarak düşünülür. İdeal kontak, yüzeylerin parlak, temiz ve pürüzsüz olmasına bağlıdır (Özdemir 2002). Metal yarıiletken ile temas edildiğinde metal-yarıiletken kontağı oluşur ve termal denge kuruluncaya kadar metal ile yarıiletken arasında yük geçişi (difüzyonu) olur. Metalden yarıiletkene, yarıiletkenden metale yük geçişi metal ile yarıiletkenin Fermi enerjisi (E_f) düzeylerinin eşit olduğu termal denge durumuna kadar devam eder (Güzel 2006). Metallerde Fermi enerjisi (E_f), mutlak sıfır sıcaklığındaki bir katıda elektronlar

tarafından taban durumundan itibaren işgal edilen en yüksek dolu seviyenin enerjisine denir. Yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesi, iletkenlik ve valans bandındaki taşıyıcı sayısına bağlı olarak yasak enerji bölgesinde yer alan izafi bir seviyedir (Asubay 2008).

Metal-yarıiletken kontaklar, metalin ve yarıiletkenin iş fonksiyonlarına (ϕ_m , ϕ_s) bağlı olarak omik ve doğrultucu (Schottky) kontak olmak üzere iki kısımda incelenir. Bu durum, iki metal arasında olduğu gibi metal ile n-tipi veya p-tipi yarıiletkenler arasındaki kontaklarda da geçerlidir (Neamen 2003). p-tipi yarıiletken kontaklarda $\phi_m < \phi_s$ ise doğrultucu kontak, $\phi_m > \phi_s$ ise omik kontak oluşur. n-tipi yarıiletken kontaklarda ise $\phi_m > \phi_s$ durumunda doğrultucu kontak ve $\phi_m < \phi_s$ durumunda ise omik kontak oluşur (Akkılıç 2002). Burada ϕ_m ve ϕ_s sırasıyla metalin ve yarıiletkenin iş fonksiyonları olup sırasıyla metalin Fermi enerji seviyesi ile vakum seviyesi arasında farkı ve yarıiletkenin Fermi enerji seviyesi ile vakum seviyesi arasındaki farkı ifade etmektedir.

3.1.1.1. Metal/*n*-tipi Yarıiletken Doğrultucu (Schottky) Kontaklar

Kontağı oluşturan maddelerden biri metal diğeri yarıiletken ise oluşacak kontak omik ya da doğrultucu olabilir. Doğrultucu kontak durumunda elektronlar bir yönde kolayca hareket ederken ters yöndeki geçişleri kontak bölgesinde oluşan potansiyel engeli nedeniyle zorlaşır. Bu durum her iki maddenin elektronik enerji-bant diyagramı ile yakın bir ilişkiye sahiptir. Bu olayı açıklamak için bir metal ve bir n-tipi yarıiletken göz önüne alınabilir. Oda sıcaklığında yarıiletken içindeki bütün donorler iyonize olmuş olsunlar. Yarıiletkenin elektron ilgisi χ_s, yarıiletkenin iletkenlik bandındaki bir elektronu vakum seviyesine çıkarmak için gerekli enerji miktarı olmak üzere, metal/n-tipi yarıiletken kontaklarda $\phi_m > \phi_s$ olması durumunda doğrultucu kontak oluşur.



Şekil 3.1. Kontaktan önce metal ve n-tipi yarıiletkene ait enerji-band diyagramları

Kontaktan önce metal n- tipi yarıiletken doğrultucu kontağın enerji band diyagramı Şekil 3.1.' de görülmektedir. Yarıiletkenin fermi seviyesi metalin fermi seviyesinden ϕ_m - ϕ_s kadar yukarıdadır. Fermi enerjileri farklı olan malzemeler arasında termodinamik olarak bir denge söz konusu olmadığından, iki sistem birbiriyle temas haline getirildiğinde iş fonksiyonu küçük olan sistemden iş fonksiyonu büyük olana doğru taşıyıcı geçişi olur (Güllü 2008). Kontaktan sonra yarıiletkenden metale elektronlar geçerken, geride pozitif olarak yüklenmiş donörler bırakırlar. Yük alışverişi tamamlandıktan sonra her iki tarafın fermi enerji seviyeleri eşitlenir. Yani yarıiletkenin enerji seviyeleri Şekil.3.2.'de görüldüğü gibi (ϕ_m - ϕ_s) kadar alçalmıştır. Sonuç olarak, kontakta oluşan dipol tabakası nedeniyle yüzeyde bir potansiyel engeli meydana gelir. Bu engelin yarıiletken tarafındaki yüksekliği (ϕ_m - ϕ_s) ve metal tarafındaki yüksekliği ise ϕ_m - χ_s kadardır. Yarıiletken tarafındaki bu engel yüksekliği difüzyon potansiyeli cinsinden;

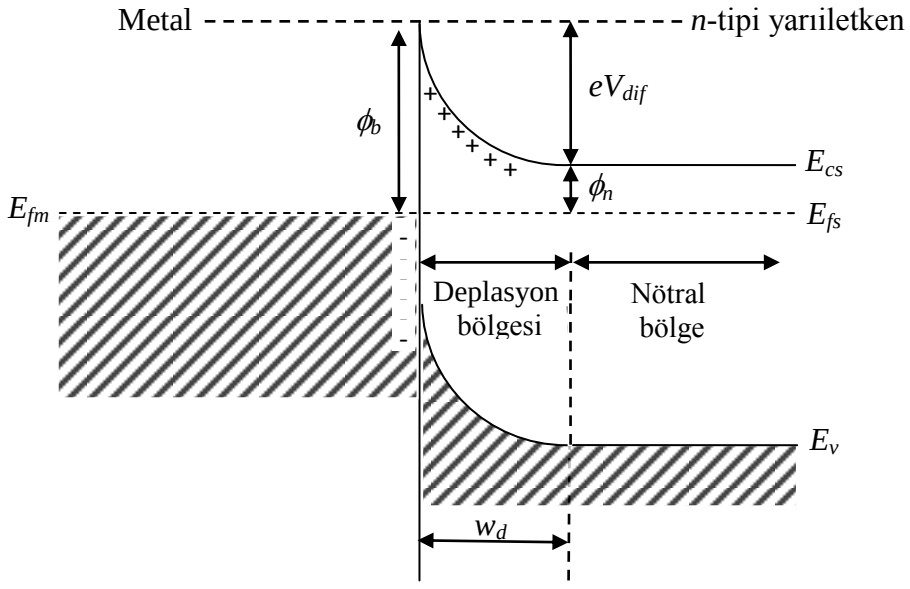
$$eV_{dif} = e(\phi_m - \phi_s) \qquad (3.1)$$

şeklinde ifade edilir. V_{dif} niceliği difüzyon potansiyeli olarak bilinir ve metalin yüzeyine göre alınır. Yarıiletkenin iletkenlik bandındaki elektronlar metale geçerken bu engelle karşılaşırlar. Kontağın yarıiletken tarafındaki pozitif yüklere, iyonize olmuş donorların neden olduğu ve bunların yarıiletken içinde hareketsiz olmalarından dolayı, bunlarayüzey yükü olarak değil bir yük dağılımı olarak bakmak gerekir. Bundan dolayı

metal-yarıiletken kontağın yüzey tabakası uzay yükü tabakası olarak adlandırılır. Kontaktaki potansiyel engelden dolayı, yüzey tabakası engel tabakası olarak bilinir. Bu tabakanın *d* kalınlığı iyonize olmuş donorların konsantrasyonuna ve difüzyon potansiyelinin değerine bağlıdır. Metal ve yarıiletken içindeki bazı elektronların termal yolla kazandıkları enerji, elektronun potansiyel engelini aşmasına yetebilecek büyüklükte olduğu zaman kontaktan eşit ve zıt yönde bir I_0 sızıntı akımı geçer. Şayet yarıiletkene bir *–V* gerilimi uygulanırsa metalden yarıiletkene geçecek elektronlar için engel yüksekliği değişmez ve bu nedenle bu elektronların oluşturacağı akımda değişmez. Fakat yarıiletken tarafında iletkenlik bandı *eV* kadar yükseleceği için yarıiletkenden metale geçecek elektronlar için engel yüksekliği *eV* kadar azalacaktır. Dolaysıyla metalden yarıiletkene doğru akım *exp(eV/kT)* faktörü kadar artacaktır. Bu durumda oluşan net akım;

$$I = I_0 \left[exp\left(\frac{eV}{kT}\right) - 1 \right] \tag{3.2}$$

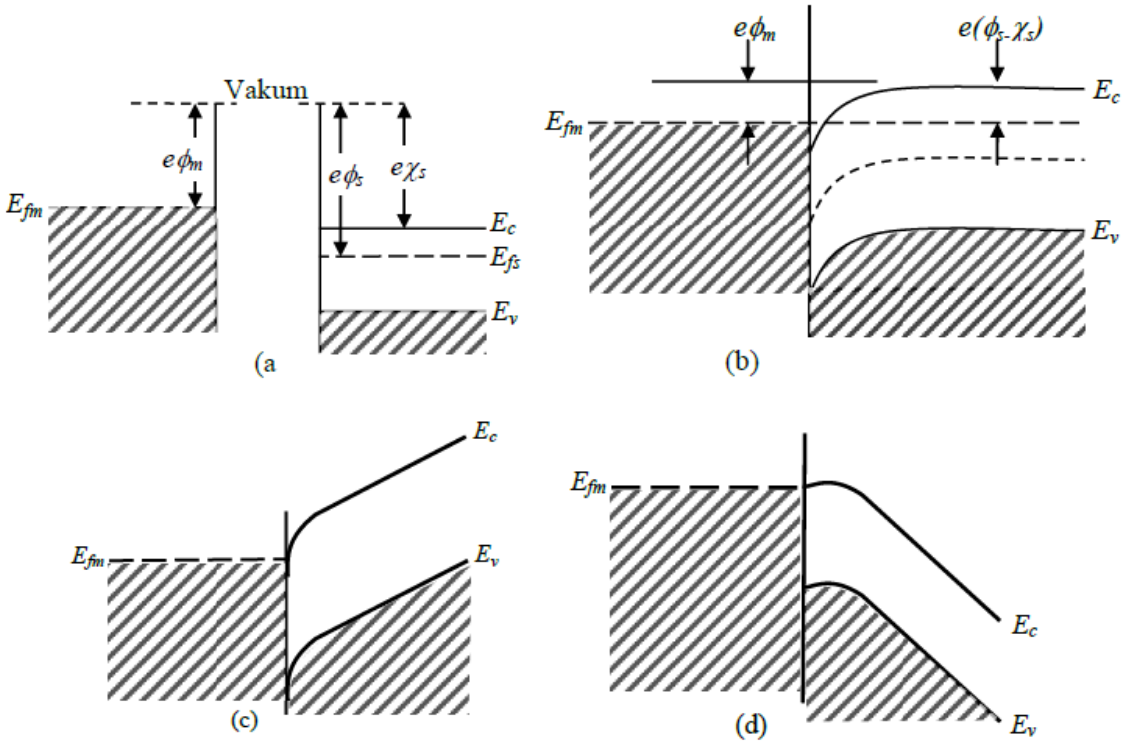
ile verilir (Ziel 1968, Rhoderick 1988). *I* net akımı pozitiftir. Bu beslem durumuna (*V >> kT/e*) düz beslem durumu denir. Yarıiletken tarafına *+V* gerilimi uygulandığında iletkenlik bandı *eV* kadar alçalır ve yarıiletken tarafındaki engel yüksekliği *eV* kadar artar. Oluşan net akım *–I_0* değerine yaklaşır. Bu beslem durumuna *(V<<kT/e)* ters beslem durumu denir.



Şekil 3.2. Kontaktan sonra oluşan enerji-band diyagramı

3.1.1.2. Metal/*n*-tipi Yarıiletken Omik Kontaklar

$\phi_m < \phi_s$ durumunda, Metal ve yarıiletkenin kontaktan önceki enerji-bant diyagramları Şekil 3.3.a.'da görülmektedir. Kontaktan önceki durumda yarıiletkenin Fermi seviyesi metalin Fermi seviyesinden (ϕ_s - ϕ_m) kadar aşağıdadır. Bir metalle bir *n*-tipi yarıiletken kontak halinde getirilirlerse kontaktan sonra termal denge durumunda, elektronlar metalden yarıiletkene doğru geride pozitif boşluklar bırakarak geçerler ve bu durumda yarıiletken yüzeyin *n*-tipliliği artar. Yarıiletken yüzeyindeki bu fazla elektronlar bir negatif yüzey yükü tabakası oluştururken metalden ayrılan elektronlar geride bir yüzey yükü tabakası (pozitif yük dağılımı) oluştururlar ve böylece kontak bölgesinde bir dipol tabakası meydana gelir. Bu durum Şekil 3.3.b.'de görülmektedir. Şayet metal tarafına pozitif bir $+V$ gerilimi uygulanırsa yarıiletkenden metale doğru akan elektronlar için bir engel yoktur ve elektronlar bu yönde kolayca hareket edebilirler (Şekil 3.3.c.).



Şekil 3.3. $\phi_m < \phi_s$ durumu için metal/*n*-tipi yarıiletken omik kontağa ait enerji bant diyagramı
a) kontaktan önce, b) kontaktan sonra, c) düz beslem altında, d) ters beslem altında

Eğer yarıiletken tarafına pozitif bir $+V$ gerilimi uygulanırsa, elektronların karşılaşacakları engel yüksekliği yine çok küçük olacaktır ve elektronlar kolayca

metalden yarıiletkene doğru akarlar (Şekil 3.3.d.). Neticede böyle bir kontakta, elektronlar her iki yönde de kolayca hareket edebilirler. Omik kontağa bir $+V$ gerilimi uygulanırsa, potansiyel bütün yarıiletken gövde boyunca dağılır. Metale negatif bir ($-V$) gerilim uygulanırsa, metalden yarıiletkenin iletkenlik bandına elektron geçişi olmasından ötürü bu kontaklara **enjeksiyon kontakları** da denir.

3.1.1.3. Metal/*p*-tipi Yarıiletken Doğrultucu (Schottky) Kontaklar

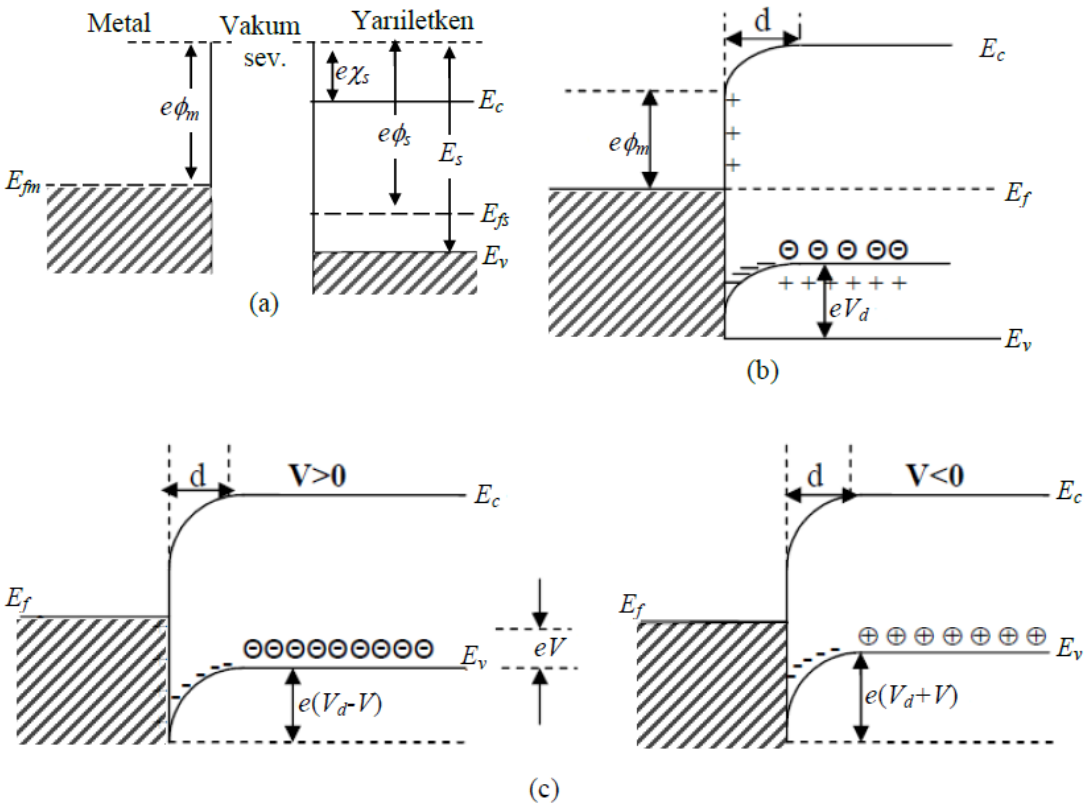
Bu şekilde meydana gelen bir kontak için $\phi_m < \phi_s$ olsun. Oda sıcaklığında akseptörlerin tümü iyonize olmuş olsun. Kontaktan önce Şekil 3.4.a.'da görüldüğü gibi yarıiletkenin Fermi seviyesi metalin Fermi seviyesinden $\phi_s - \phi_m$ kadar aşağıdadır. Kontaktan sonra her iki maddenin Fermi seviyeleri aynı hizaya ulaşıncaya kadar metalden yarıiletkene doğru elektron akışı meydana gelir. Bunun sonucu olarak yarıiletken tarafındaki holler, bu elektronlardan dolayı iyonize olurlar. Yarıiletkenin yüzey tabakasındaki bu negatif yüklü iyonize olmuş akseptörler d kalınlığında bir uzay yükü tabakası içerisinde dağılırlar. Yarıiletken gövdedeki enerji seviyeleri $\phi_s - \phi_m$ kadar yükseldiği için, yarıiletken tarafındaki holler için yüzey engeli;

$$V_{dif} = \phi_s - \phi_m \tag{3.3}$$

olur. Burada V_{dif} difüzyon potansiyelidir. Yarıiletken içerisindeki bu potansiyel, metalin yüzeyine göre alınır. Kontağın metal tarafındaki holler için engel yüksekliği;

$$e\phi_b = E_s - \phi_m \tag{3.4}$$

ifadesi ile verilir.



Şekil 3.4. Metal/*p*-tipi yarıiletken doğrultucu (Schottky) kontağın enerji-bant diyagramı

a) Kontaktan önce, b) Kontaktan sonra ve termal dengede, c) V≠0 durumunda

Termal uyarılmadan dolayı yarıiletkendeki bazı holler potansiyel engelini aşacak kadar enerji kazanarak metalin içine geçebilirler. Aynı şekilde metalde termal olarak oluşan bazı holler de engeli aşacak kadar enerji kazanarak yarıiletkenin içine geçebilirler. Sonuç olarak kontakta engelden geçen eşit ve zıt yönlü iki I_0 akımı oluşur.

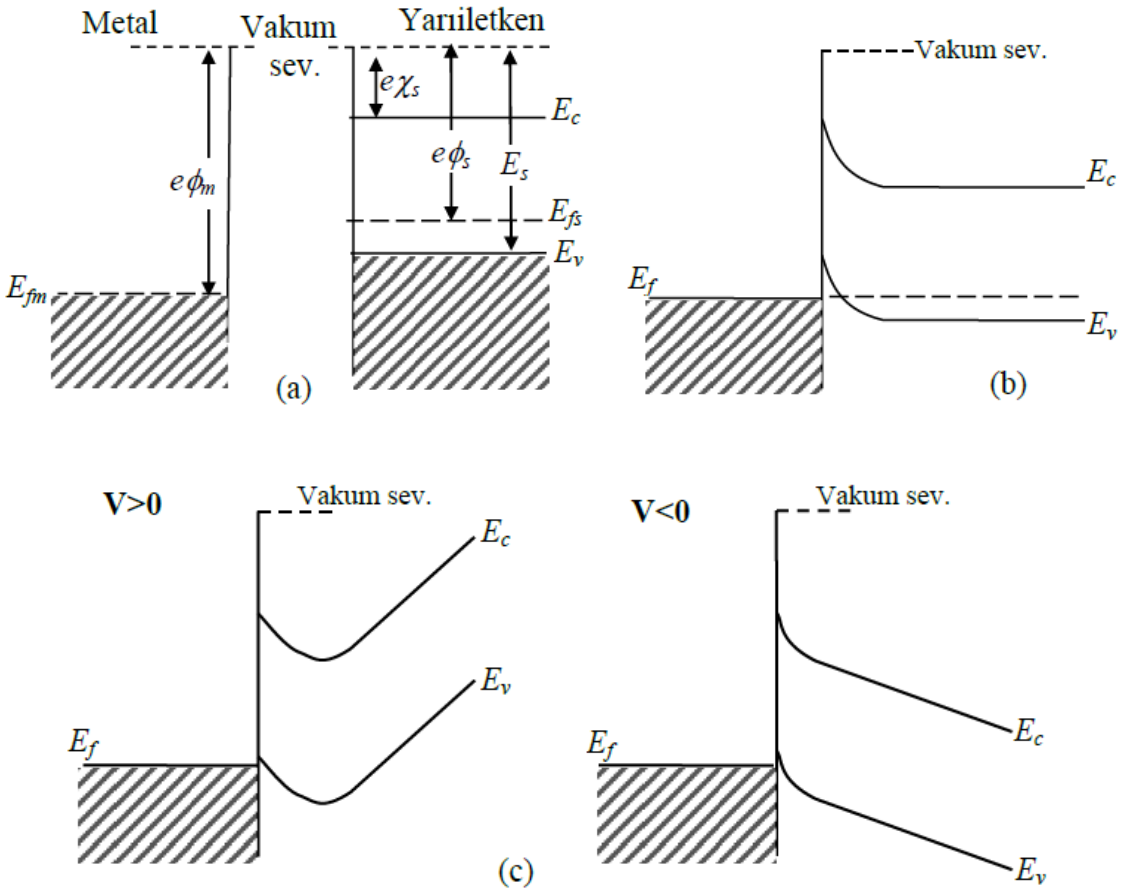
Yarıiletkene bir V gerilimi uygulandığında (Şekil 3.4.b.) soldan sağa akan hol akımı değişmez, ancak sağdan sola doğru akan akım $\exp(eV / kT)$ çarpanı kadar değişir. Bunun neticesi olarak yarıiletkendeki enerji seviyelerinin tümü eV kadar düşer ve buna bağlı olarak yarıiletkenden metale geçen holler için engel yüksekliği eV kadar azalır. Neticede sağdan sola doğru olan akım pozitif kabul edilirse karakteristik akım,

$$I = I_0 \left[exp\left(\frac{eV}{kT}\right) - 1 \right] \tag{3.5}$$

olur. Böyle bir akım karakteristiğine sahip kontak doğrultucu kontaktır.

3.1.1.4. Metal/*p*-tipi Yarıiletken Omik Kontaklar

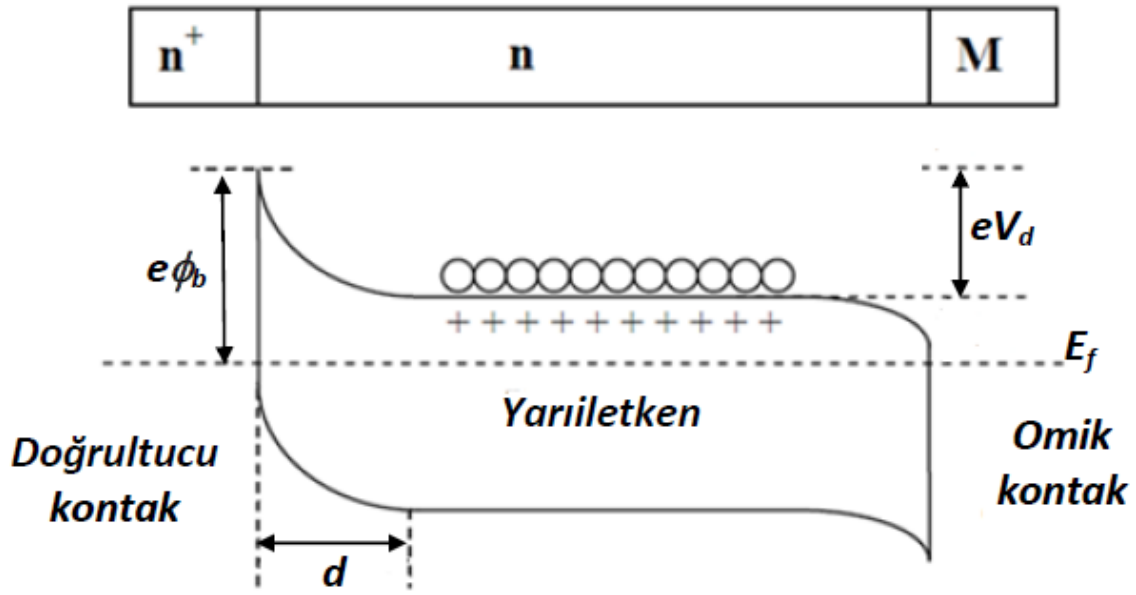
$\phi_m > \phi_s$ durumunu ele alalım. Şekil 3.5.a.'da görüldüğü gibi kontaktan önce yarıiletkenin Fermi seviyesi metalin Fermi seviyesinden $\phi_m - \phi_s$ kadar yukarıdadır. Kontaktan sonra bir yük alışverişi meydana gelir. Yarıiletkendeki elektronlar, geride bir pozitif yüzey yükü (hollerden dolayı) bırakırlar ve metal tarafında bir negatif yüzey yüküne yol açarak metal tarafına akarlar. Buna bağlı olarak yarıiletkendeki Fermi seviyesi görüldüğü gibi $\phi_m - \phi_s$ kadar aşağı düşer (Şekil 3.5.b.). Hol konsantrasyonunun artması nedeniyle, yarıiletken yüzeyi daha fazla *p*-tipi olur. Elektronlar, metalden yarıiletken içindeki boş durumlara kolaylıkla geçebilirler. Bu yük hareketi, hollerin yarıiletkenden metale akışına karşılık gelmektedir. Metal tarafına geçen holler yüksek elektron konsantrasyonundan ötürü hemen nötralize olurlar. Ters beslem durumunda, metalin iletkenlik bandında termal olarak meydana gelen holler de kolaylıkla yarıiletken tarafına geçebilirler.



Şekil 3.5. Metal/*p*-tipi yarıiletken omik kontağın enerji bant diyagramı
a) Kontaktan önce, b) Kontaktan sonra, c) V≠0 durumunda

3.1.1.5. Metal/n-tipi Yarıiletken/Metal Yapısı

Metal-*n* tipi yarıiletken-metal (n+nM) yapısı, n-tipi yarıiletkenin bir yüzeyine elektron bakımından çok zengin n+n omik kontağı ile diğer yüzeyine uygulanan nM doğrultucu kontağından meydana gelir. Termal dengede böyle bir yapının enerji bant diyagramı Şekil 3.6.'da görülmektedir.



Şekil 3.6. n$^+$nM yarıiletken diyot yapısının termal dengede enerji-bant diyagramı

n+ omik kontak tarafına $V<0$ olacak şekilde bir gerilim uygulandığında, yapı doğru beslemde olur. N+ tarafına $V>0$ olacak şekilde bir gerilim uygulandığında, yapı ters beslemde olur. N+nM yapısı, diyot özelliğine sahip bir yapıdır. Böyle bir yapı kısaca yarıiletken diyot olarak adlandırılır. Şekil 3.6.'da görüldüğü gibi elektronlar için engel yüksekliği $e\phi_b = eV_d + E_f$'ye eşittir (Doğan 2006).

3.1.1.6. Engel Yüksekliği Üzerine İdeal Olmayan etkiler

-İmaj Kuvvet Düşme Etkisi

İdeal bir metal-yarıiletken kontakta schottky engel yüksekliği,

$$\phi_b = \phi_m - \chi_s \tag{3.6}$$

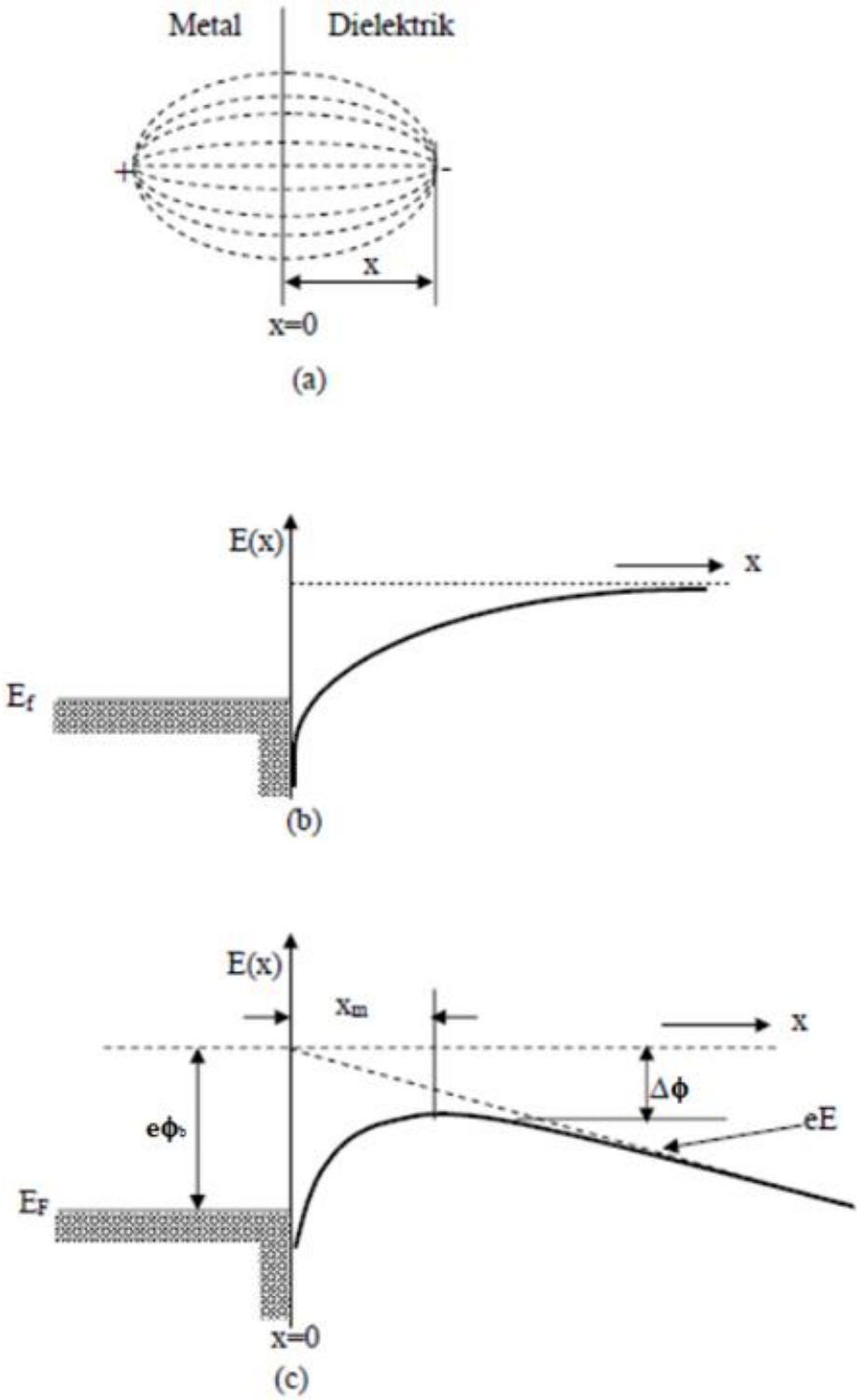
ile verilir. Bu ifadede ϕ_m, kontak metalin iş fonksiyonu ve χ_s ise yarıiletkenin elektron yakınlığıdır. Birkaç etki gerçek schottky engel yüksekliğini Denklem (3.6) ile verilen teorik değerinden değiştirecektir. Bunlardan biri katotta emisyon akımının, artan alan kuvvetiyle artmasıdır. Bu etki, Schottky etkisi veya imaj-kuvvet etkisiyle potansiyel engelin düşmesi olarak bilinir. Metalden x kadar uzak bir mesafede bir dielektrikteki bir elektron bir elektrik alan oluşturur. Elektrik alan çizgileri, metal yüzeye dik olmalı ve bu çizgiler metalin yüzeyinden iç kısma doğru *x* kadar bir mesafede yerleşmiş bir $+e$ imaj yükü ile aynı olacaktır. Bu imaj etkisi Şekil 3.7.a.'da gösterilmiştir. İmaj yüküyle coulomb etkileşmesinden dolayı elektron üzerine etkiyen kuvvet;

$$F = \frac{-e^2}{4\pi\varepsilon_s(2x)^2} = eE \tag{3.7}$$

olarak ifade edilir. Potansiyel ise,

$$-\phi(x) = +\int_x^\infty E\,dx = +\int_x^\infty \frac{e}{4\pi\varepsilon_s 4(x)^2}dx = \frac{-e}{16\pi\varepsilon_s x} \tag{3.8}$$

ile verilir. Burada x integral değişkeni olup, $x = \infty$ için potansiyel sıfır kabul edilmektedir. Elektronun potansiyel enerjisi $-e\phi(x)$'dir. Şekil 3.7.b.'de diğer elektrik alanların mevcut olmadığı kabul edilerek elde edilen potansiyel enerjisinin çizimi görülmektedir.



Şekil 3.7. a) Bir metal-dielektrik ara yüzünde elektrik alan çizgileri ve imaj yük, b) sıfır elektrik alan ile potansiyel engelindeki bükülme, c) sabit bir elektrik alanda potansiyel engelindeki bükülme (Neamen 2003).

Dielektrikte bir elektrik alan mevcut olduğunda potansiyel ifadesi ilave bir terim alarak,

$$-\phi(x) = \frac{-e}{16\pi\varepsilon_s x} - Ex \tag{3.9}$$

şeklinde yazılır. Sabit bir elektrik alanın varlığında elektronun potansiyel enerjisi Şekil 3.7.c.'de gösterilmiştir. Bu şekilde potansiyel enerji piki düşürülmüştür. Potansiyel engelindeki bu düşüş Schottky etkisi veya imaj-kuvvet etkisiyle engel yüksekliğinin düşmesi olarak bilinir.

$$\frac{d[e\phi(x)]}{dx} = 0 \tag{3.10}$$

şartından maksimum engelin konumu X_m;

$$X_m = \sqrt{\frac{e}{16\pi\varepsilon_s E}} \tag{3.11}$$

ve schottky engel yüksekliğinin düşmesi $\Delta\phi$;

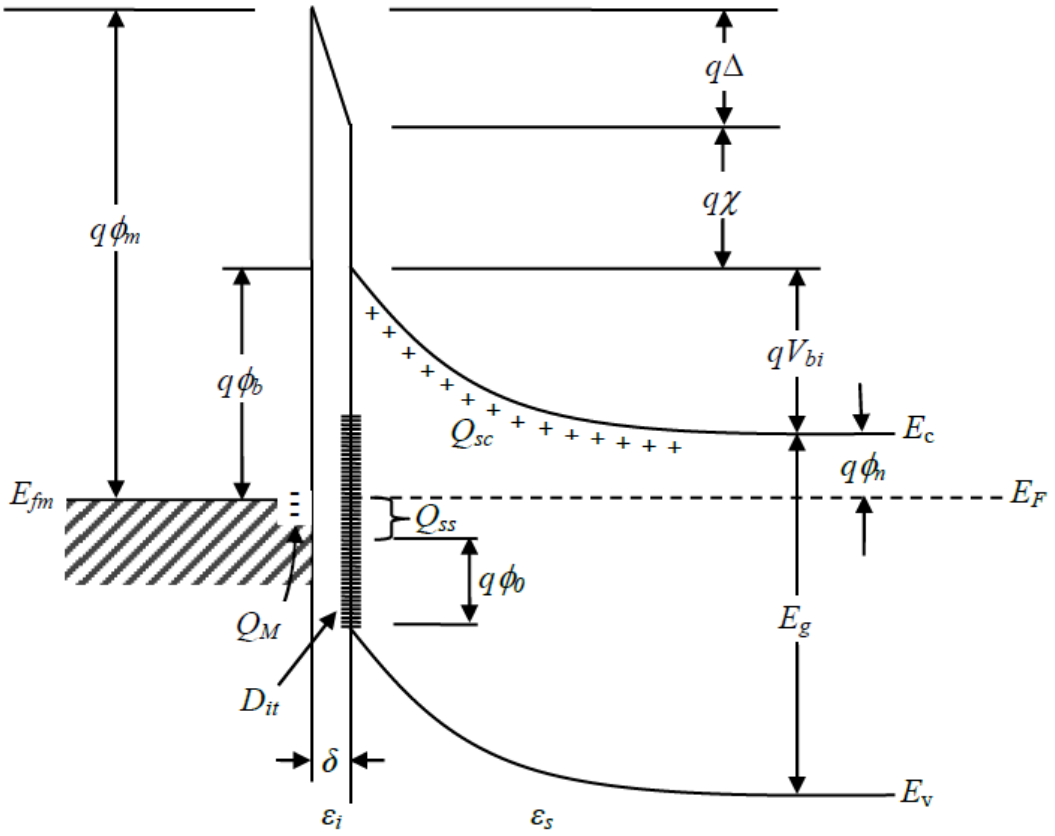
$$\Delta\phi = \sqrt{\frac{eE}{4\pi\varepsilon_s}} \tag{3.12}$$

olarak verilir.

-Arayüzey Durumları

Metal-yarıiletken sistemlerinin engel yükseklikleri genellikle hem metal iş fonksiyonu hem de yarıiletkenin yüzeyi ve arayüzey halleri ile belirlenir (Sze ve Ng 2007). Termal dengede bir metal-n-tipi-yarıiletken kontağın daha detaylı enerji-band diyagramı Şekil 3.8.'de gösterilmiştir. Yalıtkan ince bir arayüzey tabakasının metal ve yarıiletken arasında var olduğu düşünülmüştür.

Arayüzey tabakası bir potansiyel farkı destekleyebilir, fakat bu arayüzey tabakası metal ve yarıiletken arasında elektronların akışına geçirgen olacaktır. Yarıiletken, aynı zamanda metal/yarıiletken arayüzeyinde bir yüzey hal dağılımını gösterir (Neamen 2003).



Şekil 3.8. Arayüzey tabakalı bir metal/n-tipi yarıiletken kontağın detaylı enerji-band diyagramı (Sze ve Ng 2007)

Yüzey potansiyeli ϕ_0'ın altındaki bütün hallerin donor halleri olduğunu düşünülür ki bu hal bir elektron içeriyorsa nötr; bir elektron içermiyorsa pozitif yüklü olacaktır. Bir de ϕ_0'ın üstündeki bütün hallerin akseptör halleri olduğu düşünülür ki bu durumda da bu hal, eğer bir elektron içermiyorsa nötr; bir elektron içeriyorsa negatif olarak yüklenmiş olacaktır. Şekil 3.8.'deki diyagram ϕ_0' ın üzerindeki ve E_F ' nin altındaki bazı akseptör hallerini göstermektedir. Bu haller elektronları içermeye meyilli olacaklardır ve negatif olarak yüklenmiş olacaklardır. Eğer yüzey hal yoğunluğunun sabit olduğu ve D_{it} (haller)/cm^2-eV'ye eşit düşünülürse, o zaman yüzey yük yoğunluğunun Q_{ss} büyüklüğü,

$$Q_{ss} = -qD_{it}(E_g - q\phi_0 - e\phi_b) \qquad C/cm^2, \tag{3.13}$$

olarak ifade edilebilir. Bir eşdeğer yüzey yük yoğunluğu olarak ifade edilen uzay yükü yoğunluğu,

$$Q_{sc} = +qN_DW_D \tag{3.14}$$

olarak yazılabilir. Buradaki W_D uzay yükü genişliğidir. İdeal eklem durumu için $W_D$ifadesi,

$$W_D = \left[\frac{2\varepsilon_s(V_{bi} + V_R)}{eN_D}\right]^{1/2} \tag{3.15}$$

olarak verilir. Bu ifadedeki V_{bi} ise Built-in potansiyel engeli olup,

$$V_{bi} = \phi_b - \phi_n \tag{3.16}$$

olarak verilir. Denklem 3.15 ve 3.16 kullanılarak,

$$Q_{sc} = +\sqrt{2q\varepsilon_s N_D\left(\phi_b - \phi_n - \frac{kT}{q}\right)} \tag{3.17}$$

olarak yazılabilir. Arayüzey tabakası üzerindeki Δ potansiyeli, metal üzerindeki yüzey yüküne gauss kanunu uygulanarak bulunabilir. Metal üzerindeki yüzey yük yoğunluğu Q_M,

$$Q_M = \varepsilon_i\left(\frac{-\Delta}{\delta}\right) \tag{3.18}$$

olur. Yük nötralliğinden,

$$Q_M + Q_{sc} + Q_{ss} = 0 \tag{3.19}$$

olmalıdır. Denklem (3.18)'den Δ potansiyeli

$$\Delta = \frac{-\delta}{\varepsilon_i} Q_M = \frac{\delta}{\varepsilon_i}[+(Q_{ss} + Q_{sc})] \tag{3.20}$$

şeklinde ifade edilir. Şekil 3.8. referans alınarak değişik engel yüksekliklerinden Δ için bir ifade bulunabilir ve

$$q\phi_m = q\Delta + q\chi + q\phi_b \tag{3.21}$$

ya da,

$$\Delta = \phi_m - (\chi - \phi_b) \tag{3.22}$$

şekinde yazılabilir. Denklem (3.21) ve (3.22)'den Δ yok edilerek,

$$\phi_m - (\chi + \phi_b) = \frac{\delta}{\varepsilon_i}(Q_{ss} + Q_{sc}) \tag{3.23}$$

bağıntısı elde edilir. Denklem (3.13) ve (3.17)'den Q_{ss} ve Q_{sc} için ilişkilerini kullanarak denklem (3.23),

$$\phi_m - (\chi - \phi_b) = \frac{-qD_{it}\delta}{\varepsilon_i}\left(E_g - q\phi_0 - q\phi_b\right) + \sqrt{\frac{2q\varepsilon_s N_D \delta^2(\phi_b - \phi_n)}{\varepsilon_i^2}} \tag{3.24}$$

Şeklinde ifade edilebilir. Bu ifade $\uparrow \varepsilon_i / (q)D_{it}\delta$ ile çarpılır ve yeniden düzenlenirse;

$$(E_g - q\phi_0 - q\phi_b) = \frac{1}{qD_{it}}\sqrt{2q\varepsilon_s N_D(\phi_b - \phi_n)} - \frac{\varepsilon_i}{qD_{it}\delta}[\phi_m - (\chi + \phi_b)] \tag{3.25}$$

Denklemi elde edilir. Bu ifadeyi aşağıdaki durumlara göre irdelersek;

i) $D_{it} \to \infty$ olsun. Bu durumda (3.25) denkleminin sağ tarafı sıfıra gider. Böylece,

$$\phi_b = \frac{1}{q}\left(E_g - q\phi_0\right) \tag{3.26}$$

Denklemini elde edilir. Engel yüksekliği, band aralığı enerjisi ve ϕ_0 potansiyeli ile sabitleşmiştir. Engel yüksekliği metal iş fonksiyonu ve yarıiletken elektron yakınlığından tamamiyle bağımsızdır. Fermi seviyesi, yüzey potansiyeli ϕ_0'da, yüzeyde sabit (pinned) olur.

ii) $D_{it} \to \infty$ ve $\delta \to 0$ olsun, fakat $D_{it}\delta$ çarpımı sonlu olsun. Böylece denklem (3.25)

$$\left(E_g - q\phi_0 - q\phi_b\right) = \frac{-\varepsilon_i}{qD_{it}\delta}[\phi_m - (\chi - \phi_b)] \tag{3.27}$$

şeklinde olur. Eğer,

$$a^2 = \frac{q^2 D_{it}\delta}{\varepsilon_i} \tag{3.28}$$

Bir değişken tanımlanır ve denklem (3.27)' de ϕ_b çözülürse,

$$\phi_b = \frac{(\phi_m - \chi) + a^2\left(\frac{E_g}{q} - \phi_0\right)}{1 + a^2} \tag{3.29}$$

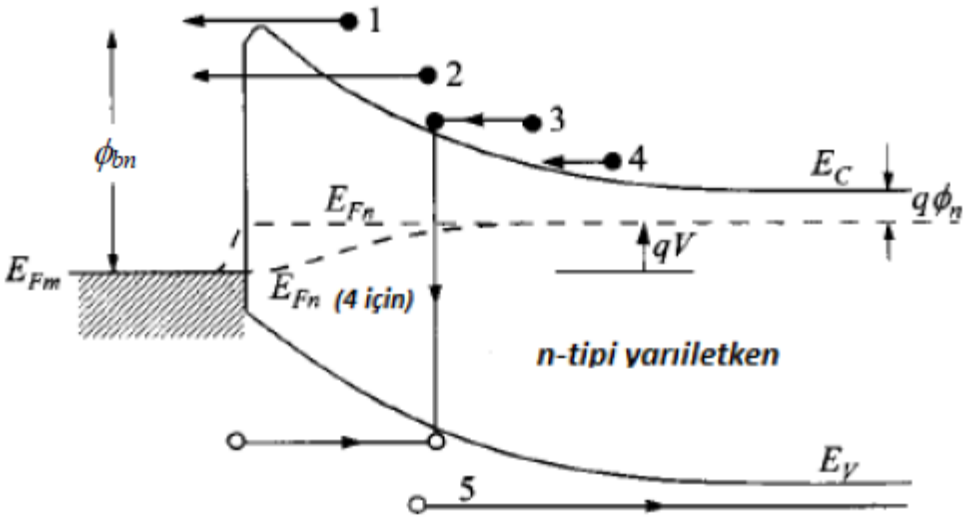
Bağıntısı elde edilir. Bu durumda, engel yüksekliği hala metal iş fonksiyonunun ve yarıiletken elektron yakınlığının monotonik bir fonksiyonudur, fakat bu bağıntı orijinal ideal ifadeden açık bir şekilde değişmiştir.

iii) $D_{it}\delta \rightarrow 0$ olsun. Bu durumda $a^2 \rightarrow 0$ olur ve Denklem 3.29 orijinal ifade olan $\phi_b = \phi_m - \chi_s$'a indirgenmiş olur.

Schottky engel yüksekliği, engel düşme etkisinden dolayı yarıiletkende elektrik alanın bir fonksiyonudur. Engel yüksekliği yarıiletkende yüzey hallerinin de bir fonksiyonudur. Bu yüzden engel yüksekliği ideal teorik değerden değişmiştir. Yüzey hal yoğunluğu kesin olarak tahmin edilemediği için engel yüksekliği, deneysel olarak belirlenmiş bir parametre olmalıdır (Neamen 2003).

3.1.1.7. Metal–Yarıiletken Kontaklarda Akım İletim Mekanizmaları

Metal-yarıiletken yapılarda akım iletimi genellikle çoğunluk taşıyıcıları ile gerçekleşir. Sıcaklık, arayüzey durumları, seri direnç ve metal ile yarıiletken arasındaki yalıtkan tabaka nedeniyle akım iletim mekanizması MS ve MIS yapılarda farklılık gösterir. Bu yapılarda geçerli olabilecek akım iletim mekanizmaları şunlardır; Termoiyonik Emisyon (TE), Difüzyon, Termoiyonik Emisyon-Difüzyon, Kuantum Mekaniksel Tünelleme (TAE, AE, çok katlı tünelleme), Üretilme-Yeniden Birleşme (Generation-Rekombination), Azınlık Taşıyıcı Konsantrasyonu ve T_0 etkili akım iletimi [(Sharma 1984), (Sze ve Ng 2007)]. Şekil 3.9.'da metal/ n tipi yarıiletkenin doğru beslem altında başlıca akım iletim mekanizmaları gösterilmiştir.

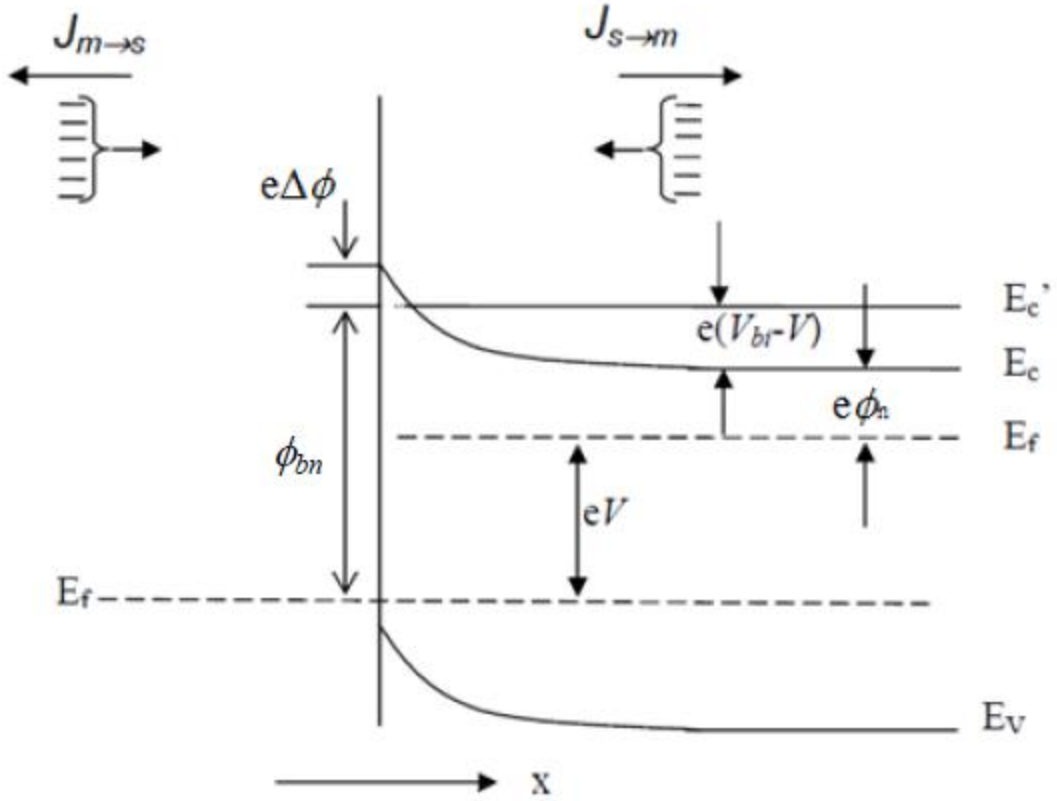


Şekil 3.9. Doğru beslemde metal/n-tipi yarıiletken yapıların farklı akım-iletim kuramları: (1) Termoiyonik emisyon, (2) Tünelleme, (3) Tekrar birleşme, (4) Elektronların difüzyonu, (5) Boşlukların difüzyonu

Bir Schottky kontağında hangi kuramın geçerli olduğunu saptamak çoğu kez kolay değildir. Akım-iletim kuramı; yüzey durumları, uygulanan gerilim ve kontak bölgesinde oluşan elektrik alan tarafından belirlenir (Pakma 2008).

-Termoiyonik Emisyon Teorisi (TE)

Schottky kontaklarda bir potansiyel engeli üzerinden elektron taşınması prosedürü termoiyonik emisyon teorisi ile ifade edilmektedir. Metal/yarıiletken Schottky diyotlarda termoiyonik emisyon teorisi taşıyıcıların termal enerjilerinden ötürü potansiyel engelini aşarak yarıiletkenden metale veya metalden yarıiletkene geçmesi olayıdır. Schottky diyotlarda akım, çoğunluk taşıyıcıları tarafından sağlanır. Metal/n-tipi yarıiletken Schottky diyotlarda elektronlar, metal/*p*-tipi yarıiletken Schottky diyotlarda ise boşluklar akımı sağlar. Termoiyonik emisyon teorisi oluşturulurken, Maxwell-Boltzmann yaklaşımının uygulanabilmesi ve termal denge durumunun olaydan etkilenmemesi için doğrultucu kontağa ait potansiyel engelinin, kT enerjisinden daha büyük olduğu ve arınma bölgesindeki taşıyıcı çarpışmalarının çok küçük olduğu göz önünde bulundurulmaktadır.



Şekil 3.10. İmaj-Kuvvet etkisinin dâhil edildiği doğru beslem altında metal-yarıiletken eklemin enerji-band diyagramı

Şekil.3.10.'da V büyüklüğünde düz beslem gerilimi uygulanmış bir Schottky kontak görülmektedir. Burada $J_{m\to s}$ metalden yarıiletkene, $j_{s\to m}$ ise yarıiletkenden metale doğru olan akım yoğunluğudur. $j_{s\to m}$Akım yoğunluğu, x yönünde ve engeli aşabilecek büyüklükte hızlara sahip elektronların konsantrasyonunun bir fonksiyonudur. Bu nedenle,

$$j_{s\to m} = e\int_{E_c'}^{\infty} v_x\, dn \tag{3.30}$$

şeklinde yazılabilir. Burada E_c metal içindeki termoiyonik emisyon için gerekli minimum enerji, v_x taşınma yönündeki hızdır. Artan elektron konsantrasyonu,

$$dn = g_c(E) f_F(E) dE \tag{3.31}$$

ile verilir. Burada $g_c(E)$, iletkenlik bandındaki hal yoğunluğu ve $f_F(E)$, Fermi-Dirac ihtimaliyet fonksiyonudur. Maxwell-Boltzmann yaklaşımı uygulanarak elektron konsantrasyonu için,

$$dn = \frac{4\pi(2m_n^*)^{3/2}}{h^3}\sqrt{E - E_C}exp\left[\frac{-(E - E_F)}{kT}\right]dE \tag{3.32}$$

yazılabilir. $E - E_C$ enerjisi serbest elektronun kinetik enerjisi olarak kabul edilirse, bu durumda,

$$\frac{1}{2}m_n^*\upsilon^2 = E - E_c \tag{3.33}$$

$$dE = m_n^*\upsilon d\upsilon \tag{3.34}$$

ve

$$\sqrt{E - E_c} = \upsilon\sqrt{\frac{m_n^*}{2}} \tag{3.35}$$

olur. Bu sonuçlar kullanıldığında (3.32) ifadesi,

$$dn = 2\left(\frac{m_n^*}{h}\right)^3 exp\left(\frac{-\phi_n}{kT}\right)exp\left(\frac{m_n^*\upsilon^2}{2kT}\right)4\pi\upsilon^2 d\upsilon \tag{3.36}$$

olarak elde edilir. Bu denklem, hızları ν ve $\nu + d\nu$ aralığında değişen elektronların sayısını verir. Hız, bileşenlerine ayrılırsa;

$$\upsilon^2 = \upsilon_x^2 + \upsilon_y^2 + \upsilon_z^2 \tag{3.37}$$

şeklinde olur. Buradan (3.30) ifadesi,

$$J_{s\to m} = 2e\left(\frac{m_n^*}{h}\right)^3 exp\left(-\frac{e\phi_n}{kT}\right)\int_{\upsilon_{ox}}^{\infty}\upsilon_x\, exp\left(-\frac{m_n^*\upsilon_x^2}{2kT}\right)d\upsilon_x \int_{-\infty}^{\infty} exp\left(\frac{-m_n^*\upsilon_y^2}{2kT}\right)d\upsilon_y \tag{3.38}$$

$$x\int_{-\infty}^{\infty} exp\left(\frac{m_n^*\upsilon_z^2}{2kT}\right)d\upsilon_z$$

biçiminde yazılabilir. v_{0x} hızı potansiyel engeli üzerinden gitmek için x-yönünde gerekli olan minimum hızdır. Denklem (3.39), (3.40) ve (3.41) deki tanımlar yardımıyla denklem (3.38) deki değişkenleri değiştirebiliriz;

$$\frac{m_n^* v_x^2}{2kT} \equiv \alpha^2 + \frac{e(V_{bi} - V)}{kT} \tag{3.39}$$

$$\frac{m_n^* v_y^2}{2kT} \equiv \beta^2 \tag{3.40}$$

$$\frac{m_n^* v_z^2}{2kT} \equiv \gamma^2 \tag{3.41}$$

Ayrıca minimum v_{0x} hızı için,

$$\frac{1}{2} m_n^* v_{ox}^2 = e(V_{bi} - V) \tag{3.42}$$

ifadesi yazılabilir. Bu durumda $v_x \rightarrow v_{0x}$ koşulu için $\alpha = 0$ olur. Yine $v_x dv_x = \left(\frac{2kT}{m_n^*}\right) \alpha \, d\alpha$ yazılabilir. Bu ifadeler (3.38) denkleminde kullanıldığında;

$$J_{s\rightarrow m} = 2e\left(\frac{m_n^*}{h}\right)^3 \left(\frac{2kT}{m_n^*}\right)^2 exp\left(\frac{-e\phi_n}{kT}\right) exp\left[\frac{-e(V_{bi} - V)}{kT}\right] \int_0^\infty \alpha \, exp(-\alpha^2) d\alpha$$
$$x \int_{-\infty}^{\infty} exp\,(-\beta^2) d\beta \int_{-\infty}^{\infty} exp\,(-\gamma^2) d\gamma \tag{3.43}$$

Bu son ifadenin integrali alınırsa;

$$J_{s\rightarrow m} = \left(\frac{4\pi e m_n^* k^2}{h^3}\right) T^2 exp\left[\frac{-e(\phi_n + V_{bi})}{kT}\right] exp\left(\frac{eV}{kT}\right) \tag{3.44}$$

Ya da,

$$J_{s\rightarrow m} = \left(\frac{4\pi e m_n^* k^2}{h^3}\right) T^2 exp\left[\frac{-e(\phi_n + V_{bi})}{kT}\right] exp\left(\frac{eV}{kT}\right) \tag{3.45}$$

Şekline dönüşür. Metalden yarıiletkene elektron yoğunluğu $J_{m\rightarrow s}$, uygulanan beslem sıfır olduğu zaman $J_{s\rightarrow m}$ ile tamamen aynıdır. Böylece,

$$J_{m\to s} = \left(\frac{4\pi e m_n^* k^2}{h^3}\right) T^2 exp\left(\frac{-e\phi_{bn}}{kT}\right) \tag{3.46}$$

Şeklinde olur.metal-yarıiletken eklemindeki net akım yoğunluğu,

$$J = J_{s\to m} - J_{m\to s} \tag{3.47}$$

Şeklindedir. Burada metalden yarıiletkene doğru olan yön pozitif olarak tanımlanmıştır. Böylece daha açık bir ifadeyle net akım yoğunluğu;

$$J = \left[A^* T^2 exp\left(\frac{-e\phi_{bn}}{kT}\right)\right]\left[\exp\left(\frac{eV}{kT}\right) - 1\right] \tag{3.48}$$

olur. Burada A^* parametresi termoiyonik emisyon için etkin Richardson sabiti olup,

$$A^* = \frac{4\pi e m_n^* k^2}{h^3} \tag{3.49}$$

ile verilir. Genel bir durum için (3.48) ifadesi,

$$J = J_{ST}\left[exp\left(\frac{eV}{kT}\right) - 1\right] \tag{3.50}$$

Şeklinde yazılabilir. Burada J_{ST} ters beslem doyma akım yoğunluğudur ve

$$J_{ST} = A^* T^2 exp\left(\frac{-e\phi_{bn}}{kT}\right) \tag{3.51}$$

Bağıntısıyla verilir. ϕ_{bn} Schottky engel yüksekliğinin imaj kuvveti nedeniyle azaldığı ve

$$\phi_{bn} = \phi_b - \Delta\phi \tag{3.52}$$

şeklinde verildiği dikkate alınarak (3.51) denklemi yeniden yazılırsa,

$$J_{ST} = A^* T^2 exp\left(\frac{-e\phi_{bn}}{kT}\right) exp\left(\frac{e\Delta\phi}{kT}\right) \tag{3.53}$$

şeklinde yazılır. Engel yüksekliğindeki $\Delta\phi$ değişimi, artan elektrik alanla ya da ters beslem gerilimi ile artacaktır (Neamen 2003).

-Difüzyon Teorisi

Schottky‟nin ortaya atmış olduğu bu teori, a) Engel yüksekliğinin kT enerjisinden çok daha büyük olduğu, b) Tükenim (deplasyon) bölgesinde elektron

çarpışmasının etkin olduğu, c) Deplasyon bölgesinin sınırlarında taşıyıcı konsantrasyonlarının akım akışından etkilenmediği, d) Yarıiletkenin kirlilik konsantrasyonunun dejenere olmadığı varsayımlarına dayanmaktadır (Sze 1981).

Varsayımlar doğrultusunda deplasyon bölgesinde akım, yerel alan ve konsantrasyon gradyentine bağlı olduğundan akım yoğunluğu denklemi kullanılır. Akım yoğunluğu:

$$J_x = J_n = q\left(n\mu_n E + D_n \frac{dn}{dx}\right) = qD_n\left(\frac{n}{kT}\frac{dE_c}{dx} + \frac{dn}{dx}\right) \tag{3.54}$$

şeklindedir. Burada n elektron yoğunluğu μ_n elektron mobilitesi, D_n elektron difüzyon sabiti ve E Schottky bölgesindeki elektrik alanıdır. Buna göre difüzyon kuramında akım ifadesi,

$$j_x = J_{SD}\left[exp\left(\frac{qV}{kT} - 1\right)\right] \tag{3.55}$$

İle verilir. Burada J_{SD}, doyum akım yoğunluğu olup,

$$J_{SD} = \left(\frac{q^2 N_c D_n}{kT}\right)\left[\frac{q(V_d - V)2N_D}{\varepsilon_s}\right]^{1/2} exp\left(\frac{-q\phi_B}{kT}\right) \tag{3.56}$$

şeklinde ifade edilir. Burada N_c iletkenlik bandındaki etkin taşıyıcı yoğunluğu, V_d difüzyon gerilimi, N_D verici konsantrasyonu, ε_s yarıiletkenin dielektrik geçirgenliğidir. Bu iki kuramdan elde edilen ifadeler birbirine çok benzer, bununla birlikte difüzyon kuramının doyum akım yoğunluğu, J_{SD} voltaj ile daha çabuk değişir fakat sıcaklığa bağlılığı TE'deki doyum akım yoğunluğuna göre daha küçüktür.

-Termiyonik Emisyon-Difüzyon Teorisi

Crowell ve Sze, TE ve difüzyon teorisini birleştirerek Termoiyonik emisyon difüzyon teorisini geliştirdiler (Sze 1981). Teori MS arayüzey kenarında tanımlanmış olan v_r rekombinasyon hızı üzerine kurulmuştur. Metal ile yarıiletken gövde arasına uygulanan gerilim, metale dogru bir elektron akısına neden olur. Taşıyıcıların bir kısmı optik fonon geri saçılmalarına bir kısmı da kuantum mekaniksel yansımalara uğradığından akım degeri azalır. Sze (1981), bunun nedenini rekombinasyon hızındaki azalmaya bağlamıştır. Termiyonik emisyon difüzyon teorisine göre elektronlar MS arayüzeyinde optik fononlarla etkileşmeksizin potansiyel engel üzerinden salınma

olasılığı ve ortalama iletim katsayısı değeri göz önüne alınarak A^* Richardson sabiti A^{**} olarak değişir. Buna göre en genel akım-gerilim (I-V) ifadesi,

$$J = J_0 \left[exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right] \tag{3.57}$$

ile verilir. Burada T sıcaklık, n diyodun idealite faktörü ve J_0 doyma akım yoğunluğu olup,

$$J_0 = -A^{**}T^2 exp\left(-\frac{q\phi_b}{kT}\right) \tag{3.58}$$

şeklinde ifade edilir. A^{**}, düzenlenmiş etkin Richardson sabitidir. β, engel yüksekliğinin sıcaklıkla değişim katsayısı olmak üzere,

$$A^{**} = A^* exp\left(\frac{\beta}{kT}\right) \tag{3.59}$$

ile verilir. Eğer metal ile yarıiletken arasında yalıtkan bir oksit tabakası (MIS-MOS) varsa Richardson sabiti oksit tabakasına bağlı etkin değer alır ve A^{**} yerine yalıtkan oksit tabakası nedeniyle A_{etk} alınır:

$$A_{etk} = A^{**} exp\left[\frac{-4\pi\delta}{h(2m^*\chi)^{1/2}}\right]^{1/2} \tag{3.60}$$

Burada δ, metal ile yarıiletken arasındaki yalıtkan oksit tabakanın kalınlığı, $m^* = m_0$ etkin kütle, h Planck sabiti, χ ise yarıiletkenin elektron yakınlığıdır. Termoiyonik emisyon teorisine göre ideal bir Schottky diyotta *n = 1*'dir. İdeal diyottan sapmaları belirlemek amacıyla bir idealite faktörü, n tanımlanır. Buna göre akım yoğunluğu ifadesi:

$$J = J_0 exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) \tag{3.61}$$

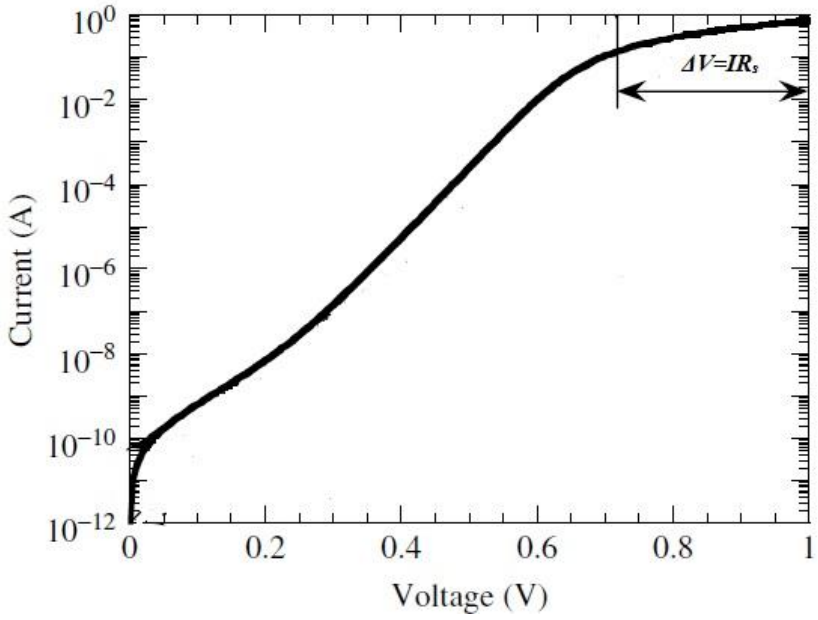
şeklini alır. Burada n idealite faktörü 1'den uzaklaştıkça engel yüksekliğinin voltaja bağlılığı artmaktadır. İdealite faktörü yarıiletken ile dengede arayüzey durumları (N_{ss}) ve metal yarıiletken arasındaki yalıtkan oksit tabakasının kalınlığı (δ) cinsinden,

$$n = 1 + \frac{\delta}{\varepsilon_i}\left[\frac{\varepsilon_s}{w} + qN_{ss}\right] \tag{3.62}$$

olarak ifade edilir. Bu denklemde ikinci terimin artması ile ideallikten uzaklaşılır. Yani idealite faktörü, hem yalıtkan tabaka kalınlığının artmasıyla hem de arayüzey durumlarının artması ile doğru olacak şekilde artmaktadır. Engel alçalması ve A^{**}'nın alana bağımlı olması nedeniyle gerçek Schottky diyotlarında n idealite faktörü $1<n<1,2$ arasında değer alır.

3.1.1.8. Schottky Diyotlarda Seri Direnç Etkisi

Metal-yarıiletken doğrultucu kontaklarda, yarıiletken tarafında oluşan tükenim bölgesi dışında kalan nötral bölgenin diyot akımına karşı gösterdiği dirence seri direnç denir ve *Rs* ile gösterilir (Ocak 2010). Bu etki, büyük gerilim değerlerinde baskın olmaya başlar ve diyot akımının düşmesine neden olur. Şekil 3.11.'de bir Schottky diyotta büyük gerilim değerlerinde seri direncin etkisi ile meydana gelen diyot akımındaki azalmayı gösterilmektedir.



Şekil 3.11. Bir Diyot için seri dirençle birlikte akım-gerilim (I-V) grafiği

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

$$I = AA^*T^2 exp\left(\frac{-q\phi_b}{kT}\right)\left[exp\left(\frac{qV}{nkT}\right)\right] \tag{3.63}$$

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

$$I = AA^*T^2 exp\left(\frac{-q\phi_b}{kT}\right)\left[exp\left(\frac{q(V - IR_s)}{nkT}\right)\right] \tag{3.64}$$

halini alır. Son eşitlik kullanılarak potansiyel fark,

$$V = \left(\frac{nkT}{q}\right) ln\left(\frac{I}{AA^*T^2}\right) + n\phi_b + IR_s \tag{3.65}$$

olarak elde edilir. Denklem (3.65)'in lnI'ya göre türevi alındığında;

$$\frac{dV}{d(lnI)} = \frac{nkT}{q} + IR_s \tag{3.66}$$

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

$$H(I) = V - \left(\frac{nkT}{q}\right) ln\left(\frac{I}{AA^*T^2}\right) \tag{3.67}$$

şeklinde bir *H(I)* fonksiyonu tanımlanmıştır. (3.65) ve (3.66) eşitlikleri kullanılarak;

$$H(I) = n\phi_n + IR_s \tag{3.68}$$

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

3.1.1.9. Schottky Engel Diyotların Kapasitesi

Kapasite-gerilim (*C-V*) karakteristiği Schottky diyotların en önemli özelliklerinden biridir. Schottky diyotların *C-V* karakteristiği arayüzey durumlarına karşı çok hassastır. Arayüzey durumlarının devre elemanlarının elektriksel özelikleri üzerine etkisi söz konusudur. n-tipi bir yarıiletken ile oluşturulan MS kontağın kapasitesi,

$$C = A\left(\frac{\varepsilon_s \varepsilon_0 q N_d}{2}\right)^{1/2}\left(V_d - \frac{kT}{q}\right)^{1/2} \tag{3.69}$$

denklemi ile verilir (Ö. Güllü 2008). Bu denklemde ε_s, yarıiletkenin dielektrik sabiti (Silisyum için ε_s=11.9), ε_0 boşluğun dielektrik sabiti (ε_0 = 8,85x10-14 F/cm), q elektronun yükü, V_d difüzyon potansiyeli, k Boltzmann sabiti, N_d iyonize olmuş donor konsantrasyonu ve T Kelvin cinsinden sıcaklıktır. Denklem (3.69) yeniden düzenlenirse,

$$C^{-2} = \frac{2(V_d + V)}{\varepsilon_s \varepsilon_0 q A^2 N_d} \tag{3.70}$$

yazılır. Burada V uygulama gerilimidir. C^{-2}-V grafiği çizildiğinde yapılacak lineer fit ile C^{-2} = 0 için V_d = V olarak difüzyon potansiyeli elde edilir. (3.70) ifadesinin V ye göre türevi alınırsa,

$$\frac{d(C^{-2})}{dV} = \frac{2}{\varepsilon_s \varepsilon_0 q A^2 N_d} \tag{3.71}$$

elde edilir. Bu ifade N_d için yeniden düzenlenerek,

$$N_d = \frac{2}{\varepsilon_s \varepsilon_0 q A^2 \dfrac{d(C^{-2})}{dV}} \tag{3.72}$$

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

$$n_0 = N_c exp\left(\frac{E_f - E_c}{kT}\right) \tag{3.73}$$

ile verilmektedir. Burada N_c, termal dengede iletkenlik bandındaki hal yoğunluğudur. n-tipi bir yarıiletken için N_d>>n_i olacağı için n_0=N_d olur (Çolakoğlu 2009). Burada n_i, katkısız (intrinsic) elektron konsantrasyonudur. Bu durum dikkate alındığında, Denklem (3.73) ifadesi,

$$N_d = N_c exp\left(\frac{E_f - E_c}{kT}\right) \tag{3.74}$$

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

$$E_f = kTln\left(\frac{N_d}{N_c}\right) \tag{3.75}$$

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

$$\phi_b(C-V) = E_f + V_d \tag{3.76}$$

ifadesi ile elde edilebilir (Rhoderick ve ark. 1988).

3.1.2. Katıların Optik Özellikleri

Elektromanyetik ışınım bir malzeme ile karşılaştığında yansıma, soğurma, kırılma ve geçme gibi optik olaylar meydana gelebilir. Katıların optik özelliklerinin incelenmesi ile bant yapıları ve malzeme içerisindeki elektronların ve hollerin davranışları ile ilgili bilgiler elde edilebilir.

Kalınlığı d olan bir materyal üzerine λ dalga boylu ışık etki ettiğinde, bu elektromanyetik dalganın bir kısmı geçer, bir kısmı yansır ve bir kısmı materyal tarafından soğrulur. Yarıiletken yüzeyine gelen ışığın şiddeti I_0; geçen, soğurulan ve yansıyan demetlerin I_T , I_A ve I_R şiddetlerinin toplamına eşit olur.

$$I_0 = I_T + I_A + I_R \tag{3.77}$$

Yarıiletken malzeme üzerine gönderilen bir foton, yarıiletkenin yasak enerji aralığına (E_g) eşit veya daha büyük bir enerjiye sahipse, bu durumda valans bandındaki bir elektron uyarılarak iletim bandına geçer ve bu olay "soğurma olayı" olarak bilinir. Malzeme üzerine gönderilen ışığın şiddeti I_0, geçen ışığın şiddeti I ve malzemenin kalınlığı d ise, lineer soğurma katsayısı α ;

$$\alpha = 2{,}303\frac{\log_{10}(I_0/I)}{d} \tag{3.78}$$

denklemi ile verilir (Smith 1990). Malzeme üzerine gönderilen fotonlar, bir elektronu daha yüksek bir enerji seviyesine uyarmak için yeterli enerjiye sahip değillerse, soğurulma yerine geçilirler ve malzeme saydam olarak davranır. Geçirgenlik, malzemeyi geçen ışık şiddetinin malzemeye gelen ışık şiddetine oranı olarak tanımlanır ve T ile gösterilir. Bir fotonun soğurulması veya geçirilmesi; fotonun enerjisine, yarıiletkenin yasak enerji aralığına ve atomların dizilişine bağlıdır.

Malzeme ile fotonların etkileşmesi sonucu meydana gelen diğer bir olaya ise yansımadır. Yansıma, malzeme yüzeyinden yansıyan ışık şiddetinin malzemeye gelen ışık şiddetine oranı olarak bilinir ve *R* ile gösterilir. Malzemenin yüzeyi düzgünse ve gelen fotonlar düşük bir enerjiye sahipse, fotonların bir kısmı malzeme yüzeyinden yansıtılır. Bir malzemenin alt yüzeyine gelen ışık ile alt yüzeyinden yansıyan ışık şiddeti arasındaki fark, malzemeyi geçen ışık şiddetine eşit olacaktır. Bu ilişki;

$$I = (1 - R)^2 (I_0 e^{-\alpha d}) \tag{3.79}$$

denklemi ile verilir (Benramdane ve ark. 1997). Işığın boşluktaki hızının malzeme içindeki hızına oranı malzemenin kırılma indisi olarak tanımlanır ve yarıiletken bir malzeme için kompleks kırılma indisi;

$$\mathrm{n} = \mathrm{n}_0 - i\mathrm{k} \tag{3.80}$$

denklemi ile ifade edilir. Bu denklemin reel n_0 kırılma indisini verir ve

$$\mathrm{n}_0 = \frac{1+R}{1-R} + \sqrt{\frac{4R}{(1-R)^2} - \mathrm{k}^2} \tag{3.81}$$

denklemi ile ifade edilir (Ilıcan ve ark. 2009). Denklemin sanal kısmı ise *k* sönüm katsayısını verir ve

$$\mathrm{k} = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \tag{3.82}$$

ile verilir. Burada λ gelen ışığın dalga boyudur. Kompleks kırılma indisinin reel kısmı (n_0) ışığın malzemede kırılmasını, sanal kısmı (k) ise malzemede soğurmayı karakterize eder. Ayrıca malzemenin kırılma indisi ile dielektrik sabiti arasında da bir ilişki vardır. Yarıiletken bir malzeme için kompleks dilektrik sabiti;

$$\varepsilon = \varepsilon_1 - i\varepsilon_2 \tag{3.83}$$

denklemi ile ifade edilir. Burada ε_1 ve ε_2 sırasıyla dielektrik sabitinin reel ve sanal kısımları olup,

$$\varepsilon_1 = \mathrm{n}^2 - \mathrm{k}^2 \tag{3.84}$$

ve

$$\varepsilon_2 = 2nk \tag{3.85}$$

ile verilirler. Dielektrik sabiti kristalin bant yapısına hassas bir şekilde bağımlıdır ve dielektrik sabitinin belirlenmesi kristalin bant yapısı hakkında faydalı bilgiler verir.

3.1.2.1. Optik Soğurma

Katıların bant yapılarını belirlemek için en yaygın ve belki de en basit metot, optik soğurma yöntemidir. Soğurma, yarıiletkene gelen elektromanyetik dalga ile maddedeki elektrik yüklerinin etkileşmesi sonucu ortaya çıkan enerji kaybı olayıdır. Herhangi bir ortam üzerine değişik frekanslardan oluşan bir ışın demeti gönderildiğinde, ortamı meydana getiren atomlar bu frekanslar arasında uygun enerjili olan fotonları soğurarak daha yüksek enerji seviyelerine geçiş yaparlar. Soğurma işleminde enerjisi belli bir foton bir elektronu düşük enerji seviyesinden daha yüksek bir enerji seviyesine uyarır. Gelen fotonun enerjisi enerji bant aralığından daha büyük ya da eşit ise fotonlar soğurulurken, enerji bant aralığından daha küçük ise fotonlar soğurulmadan direk geçerler. Bu soğurma özelliklerinden yapılan ölçümler soğurma spektrometrisinin temelini oluşturur. Her bir malzemenin yayınladığı dalga boyları birbirinden farklıdır ve kendine özgüdür. Aynı şekilde her malzemenin soğuracağı dalga boyları da diğer malzemelerinkinden farklı olacaktır. Bu nedenle soğurma spektrumları kullanılarak bir yarıiletkenin bant yapısı incelenip, yasak enerji aralığı belirlenebilir. Bu yüzden bu spektrumdan mümkün olan tüm geçişler, yarıiletkenin yasak enerji aralığı ve bant tipi hakkında bilgi verebilir (E. Ketenci 2010). Ayrıca elde edilen soğurma spektrumunun yanı sıra yansıma ve geçiş spektrumlarının yardımı ile teorik hesaplamalar sonucu kırılma indisi, sönüm katsayısı ve dielektrik sabiti gibi optik parametrelere de ulaşılabilir.

3.1.2.2. Temel soğurma Olayı

Temel soğurma olayı banttan banda geçişi temsil eder. Temel soğurma, soğurma spektrumunda Şekil 3.12.'deki gibi hızlı bir artış olarak kendini gösterir ve yarıiletken bir malzemenin enerji aralığını belirlemek için kullanılabilir (Pankove 1971). Temel soğurma olayında bir elektron materyale gelen ışından bir foton soğurarak valans

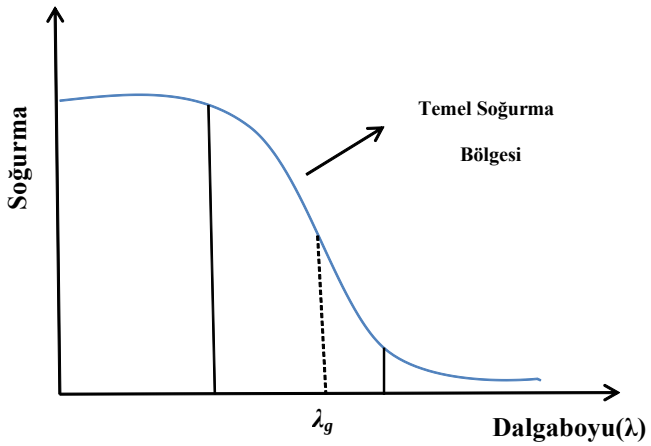
bandından iletim bandına geçer. Bunun için fotonun enerjisi yasak enerji aralığına en az eşit veya ondan büyük olması gerekir (Çağlar 2001). Yani gelen fotonun frekansı ν;

$$\nu = \frac{E_g}{h} \tag{3.86}$$

veya,

$$\nu \geq \nu_0 \tag{3.87}$$

olmalıdır. $\nu = \frac{E_g}{h}$ frekansı soğurma sınırı olarak adlandırılır. Yarıiletken için temel soğurma spektrumu şekil 3.12.' de görülmektedir. Şekilden görüldüğü gibi λ_g dalga boyuna yakın dalga boylarından itibaren soğurmada sürekli bir artış gözlenir ve λ_g den sonra bir denge değerine ulaşır.

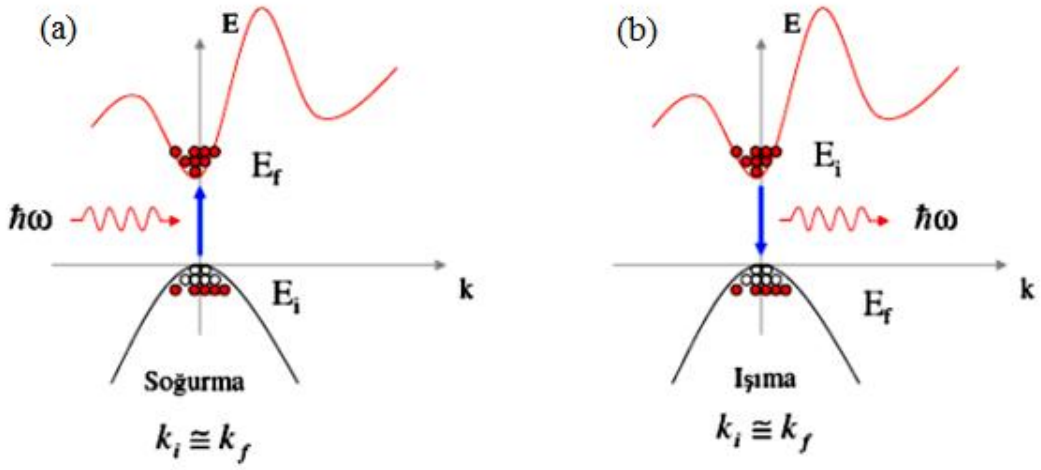


Şekil 3.12. Bir yarıiletkenin temel soğurma spektrumu

Yarıiletken materyal λ_g dalga boyundan küçük dalga boylarında kuvvetli bir soğurucu, büyük dalga boylarında hemen hemen geçirgen özellik gösterir. Bu iki bölgeyi ayıran sınır temel soğurma sınırı olarak adlandırılır. Yarıiletkenlerde temel soğurma sınırında direkt ve indirekt olmak üzere iki tür geçiş olayı vardır.

-Direkt Band Geçişi

Direkt bant geçişlerinde yarıiletkenin iletim bandının minimumu ile valans bandının maksimumu enerji-momentum uzayında aynı k değerinde ise geçişler direkt olmaktadır ($\Delta k=0$).



Şekil 3.13. Yarıiletkenlerde direkt geçiş olayı, a) soğurma, b) ışıma (Sarı 2008)

Bu geçiş şekil 3.13.'te görülmektedir. Sekil 3.13.'e göre yarıiletkende E_i ilk durum, E_f son durum enerji seviyesi olmak üzere,

$$E_f = h\nu - E_i \tag{3.88}$$

İle verilmektedir. Parabolik bandlarda,

$$E_f - E_g = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*} \tag{3.89}$$

ve

$$E_i = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_h^*} \tag{3.90}$$

ile verilir. Denklem (3.88) ve Denklem (3.89)'yı Denklem (3.90)'da yerine yazılırsa,

$$h\nu - E_g = \frac{\hbar^2 k^2}{2}\left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}\right) \tag{3.91}$$

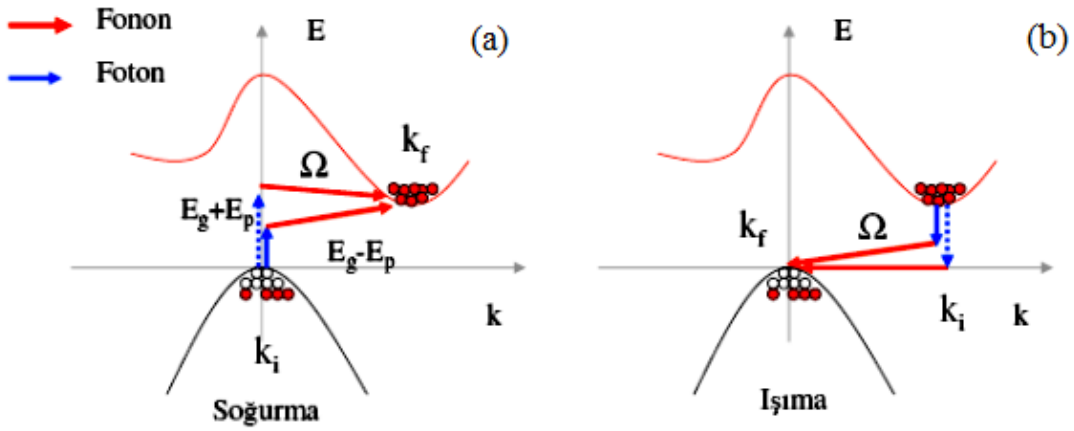
bağıntısı elde edilir. Direkt geçişlerde eksiton oluşumu veya elektron-hole etkileşimi dikkate alınmazsa soğurma katsayısı α, gelen fotonun enerjisine,

$$(\alpha h\nu) = A^*\left(h\nu - E_g\right)^m \tag{3.92}$$

ifadesiyle bağlıdır. Burada A^* bir sabittir ve m izinli geçişler için ½ ve yasaklı geçişler için 3/2 değerini alır.

-İndirekt (Dolaylı) Band Geçişi

Yarıiletkenin iletim bandının minimumu ile valans bandının maksimumu enerji-momentum uzayında aynı k değerine karşılık gelmiyorlarsa ($\Delta k \neq 0$) bu tür geçişler indirekt band geçişi olarak adlandırılır. Bu geçiş şekil 3.14.'te görülmektedir.



Şekil 3.14. Yarıiletkenlerde İndirekt geçiş olayı, a) soğurma, b) ışıma (Sarı 2008)

İndirekt geçişlerde enerji korunur fakat momentum korunumu için bir fononun yayınlanması veya soğurması gereklidir. Bu iki geçiş,

$$h\nu_e = E_f - E_i + E_p \qquad (yayınlanma\ için) \tag{3.93}$$

ve

$$h\nu_a = E_f - E_i - E_p \qquad (soğurma\ için) \tag{3.94}$$

ile verilir. Burada; E_p, fonon enerjisidir.

İndirekt geçiş olayında fonon soğruluyorsa; $(h\nu > E_g - E_p)$ durumu için,

$$\alpha_a h\nu = A\left(\frac{h\nu - E_g - E_p}{exp\left(\frac{E_p}{kT}-1\right)}\right)^m \tag{3.95}$$

olur. Eğer indirekt geçişte fonon salınımı gerçekleşiyorsa; $\left(h\nu > E_g + E_p\right)$ durumunda,

$$\alpha_a h\nu = A\left(\frac{h\nu - E_g + E_p}{1 - exp^{\left(-\frac{E_p}{kT}\right)}}\right)^m \tag{3.96}$$

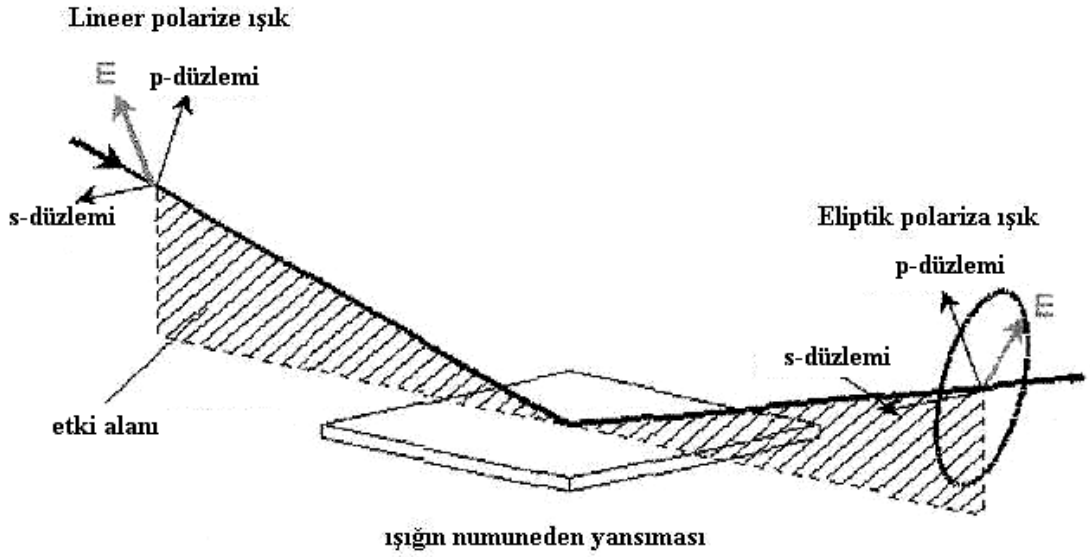
şeklinde verilir. Burada; *m*, indirekt geçişli bir yarıiletken için 2 (izinli geçiş) veya 3 (yasaklı geçiş) değerini alabilen bir sabiti göstermektedir. İndirekt geçiş olayında her iki olay da gerçekleşiyorsa soğurma katsayılarının toplamı alınır (Pankove 1971).

3.1.2.3. Spektroskopik Elipsometri Tekniği

Elipsometri numuneden ışığın yansıması ya da geçmesini karakterize eden optik ölçüm tekniğidir (Azzam ve Bashara 1977). Elipsometri tekniği, makro-elektronikten yarıiletken endüstrisine ve biyolojiye kadar birçok farklı alanda uygulamaya sahip ve çok yönlü bir optik tekniktir. Bu duyarlı ölçüm tekniği ince filmlerin bilimsel analizinde önemli seçenekler sunar ve bir numunenin dielektrik özelliklerini incelemek için polarize ışık kullanan ilk tahrip edici olmayan teknik olarak bilinir. Ayrıca tabaka kalınlığı, optik sabitler, kimyasal bileşim, kristalleşme, anizotropi ve homojenlik gibi birçok özelliğin detaylı karakterizasyonunu mümkün kılar. Tekli veya çoklu tabakalar için birkaç angströmden onlarca mikrona kadar kalınlık belirlenmesine imkân sağlaması da en büyük avantajlarından biridir.

Elipsometrinin anahtar özelliği bir numune üzerine düşen polarize ışığın yansımasındaki veya geçmesindeki değişimi ölçmesidir (Fujiwara 2007). Genelde yansıma düzenekleri bu ölçüm için yeterlidir. Polarizasyondaki değişimin tam detaylı incelemesi kalınlık, kompleks kırılma indisi veya dielektrik fonksiyonu gibi numunenin özellikleri üzerinden yapılır. Elipsometri, diğer optik tekniklere göre faz bilgisi içermesi ve ışığın polarizasyon durumunu kullanması ile angström mertebesinde çözünürlüğe ulaşabilir. Elipsometri tekniği ile elde edilen deneysel veri genellikle Frensel katsayılarına bağlı olan Psi (ψ) ve Delta (Δ) parametreleri ile ifade edilir. Bu iki katsayı numunenin optik özellikleri ve fiziksel boyutları hakkında bilgi içerir. Günümüzde çoğu elipsometre numune üzerinden yansıyan ışığın polarizasyonunu mekanik olarak dönen polarizör birimi ile çözümlemektedir. Bu tip elipsometrelerde, pek çok gelişmeye rağmen, bazı durumlarda düşük hassasiyet ve özellikle düşük yansıma veren numunelerde düşük sinyal/gürültü oranı ile karşılaşılabilir.

Elipsometri, genel olarak kutuplanmış bir dalga vektörünün polarizasyon durumunun ölçülmesini ve bunu modifiye eden optik sistem hakkında bilgi edinilmesini sağlar. Polarize haldeki bir ışık dalgasının yüzeye gönderilmesiyle, ışığın incelenen optik sistemle etkileşmesi sağlanır. Bu etkileşme, monokromatik ve polarizasyon durumu belli olan ve istenilen gelme açısı altında gönderilen ışığın, optik bakımdan farklı olan ortamların sınır yüzeyine düşürülmesi ile polarizasyon durumunu değiştirir ve ışık belli bir açı ile sınır yüzeyinden yansır ya da geçer. Şekil 3.15.' te sınır yüzeyinden yansıyan polarize ışık gösterilmektedir. Elektromagnetik dalganın polarizasyon durumu ise, elipsometrik parametreler olarak bilinen ψ ve Δ değerleri ile verilir. Böylece polarizasyon durumunu değiştiren malzeme hakkında bilgi edinilir. Yansıyan veya geçen ışığın polarizasyon durumunun belirlenmesi ile kullanılan malzemenin optik parametreleri belirlenebilir. Buradan yola çıkarak, kompleks kırılma indisi, sönüm katsayısı ve kalınlık belirlenir (E. Ketenci 2010).



Şekil 3.15. Elipsometrinin ölçüm prensibi

Gelme düzlemine paralel polarize olan yansıma genliğinin büyüklüğü R_p ve dik polarize olan yansıma genliği R_s ile gösterilir. R_p değerinin R_s değerine oranı ψ elipsometrik parametresinin ifadesini verir.

$$tan\psi = \frac{R_p}{R_s} \tag{3.97}$$

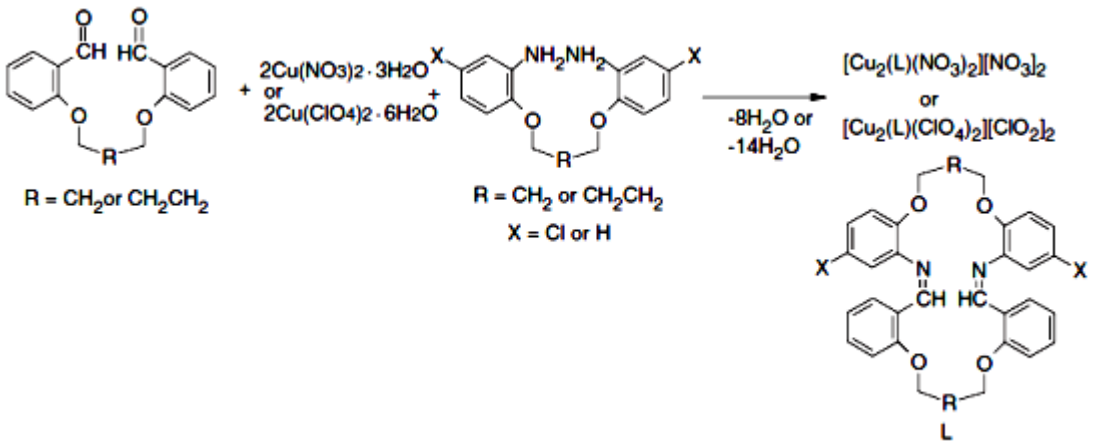
R_p ve R_s arasındaki faz farkı ise ikinci elipsometrik parametre olan Δ değerini verir.

$$\Delta = \Delta_p - \Delta_s \tag{3.98}$$

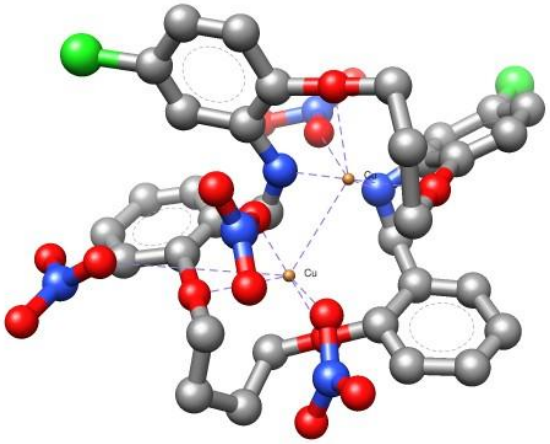
Burada Δ_p ve Δ_s sırasıyla R_p ve R_s nin fazlarıdır. Elipsometrik parametrelerle Frensel katsayıları arasında ilişki kurulabilir. Elipsometrik parametreler direkt olarak elipsometreden okunan büyüklükler değildir. Elipsometre üzerinden okunan R_p ve R_s değerlerinden elipsometrik parametreler ψ ve Δ ya geçiş yapabilmek için kullanılan çeşitli hesap teknikleri vardır.

3.2. Materyal

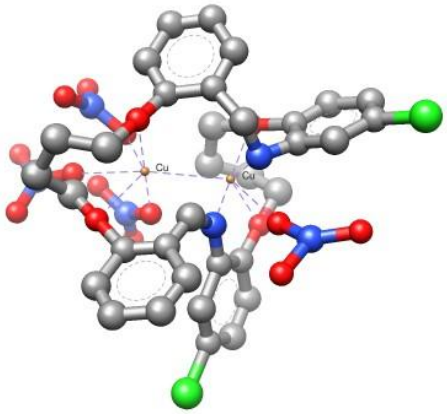
Bu çalışmada bazı makrosiklik ligandların geçiş metal kompleksleri kullanılmıştır. Kullanılan kompleks bileşikler (İlhan 2008)'e göre sentezlenmiştir. Metal komplekslerinin kapalı formülleri $[Cu_2(L^5)(NO_3)_2][NO_3]_2$, $[Cu_2(L^2)(NO_3)_2][NO_3]_2$, $[Cu_2(L^7)(ClO_4)_2][ClO_4]_2$, $[Cu_2(L^8)(ClO_4)_2][ClO_4]_2$ $[Cu_2(L^4)(ClO_4)_2][ClO_4]_2$ şeklinde olup isimlendirmede kolaylık olması açısından sırasıyla C1, C2, C3, C4 ve C5 olarak isimlendirilmişlerdir. Komplekslerde kullanılan ligandlar L^2:$C_{34}H_{32}N_2Cl_2O_4$, L^4:$C_{33}H_{32}N_2O_4$, L^5:$C_{33}H_{30}N_2Cl_2O_4$, L^7:$C_{34}H_{34}N_2O_5$, L^8:$C_{34}H_{32}N_2O_5$ olarak verilmektedir. Komplekslerin genel sentez aşaması ve genel kimyasal yapısı şekil 3.16'da verilmiştir. Cu(II) komplekslerinin ayrı ayrı kimyasal yapısı şekil 3.17-3.21'de verilmiştir.



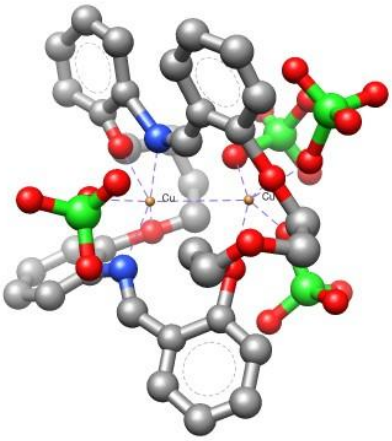
Şekil 3.16. Komplekslerin genel sentez aşamaları



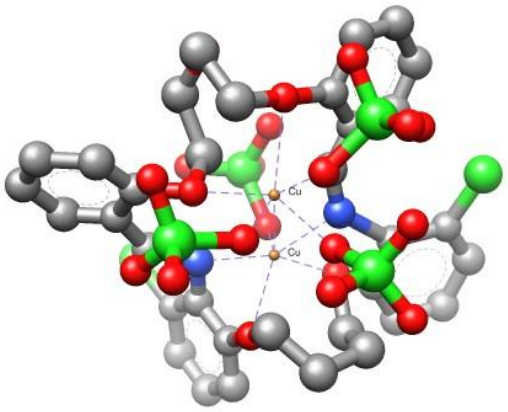
Şekil 3.17. $[Cu_2(L^5)(NO_3)_2][NO_3]_2$ kompleksinin kimyasal yapısı



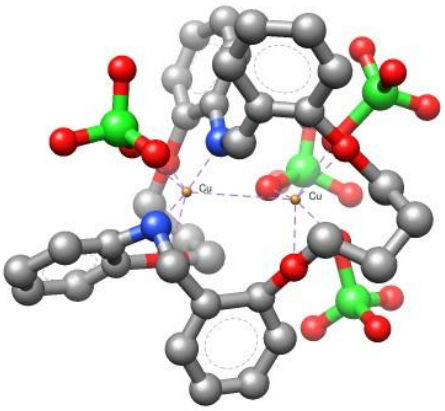
Şekil 3.18. $[Cu_2(L^2)(NO_3)_2][NO_3]_2$ kompleksinin kimyasal yapısı



Şekil 3.19. $[Cu_2(L^7)(ClO_4)_2][ClO_4]_2$ kompleksinin kimyasal yapısı



Şekil 3.20. $[Cu_2(L^8)(ClO_4)_2][ClO_4]_2$ kompleksinin kimyasal yapısı



Şekil 3.21. $[Cu_2(L^4)(ClO_4)_2][ClO_4]_2$ kompleksinin kimyasal yapısı

3.2.1. Geçiş Metalleri ve Koordinasyon Bileşikleri

Geçiş metalleri periyotlar çizelgesinin *d* bloku olarak adlandırılan bölgesinde bulunur. Bu metallerin sık rastlanan değerliklerinde kısmen dolu *d* orbitalleri vardır. Birinci sıra geçiş elementleri için [Ar] $3d^n4s^2$ genel elektron dizilişi verilebilir. Ağır geçiş metalleri olarak da adlandırılan ikinci ve üçüncü sıra geçiş metalleri sırasıyla [Kr] $4d^n5s^2$ ve [Xe] $4f^{14}5d^n6s^2$ elektron dizilişindedir. İkinci ve üçüncü sıra geçiş elementlerinin atomlaşma enerjileri birinci sıra elementlerinkinden yüksektir. Buna göre, metallerde atomlar arası etkileşim daha kuvvetli olmalıdır. Birinci sıra geçiş elementlerine göre ikinci ve üçüncü sıra metallerinin bileşiklerinde metaller arası bağlara daha sık rastlanır (Özkar 2005).

Geçiş metallerinin sahip olabilecekleri değerliklerin çok çeşitli olması *d* orbitalindeki elektronları verebilmelerinden ileri gelmektedir. Periyotlar çizelgesinde geçiş metallerinin her sırası incelendiğinde, sıraların orta bölgesindeki geçiş metallerinin daha fazla sayıda değişik değerliklere sahip olabildiği görülmektedir. Örneğin mangan, bileşiklerinde sekiz farklı değerlikte bulunabilirken, bakır beş farklı değerlik, çinko ise yalnızca +2 değerliğinde olabilmektedir. İkinci ve üçüncü sıra geçiş metallerinde yüksek değerlikler daha kararlıdır.

3.2.1.1. Renk

Geçiş metallerinin hidratlaşmış iyonları genellikle renklidir. Ancak d^0 ve d^{10} yapısındaki iyonlar renksizdir. Geçiş metal bileşiklerinin renkli olmalarının *d* orbitallerindeki elektron geçişlerinden ileri geldiği söylenebilir. Elektron geçişleri ile ilgili enerjinin, ışık spektrumunun görünür bölgesine (720-400 nm) rastlaması halinde bileşikler renkli olarak görülür. Elektron geçişleri başlıca iki türdür: Bunlardan birincisinde metalin *d* orbitallerinin birindeki elektron, yine metalin *d* diğer bir *d* orbitaline geçer. Böyle geçişlere *d-d* geçişi denir. *d-d* geçişlerinde, atomdan atoma elektron göçü söz konusu değildir. İkinci tür elektron geçişlerine yük aktarım geçişi denir. Bu geçişler iki türdür. Birincisinde metal ağırlıklı bir orbitalden ligant ağırlıklı bir orbitale *(M→L)* elektron geçişi olur. Diğerinde ise ligant ağırlıklı bir orbitalden metal ağırlıklı bir orbitale *(L→M)* elektron geçişi vardır. Atomdan atoma elektron geçişi söz konusu olduğundan, bu geçişlere yük aktarım geçişleri denir. Yük aktarım geçişlerinde atomların başlangıç ve son hallerindeki yüklerinde önemli değişiklik olur. Yük aktarım geçişleri izinli geçişler olduğundan olasılığı fazladır ve buna karşılık olan ışık soğurması çok şiddetlidir. *d-d* geçişleri ise genelde yasaklı geçişlerdir. Onun için de ışık soğurması zayıftır (Özkar 2005).

3.2.1.2. Koordinasyon Bileşikleri

Kompleks bileşikler bir merkez metal katyonu ve merkez atomuna bağlı olan ligand denen çeşitli anyon ve/veya moleküllerden meydana gelir. Ligandlar en az bir bağ yapmamış elektron çiftine sahiptirler. Bu elektron çiftleri ile metal katyonuna bağlanırlar. Bu nedenle ligandlar bir Lewis bazı olarak davranırlar. Metal katyonuna. direkt bağlı ligandların oluşturduğu bölge ilk koordinasyon küresini oluştur. ilk koordinasyon küresindeki ligandların sayısına komplesin koordinasyon sayısı denir.

Koordinasyon sayısı birden on ikiye kadar değişen sayılar alabilir. Bu da onların yapısal zenginliklerinin ve kimyasal çeşitliliklerinin kaynağını oluşturur (Kartal 2012).

3.3. Metot

3.3.1. Cu(II) Komplekslerinin İnce Filmlerinin Oluşturulması

Komplekslerin ince filmlerinin oluşturulması için önce komplekslerin Dimetil sülfoksit (DMSO) çözücüsü ile 0.01 mol/L'lik çözeltileri hazırlanıp homojen olması için 2 saat manyetik karıştırıcıda karışıma bırakılmıştır. Komplekslerin ince filmleri UV ölçümleri için cam üzerine, elipsometre ölçümleri ve diyot arayüzey tabakası için ise n-Si üzerine kaplanmıştır. Kaplamalar yapılmadan önce cam altlıklar temizlik aşamasından geçirilmiştir. Cam altlığın temizliği için;

1- Asetonda 5 dak. ultrasonik olarak yıkama
2- Deiyonize saf su ile yıkama
3- Metanolde 3 dak. ultrasonik olarak yıkama
4- Deiyonize saf su ile yıkama
5- Azot gazı ile kurutma

aşamaları gerçekleştirilmiştir. Daha sonra temizlenen cam sırasıyla spin kaplama cihazına alınarak Çizelge 3.1.' de verilen iki kademeli hız ve süre (T) parametrelerinde kaplanmıştır. Spin kaplama cihazı (VTC 100) ile kaplama yapılırken cihaz iki kademeli hız ayarına sahip olduğundan ilk hız kademesi (Hız-1) süresince (T_1) çözelti damlatılırken ikinci hız kademesi (Hız-2) süresince (T_2) çözelti damlatılmayıp sadece dönmeye bırakılmıştır. Kaplanan filmler kuruması için 150^{o}C'de yatay fırında kurutulmuştur.

Çizelge 3.1. Cam için komplekslerin spin kaplama parametreleri

Kompleksler	Hız-1(rpm)	T_1(sn)	Hız-2(rpm)	T_2(sn)
$\mathbf{[Cu_2(L^2)(NO_3)_2][NO_3]_2}$	1000	15	1500	15
$\mathbf{[Cu_2(L^5)(NO_3)_2][NO_3]_2}$	1500	15	2000	15
$\mathbf{[Cu_2(L^4)(ClO_4)_2][ClO_4]_2}$	1500	15	2000	15
$\mathbf{[Cu_2(L^7)(ClO_4)_2][ClO_4]_2}$	1500	15	2000	15
$\mathbf{[Cu_2(L^8)(ClO_4)_2][ClO_4]_2}$	1000	15	1500	15

Ayrıca komplekslerin ince filmleri n-Si altlık üzerine altlığın temizlik aşamalarından sonra spin kaplama yöntemi ile kaplanmıştır. n-Si altlık için temizlik aşamaları;

1- Trikloroetilend 5 dak. kaynatma
2- Asetonda ultrasonik olarak 5 dak. yıkama
3- Metanolde ultrasonik olarak 3 dak. yıkama
4- HF:H_2O (1:10) karışımında 30 sn yıkama

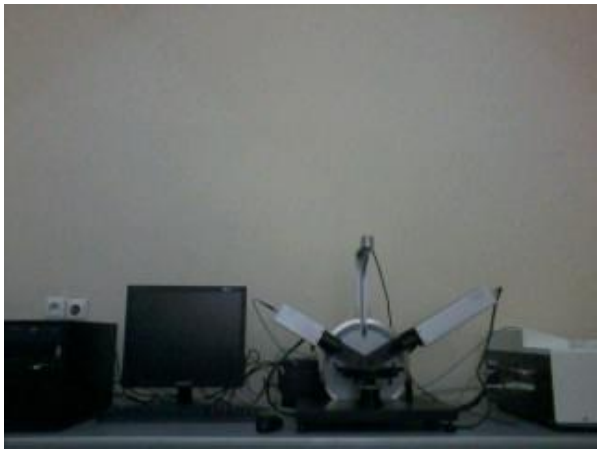
şeklindedir. Her aşamadan sonra deiyonize saf su ile yıkama yapılmıştır. Daha sonra azot gazı ile kurutularak spin kaplama cihazına alınan altlıklar Çizelge 3.2.'de verilen uygun kaplama parametreleri ile kaplanmıştır. Kaplanan filmler kuruması için 150^{o}C'de yatay fırında kurutulmuştur.

Çizelge 3.2. n-Si için komplekslerin spin kaplama parametreleri

Kompleksler	Hız-1(rpm)	T_1(sn)	Hız-2(rpm)	T_2(sn)
$[Cu_2(L^2)(NO_3)_2][NO_3]_2$	1000	15	2000	15
$[Cu_2(L^5)(NO_3)_2][NO_3]_2$	1000	15	2000	20
$[Cu_2(L^4)(ClO_4)_2][ClO_4]_2$	1500	15	2500	15
$[Cu_2(L^7)(ClO_4)_2][ClO_4]_2$	1000	15	1500	10
$[Cu_2(L^8)(ClO_4)_2][ClO_4]_2$	1000	15	1500	15

3.3.2. Cu(II) Kompleks İnce filmlerinin Optik Özelliklerinin Ölçülmesi

Numunelerin soğurma (*A*), geçirgenlik (*T*) ölçümleri için Dicle Üniversitesi Ziya Gökalp Eğitim Fakültesi Kimya Bölümü Laboratuarında bulunan bilgisayar kontrollü ve 190-1100 nm dalga boyu aralığına sahip Perkin-Elmer Lamda 45 UV/VİS spektrometresi kullanılmıştır. Numunelerin soğurma ölçümlerinden temel soğurma gösterdikleri aralıkta yasak enerji aralıkları (E_g) belirlendi. Ayrıca n-Si üzerine kaplanan ince filmlerin n ve k gibi optik katsayılarının spektrumlarının ve film kalınlığını TT-90 Spektroskopik elipsometresi kullanılarak belirlendi.



Şekil 3.22. TT-90 Spekroskopik elipsometre cihazının fotoğrafı

3.3.3. Au/Cu(II) kompleks/n-Si Schottky Yapılarının Oluşturulması

3.3.3.1. Yarıiletken Numunelerin Temizlenmesi

Bu çalışmada [100] doğrultusunda büyütülmüş, özdirenci ρ=1-10 ohm-cm olan n-tipi Si (n-Si) kullanılmıştır. Deneyden iyi netice alınabilmesi için numunenin yüzeyinin organik ve mekanik kirlerden arındırılmış olması gerekir. Mekanik temizliği fabrikasyon olarak yapıldığı dikkate alınarak, mekanik parlatmaya gerek kalmaksızın kimyasal temizlik işlemi yapılmıştır. Numunenin kimyasal temizliğinde aşağıdaki işlem takip edilmiştir.

1) Tricloroethylende 5 dk. kaynatıldı.
2) Asetonda ultrasonik olarak 5 dk. yıkama
3) Metanolde ultrasonik olarak 3 dk. yıkama
4) HF:H_2O (1:10) karışımında 30 sn yıkama

Her aşamadan sonra deiyonize saf su ile yıkama yapılmıştır. Bu işlemlerden sonra numune N_2 atmosferinde kurulandı. Ayrıca buharlaştırmada kullanılan metaller, metanolde ultrasonik olarak 5 dakika yıkandı.

3.3.3.2. Diyotların Oluşturulması

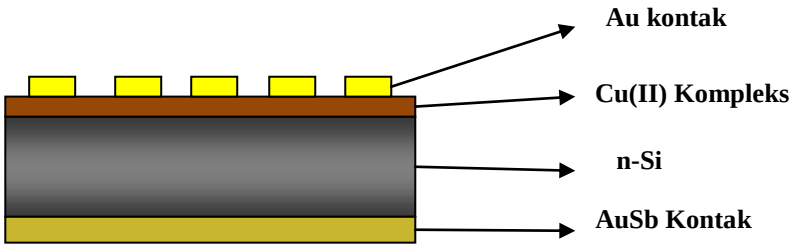
Parlak olan tarafı temizlenen numune parlak olmayan tarafına Altın-Antimon (Au-Sb) alaşım (%99; %1) omik kontağının yapılması için bekletilmeden Şekil 3.23.'te gösterilen Nanovak NVTS-400 vakum sisteminin içerisine alındı. Vakum odasına yarıiletken konulduktan sonra önce vakum sistemi Vakum odasına yarıiletken konulduktan sonra önce vakum sistemi 10^{-6} Torr mertebesine düşürülmüştür. Bundan sonra ısıtıcı pota üzerine yerleştirilen AuSb (%99; %1) alaşımı dijital kalınlık ölçer 100 nm gösterinceye kadar buharlaştırıldı. Buharlaştırma işleminden sonra numune 420 ^{o}C'ye ayarlanan yatay tüp fırında 3 dakika tavlandı.



Şekil 3.23. Termal buharlaştırma sisteminin fotoğrafı

Böylece omik kontaklı n-Si'ler elde edilmiş oldu. Omik kontakların oluşturulmasından sonra yarıiletken yaklaşık 1cmx1cm ebatlarında parçalara ayrıldı. Bu parçaların ön yüzeyleri seyreltik HF:H_2O (1:10) çözeltisi ile doğal oksit tabakasından ve kirliliklerden arındırıldıktan sonra 18 MΩ dirençli deiyonize suda 30 sn yıkanmış ve azot (N_2) ortamında kurutulmuştur. Komplekslerin daha önce hazırlanan 0.01 mol/L'lik çözeltileri kullanılarak çizelge 3.2.'deki parametrelerde yarıiletkenler üzerinde ince filmleri spin kaplama yöntemi ile kaplamıştır. Çözücünün tamamen uçtuğundan emin olmak için, n-Si/Cu(II)/Au yapılar 100 ^oC civarındaki ısıtıcı üzerinde birkaç dakika bekletilmiştir.

Organik filmlerin oluşturulmasından sonra, yapılar üzerine doğrultucu kontaklar elde etmek için, Vakum odasına konulan n-Si/Cu(II) kompleks/Au yapılar 10^{-6} Torr mertebesine düşüldükten sonra gölge maske yardımı ile $1.76x10^{-3}$ cm^2 lik alana sahip kontaklar elde edilmiştir. Elde edilen yapıların şematik diyagramı şekil 3.24.'te gösterilmiştir.



Şekil 3.24. Au/Cu(II)/n-Si yapısının şematik diyagramı

3.3.4. Akım-Gerilim ve Kapasite-Gerilim Ölçümlerinin Alınması

Elde edilen Au/Cu(II) kompleks/n-Si yapıların elektriksel karakterizasyonunun gerçekleştirilmesi için önce bu yapılara ait akım-gerilim ölçümleri alınmıştır. Bu ölçümler Batman Üniversitesi araştırma laboratuarında bulunan Keithley 4200 SCS cihazı kullanılarak, bilgisayar kontrollü olarak gerçekleştirilmiştir. Tüm yapılarda doğrultma özelliği görülmüştür ve elektriksel parametreleri belirlenmiştir. Daha sonra diyotların kapasite-gerilim (*C-V*) ölçümleri HP 4294A (40 Hz-110 MHz) Impedans Analizör kullanılarak alınmış ve böylece hem diyotların 100 kHz ile 5 MHz frekans aralığında sinyalleri takip edip edemedikleri gözlemlenmiş, hem de 500 kHz C^{-2}-V grafikleri kullanılarak elde edilen elektriksel parametreleri karşılaştırılmıştır. Fotovoltaik özelliklerin karakterizasyonunda Batman Üniversitesi araştırma laboratuarında bulunan güneş simülatöründen yararlanarak tüm yapıların 100 mW/cm^2 ışık yoğunluklu ışık altında, AM1.5 global filtre kullanılarak *I-V* ölçümleri alınmıştır. Bu ölçümlerden elde edilen akım-gerilim verileri ve grafiklerinden bu yapılara ait I_{sc} *ve* V_{oc} parametreleri elde edilmiştir. I_{sc} parametresi kısa devre akımı olup ters belsemde uygulanan potansiyel V=0 olduğunda geçen akım olarak tanımlanır. V_{oc} parametresi açık devre gerilimi olup ters beslemde mümkün olan maksimum gerilim değeridir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

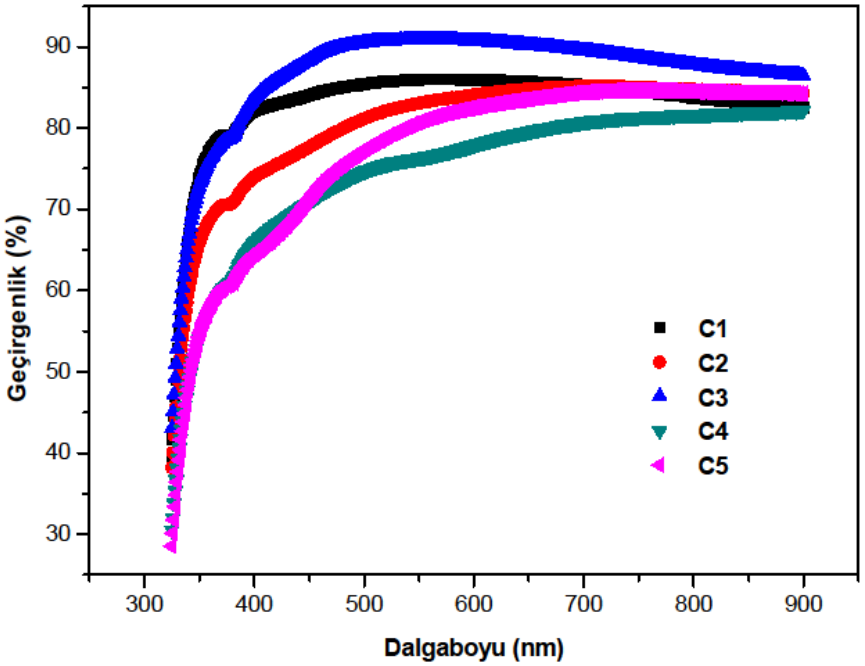
4.1. Giriş

Bu bölüm, Cu(II) komplekslerinin ince filmlerinin UV-VIS spektrometresi ile elde edilen optik soğurma, optik geçirgenlik spektrumlarını, soğurma spektrumundan elde edilen $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ grafiklerini ve ince filmlerin yasak enerji aralığı değerlerinin tayin edilmesini, spektroskopik elipsometre ölçümlerinden kırılma indisi (n) ve sönüm katsayısı (k) gibi parametrelerini, ayrıca elde edilen n-Si/Cu(II) kompleks/Au yapıların akım-gerilim *(I-V)* ve kapasite-gerilim *(C-V)* ölçümlerinden elektriksel ve fotoelektriksel karakterizasyonu içerir.

4.2. Cu(II) Kompleks İnce Filmlerinin Optik Özellikleri

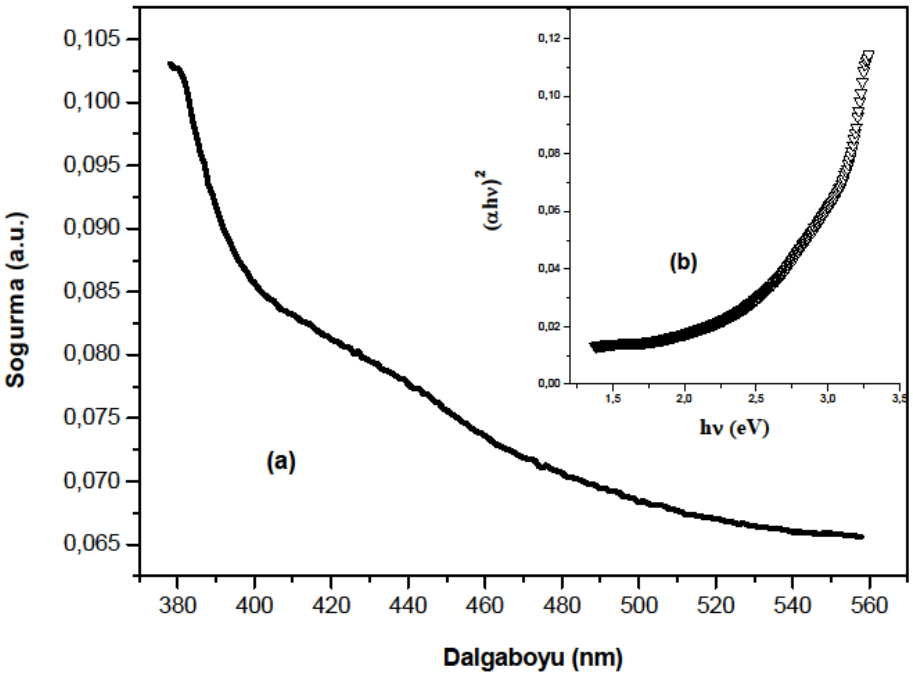
4.2.1. Cu(II) Kompleks İnce Filmlerinin UV-VIS Spektrometre Ölçümleri

Numunelerin cam üzerine spin kaplama yöntemi ile büyütülmüş ince filmlerin görünür bölge soğurma, geçirgenlik spektrumları oda sıcaklığında 200-900 nm dalga boyu aralığında Perkin Elmer Lambda 45 UV/VIS spektrometresi kullanılarak tarandı. Şekil 4.1.'de numunelerin optik geçirgenlik spektrumları görülmektedir. Optik geçirgenlik ölçümlerinden görünür bölge dalga boylarında geçirgenliklerinin yüksek olduğu görülmüştür. 400-500 nm aralığında optik geçirgenlilerin belirgin bir şekilde azalması band kenarı soğurmasından dolayı gerçekleşmekte ve 340-350 nm civarındaki ani azalma da camın bu dalga boylarından itibaren yüksek soğurma özelliği göstermesinden kaynaklanmaktadır. Numunelerden görünür bölgede en yüksek geçirgenlik C3, en düşük geçirgenlik ise C4 numunesinde görülmektedir.

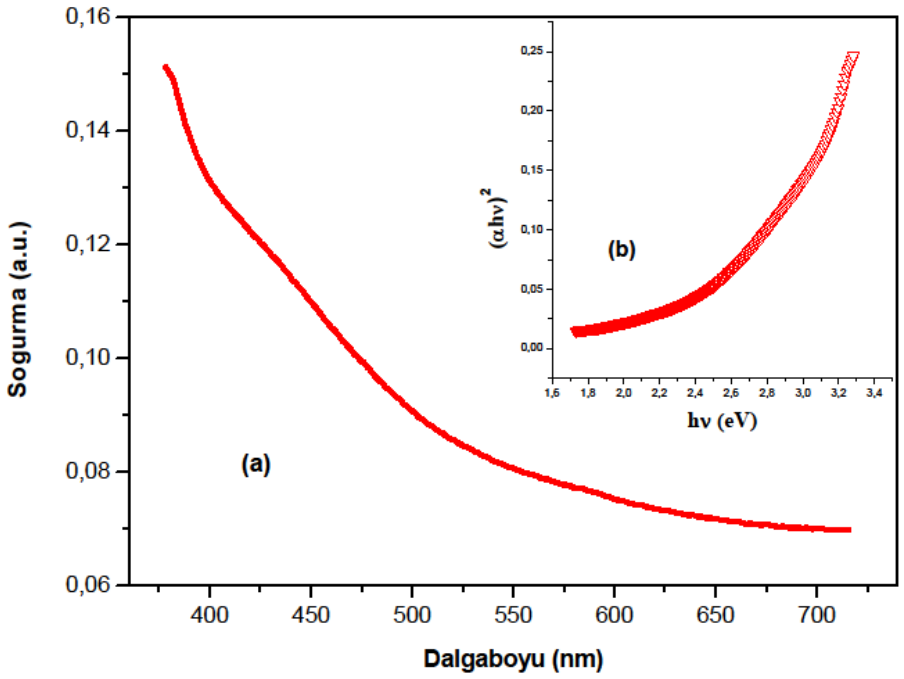


Şekil 4.1. Numunelerin optik geçirgenlik spektrumları

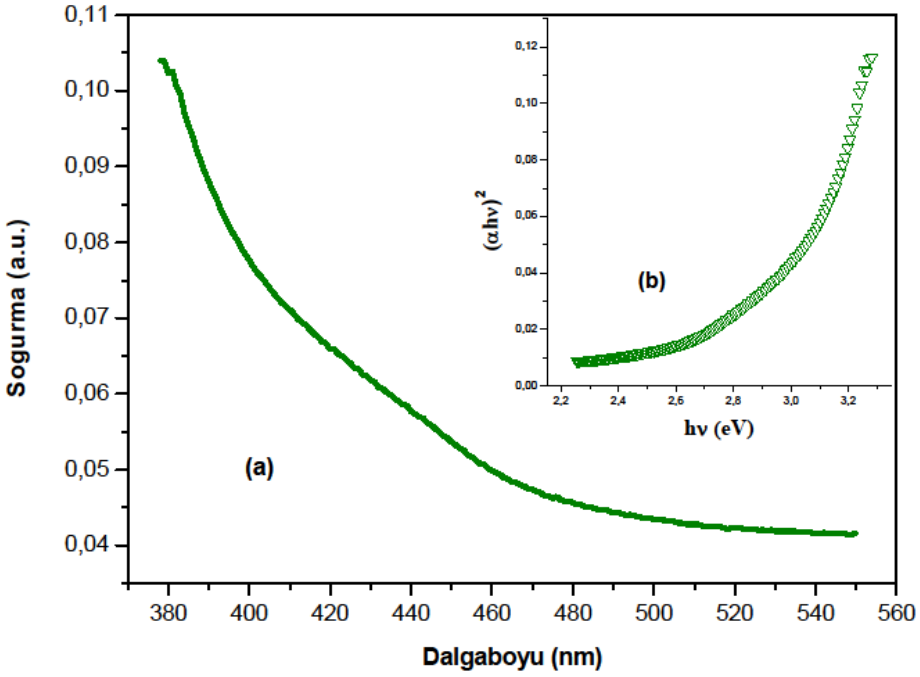
Elde edilen soğurma spektrumlarından yasak enerji aralığının belirlenmesi için (3.92) denklemi kullanıldı. Yapılan analizlerden tüm numunelerin direkt band geçişine sahip olduğu belirlendi. C1, C2, C3, C4 ve C5 numuneleri için soğurma spektrumlarından elde edilen soğurma-dalga boyu ve (3.92) denklemi kullanılarak yapılan hesaplamalar sonucu elde edilen $(\alpha h\nu)^2$–$h\nu$ grafikleri Şekil 4.2.b-4.6.b'deki gibi çizilmiştir. $(\alpha h\nu)^2$–$h\nu$ lineer kısmının yatay ekseni kestiği noktadan yasak enerji aralığı (E_g) değerleri tayin edilmiştir. Numunelerin Şekil 4.2.a., 4.3.a., 4.4.a., 4.5.a., 4.6.a.'daki soğurma spektrumlarına bakıldığında iki soğurma bölgesi tespit edilmiştir. Filmin üzerine gelen fotonlar önce büyük dalga boylarında, sonrada küçük dalga boylarında soğurulmuştur. Bunların her ikisi de temel soğurma sınırı olarak ele alınmış ve yasak enerji aralıkları hesaplanmıştır. Buna göre C1 numunesinin yasak enerji aralığı büyük dalga boyları için $E_g^1 = 2.16$ eV, küçük dalga boyları için $E_g^2 = 2.90$ eV, C2 numunesi için $E_g^1 = 2.27$ eV, $E_g^2 = 2.79$ eV, C3 numunesi için $E_g^1 = 2.51$ eV, $E_g^2 = 2.98$ eV, C4 numunesi için $E_g^1 = 2.25$ eV, $E_g^2 = 2.77$ eV ve C5 numunesi için $E_g^1 = 2.45$ eV, $E_g^2 = 2.75$ eV olarak bulunmuştur.



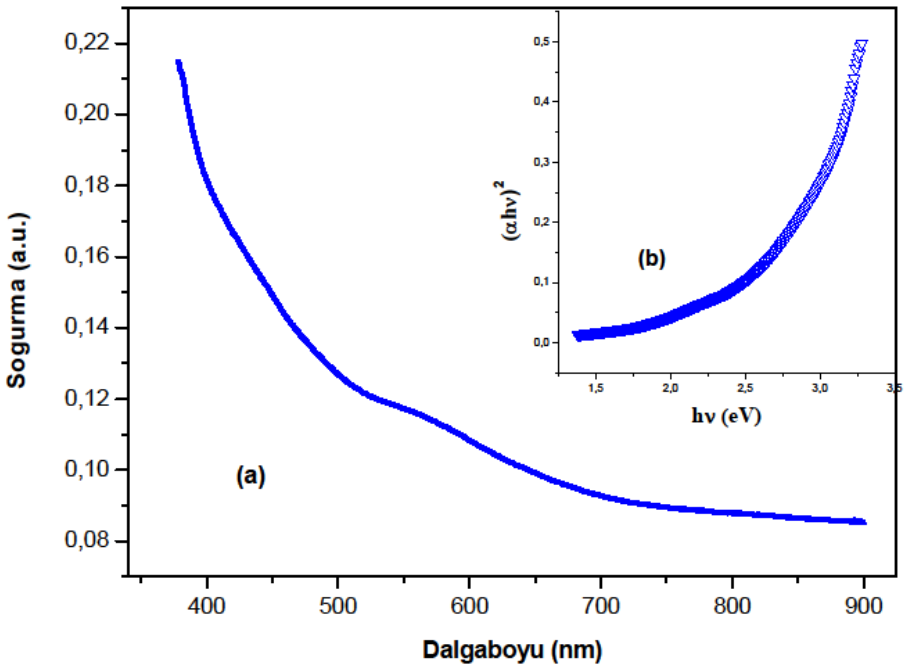
Şekil 4.2. C1 numunesine ait (a) soğurma spektrumu (b) $(\alpha h\nu)^2$–$h\nu$ değişimi



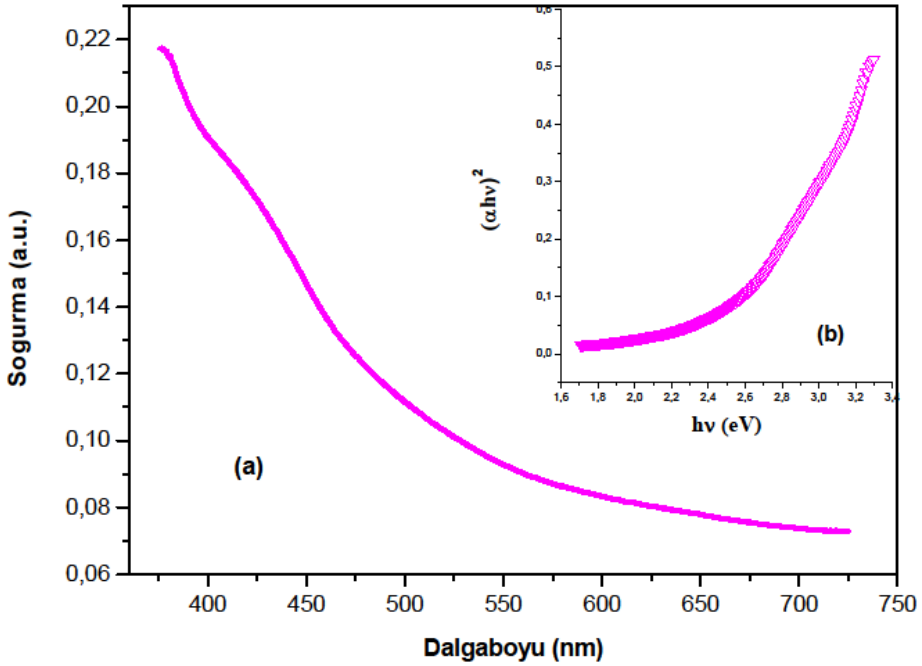
Şekil 4.3. C2 numunesine ait (a) soğurma spektrumu (b) $(\alpha h\nu)^2$–$h\nu$ değişimi



Şekil 4.4. C3 numunesine ait (a) soğurma spektrumu (b) $(\alpha h\nu)^2$–$h\nu$ değişimi



Şekil 4.5. C4 numunesine ait (a) soğurma spektrumu (b) $(\alpha h\nu)^2$–$h\nu$ değişimi

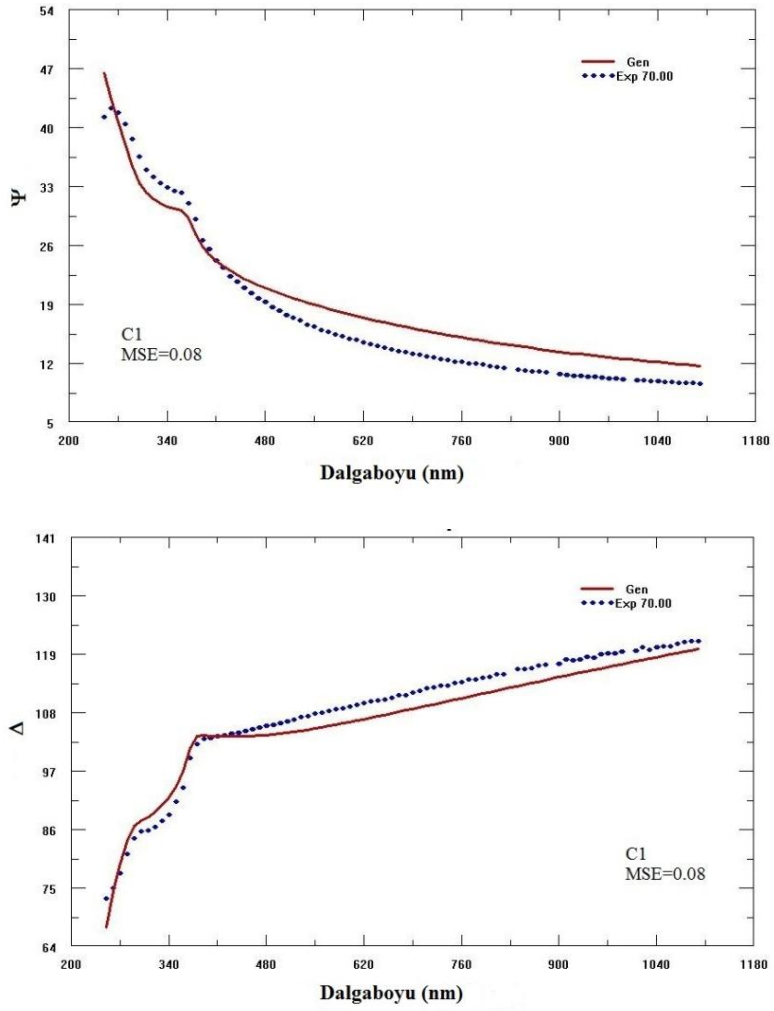


Şekil 4.6. C5 numunesine ait (a) soğurma spektrumu (b) $(\alpha h\nu)^2$–$h\nu$ değişimi

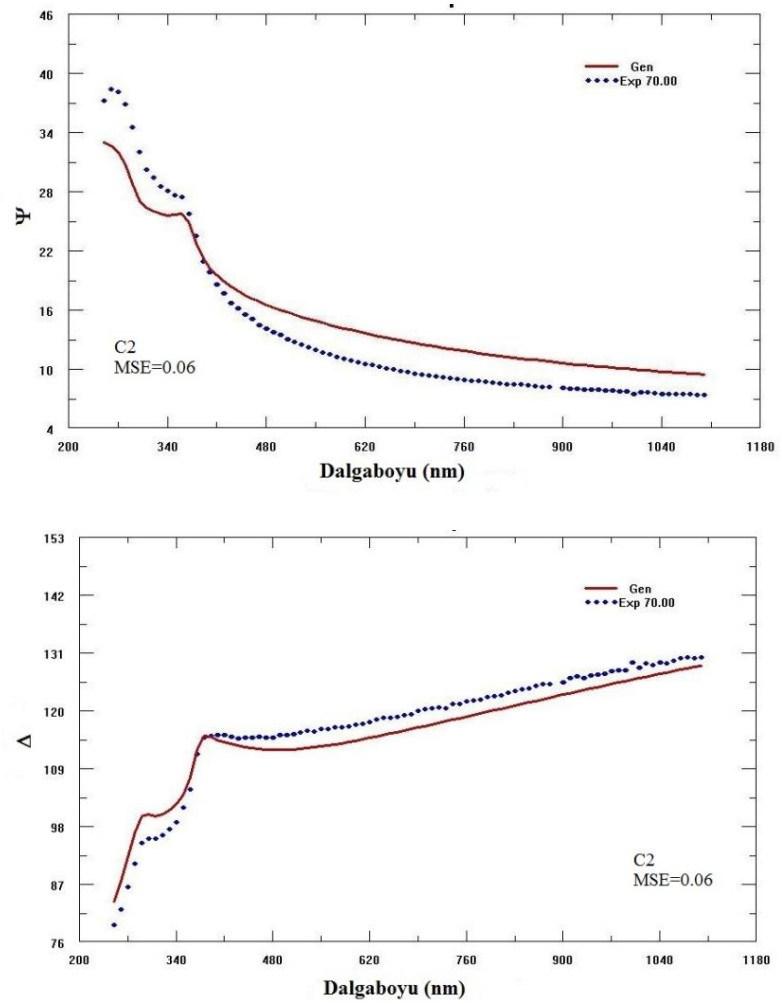
4.2.2. Cu(II) Kompleks İnce Filmlerinin Elipsometre Ölçümleri

Yarıiletken malzemelerin gerek güneş pillerinde gerekse optoelektronik aygıtlarda yüksek verimlilikle kullanılabilmesi için, bu malzemelerin uygun elektriksel, yapısal ve yüzeysel özelliklere sahip olması gerekir (Ketenci, 2010). İnce film haline getirilen malzemenin film kalınlığının ve filmi yapılan malzemenin nano parçacık boyutlarının malzemenin optik özellikleri etkisinden dolayı onları ince film haline getirmek önemli hale gelmiştir. Dolayısıyla optoelektronik aygıtlarda kullanılan ince film malzemelerin kalınlıklarının hassas bir şekilde belirlenmesi gerekir. Bu çalışmada n-Si üzerine spin kaplama yöntemi ile büyütülen Cu(II) kompleks ince filmlerinin kalınlıkları, kırılma indisleri ve sönüm katsayılarının belirlenmesi için spektroskopik elipsometre cihazı kullanılmıştır. Numune yüzeyinden yansıyan ve analizöre ulaşan ışığın şiddet ve fazını etkileyeceğinden dolayı elipsometrik verilerin alınmasında gelme açısının önemi büyüktür. Bu durum göz önüne alınarak filmlerin kalınlıklarını yüksek duyarlılıkla tayin etmek için tüm filmlerin üzerine farklı gelme açılarında (50^o, 55^o, 60^o, 65^o, 70^o, 75^o) ve 250-1100 nm dalga boyu aralığında polarize ışık gönderilerek Ψ ve Δ spektrumları alınmıştır. Bu spektrumlar incelenerek Cu(II) kompleks en uygun gelme

açısının 70^o olduğu tespit edilmiştir. Daha sonra en uygun gelme açısı (70^o) için deneysel olarak ölçülen spektroskopik Ψ ve Δ değerlerinin, Cauchy modeli kullanılarak teorik olarak belirlenen Ψ ve Δ değerleri ile en iyi uyumu sağlanarak (Best fitting) filmlerin kalınlık değerleri, kırılma indisi (n) ve sönüm katsayısı (k) spektrumları elde edilmiştir. Cu(II) kompleks ince filmlerinin spektroskopik elipsometre ile 250-1100 nm dalga boyu aralığında ölçülen deneysel ve teorik model Ψ ve Δ spektrumları şekil 4.7.-4.10.' da gösterilmiştir.

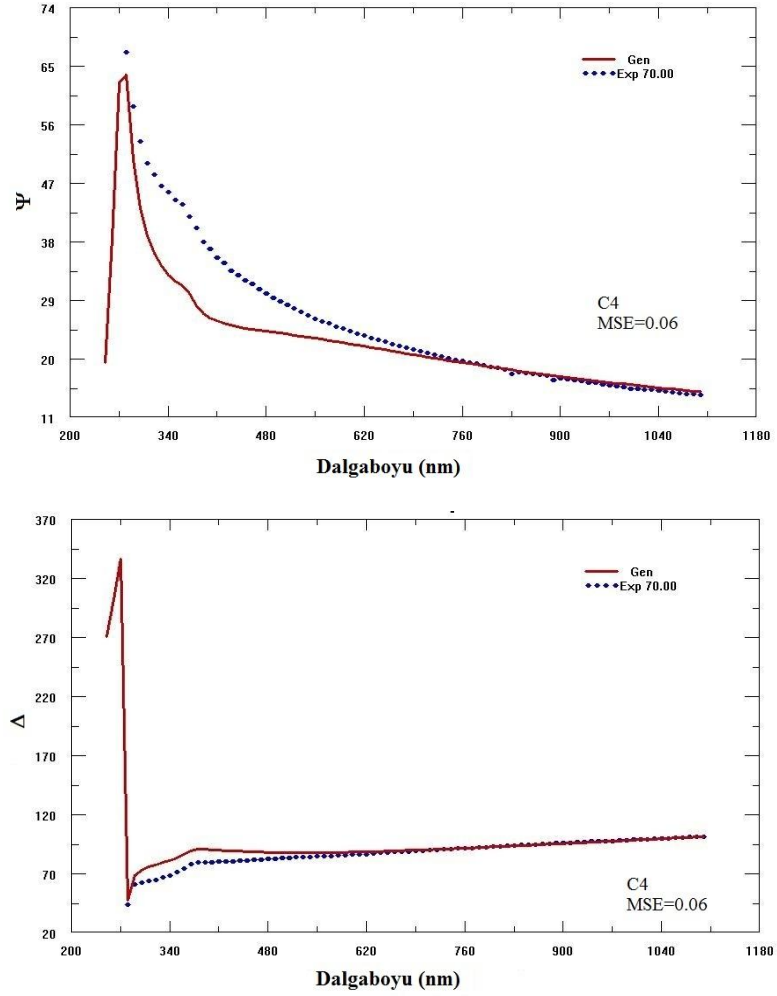


Şekil 4.7. C1 filminin deneysel ve teorik Ψ veΔ spektrumları

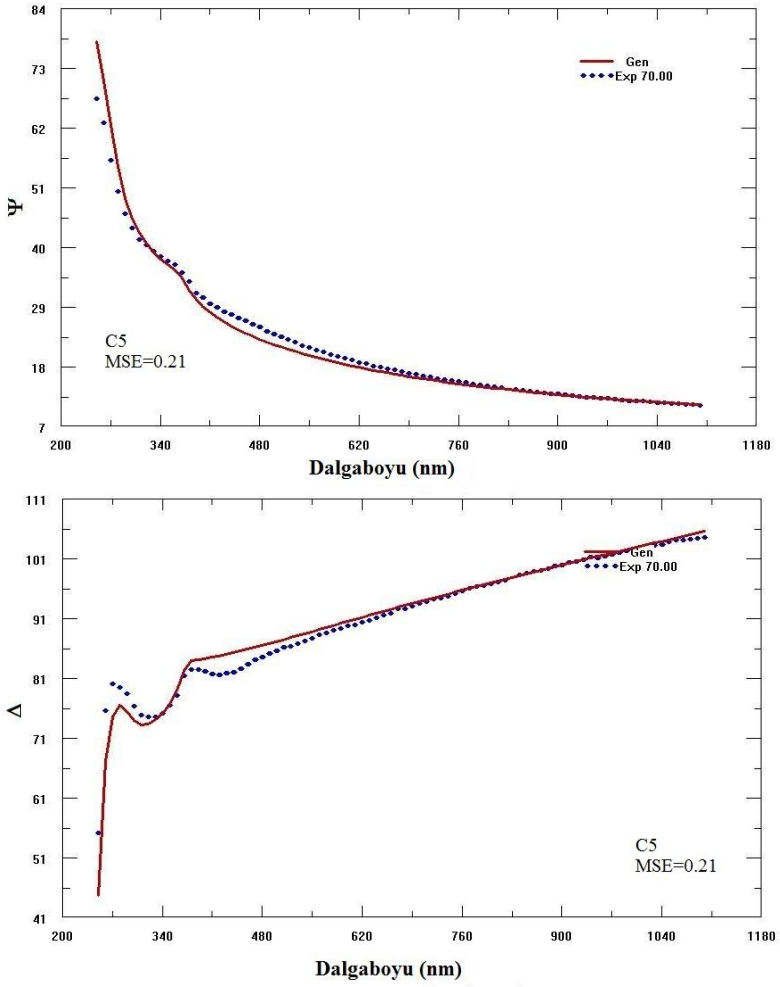


Şekil 4.8. C2 filminin deneysel ve teorik Ψ ve Δ spektrumları

Filmlerin deneysel olarak ölçülen spektroskopik Ψ ve Δ değerleri ile model kullanılarak elde edilen Ψ ve Δ değerleri arasındaki uyum MSE (ortalama karesel hata) değeri ile belirlenir ve bu değer 1 veya 1 den küçük olduğu sürece deney ile model uyumludur denilebilir. C1, C2, C4 ve C5 numuneleri için MSE değerleri kabul edilebilir değerlerdedir. Ancak C3 nolu numune için MSE değeri çok büyük değerlerde çıktığı için elipspometrik ölçümleri alınamamıştır. Filmlerin Ψ ve Δ spektrumlarından teorik model ve deneysel veriler arasındaki uyumun iyi ve MSE değerlerinin küçük olduğu görülmektedir.



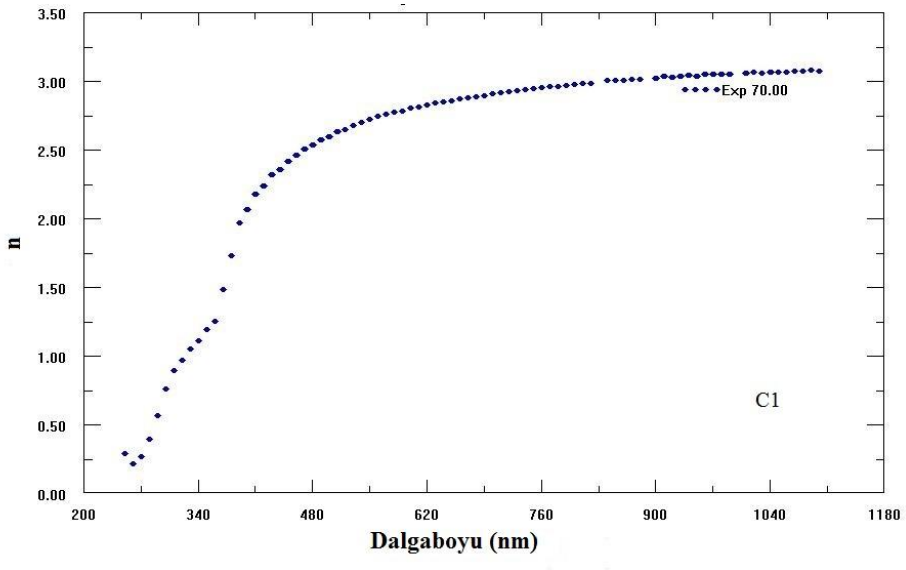
Şekil 4.9. C4 filminin deneysel ve teorik Ψ ve Δ spektrumları



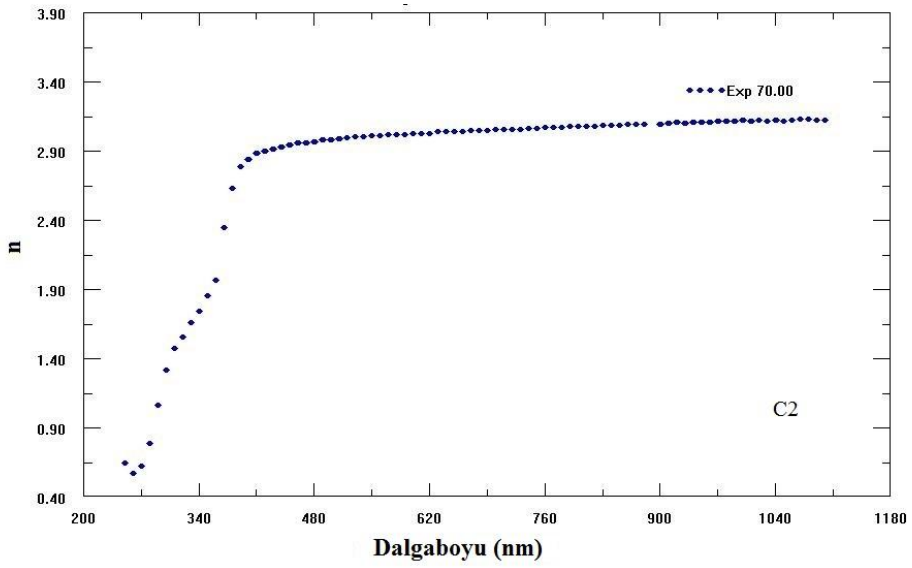
Şekil 4.10. C5 filminin deneysel ve teorik Ψ ve Δ spektrumları

Ancak Şekil 4.7.-4.10.'da görüldüğü gibi teorik ve deneysel Ψ spektrumlarında yine de sapmalar göze çarpmaktadır. Bu sapmaların, filmlerin üretim tekniğinden, yüzeylerindeki pürüzlülükten, yüzey etkilerinden, tanecik sınırlarından ve filmlerdeki olası boşlulardan kaynaklanabileceğini düşünmekteyiz. Bunun yanı sıra altlık olarak kullanılan n-Si yüzeyinin parlak olmasından dolayı oluşan geri yansımalar da sapmalara neden olabilir. Deneysel ve teorik Ψ değerlerinin analizi sonucunda filmlerin kalınlıkları (d), C1, C2, C4 ve C5 numuneleri için sırasıyla d_1=45.8 nm, d_2=33.75 nm, d_4=52.8 nm ve d_5=44.84 nm olarak belirlenmiştir. Ayrıca bu çalışmada filmlerin n ve k gibi optiksel sabitleri ölçülen elipsometrik spektrumun Cauchy modeli ile analizi sonucu elde edilmiştir. Şekil 4.11-4.14'te Cu(II) kompleks ince filmlerinin kırılma indisi spektrumu gösterilmiştir. Hemen hemen tüm filmler kırılma indisi spektrumunda benzer davranışlar göstermişlerdir. Filmlerin kırılma indisleri uzun dalga boylarında

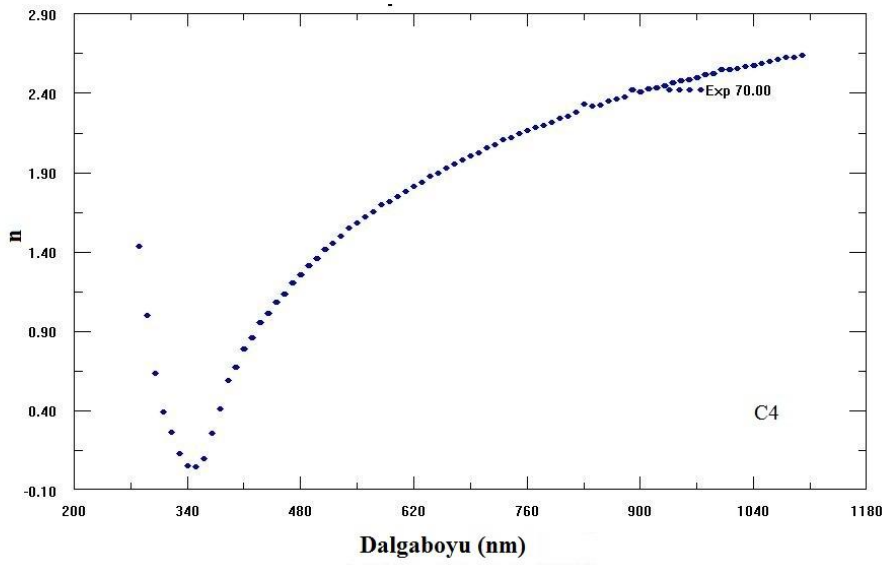
belli bir değerde sabit olma eğilimindedir. Bu değerler C1 filmi için ~3-3.1, C2 filmi için ~3.15, C4 filmi için ~3.1-3.15 ve C5 filmi için ~2.7-2.8 olmaktadır.



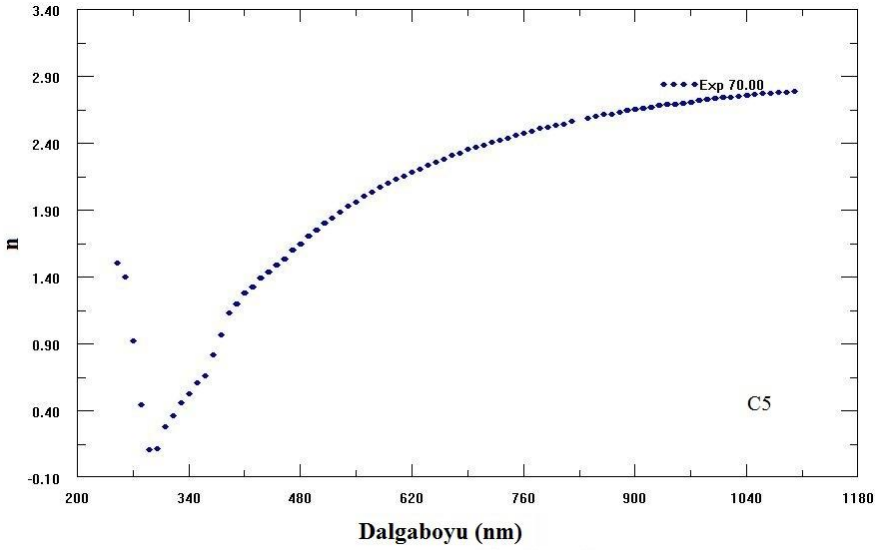
Şekil 4.11. C1 filminin kırılma indisi (n) spektrumu



Şekil 4.12. C2 filminin kırılma indisi (n) spektrumu

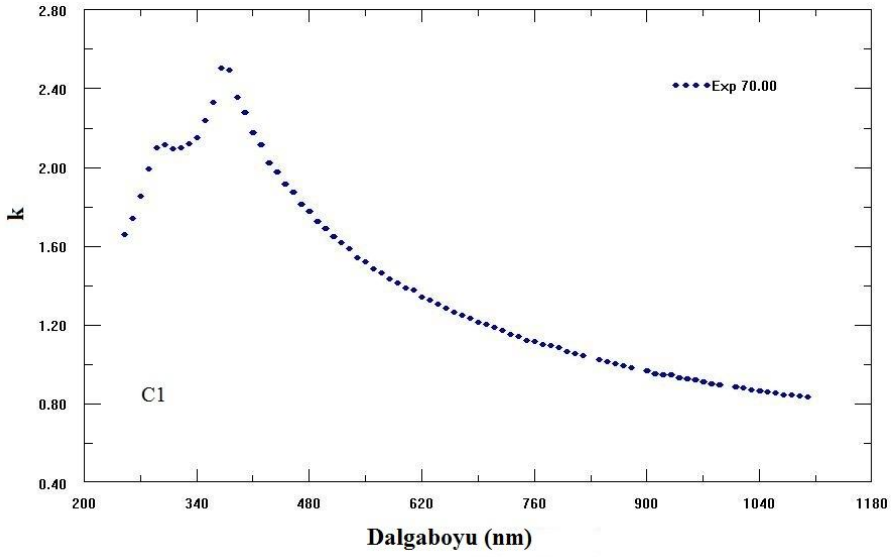


Şekil 4.13. C4 filminin kırılma indisi (n) spektrumu

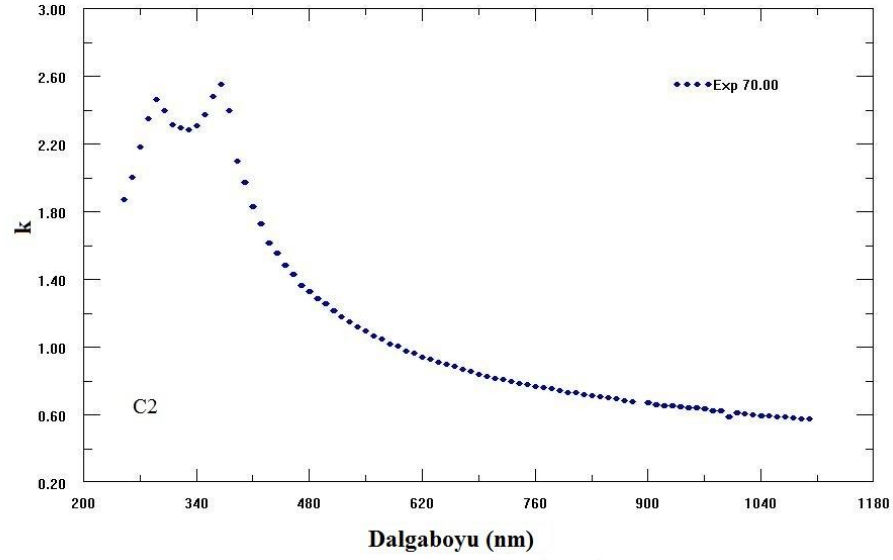


Şekil 4.14. C5 filminin kırılma indisi (n) spektrumu

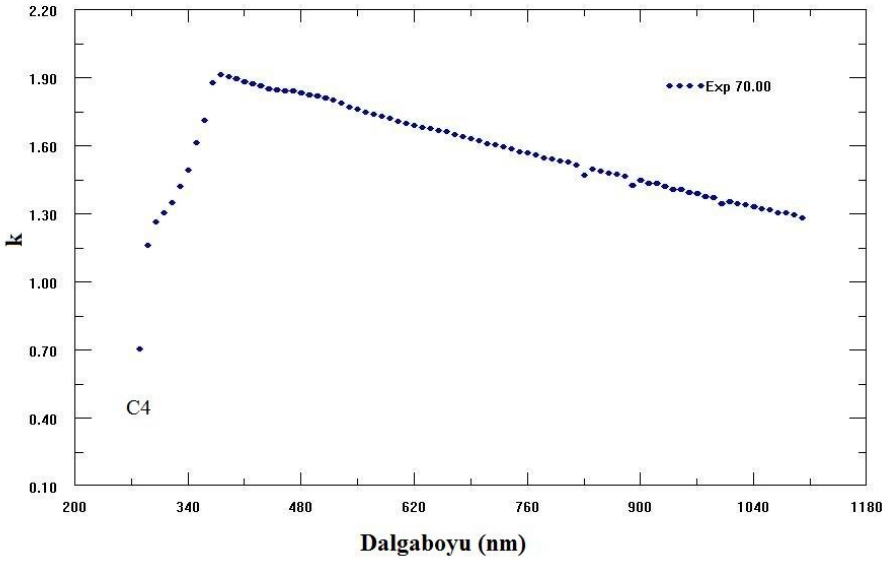
Filmlerin deneysel spektroskopik elipsometri datalarının fitinden türetilen sönüm katsayısı (k) spektrumları Şekil 4.15.-4.18.'de gösterilmektedir. Tüm filmlerin spektrumlardan görüldüğü gibi k değerleri uzun dalga boylarında küçük iken kısa dalga boylarında büyük olmaktadır. Materyalin sönüm katsayısı, soğurma karakteristiği ile bağlantılı olduğundan uzun dalga boylarında film yüksek geçirgenlik, düşük soğurma ve küçük k değerlerine sahip olur.



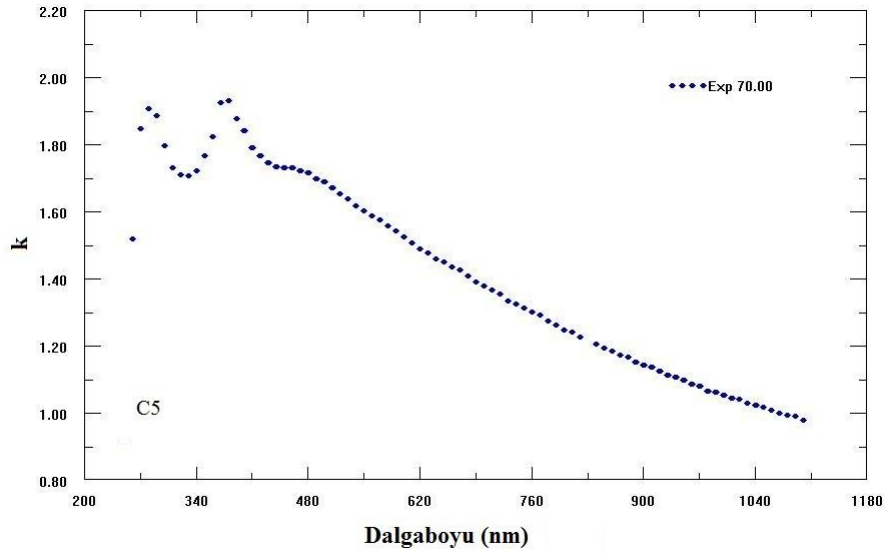
Şekil 4.15. C1 filminin sönüm katsayısı (k) spektrumu



Şekil 4.16. C2 filminin sönüm katsayısı (k) spektrumu



Şekil 4.17. C4 filminin sönüm katsayısı (k) spektrumu

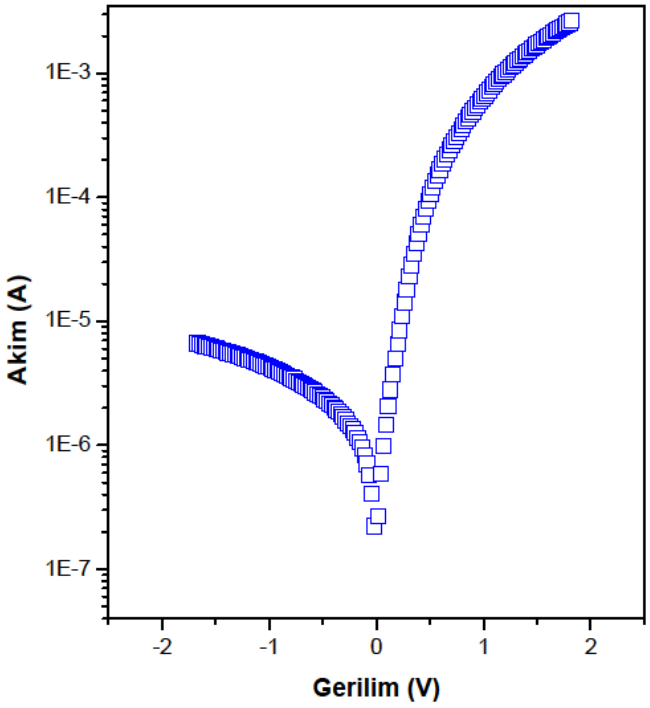


Şekil 4.18. C5 filminin sönüm katsayısı (k) spektrumu

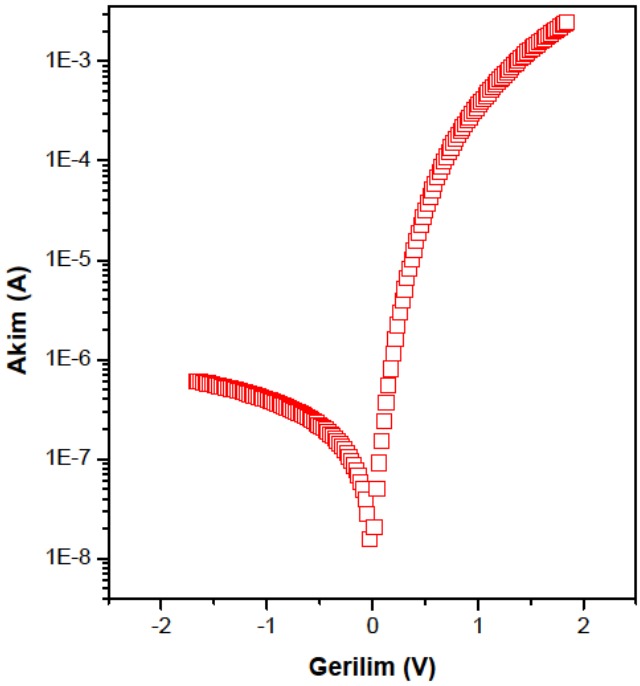
4.3. Cu(II) Kompleks İnce Filmlerinin Elektriksel Özellikleri

4.3.1. Au/Cu(II) kompleks/n-si Yapılarının Akım-Gerilim (I-V) Ölçümleri

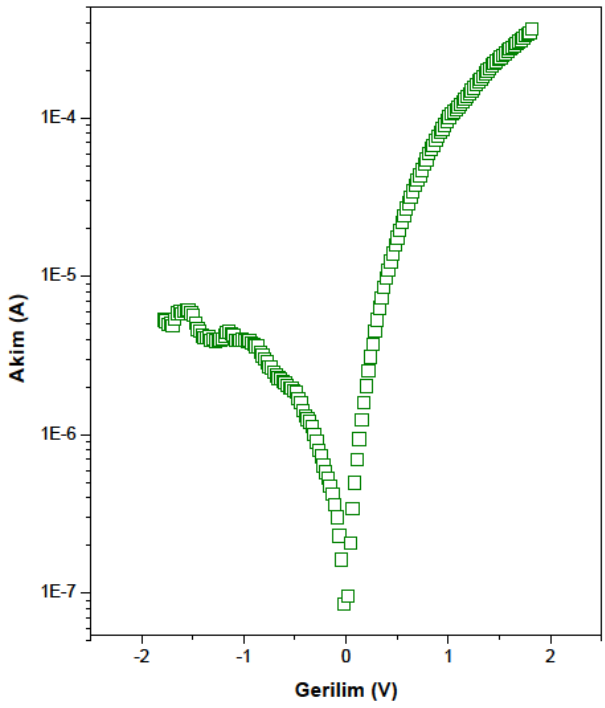
Bir önceki bölümde deneysel aşamalarda belirtildiği gibi hazırlanan Au/Cu(II) kompleks/n-si yapılarının I-V ölçümleri oda sıcaklığında KEITHLEY 4200 SCS cihazı kullanılarak alındı. C1, C2, C3, C4 ve C5 ile adlandırılan bakır kompleksleri ile oluşturulan Au/Cu(II) kompleks/n-si yapılarının yarı logaritmik ln(I)-V grafikleri şekil 4.19.-4.23.'te gösterilmişir.



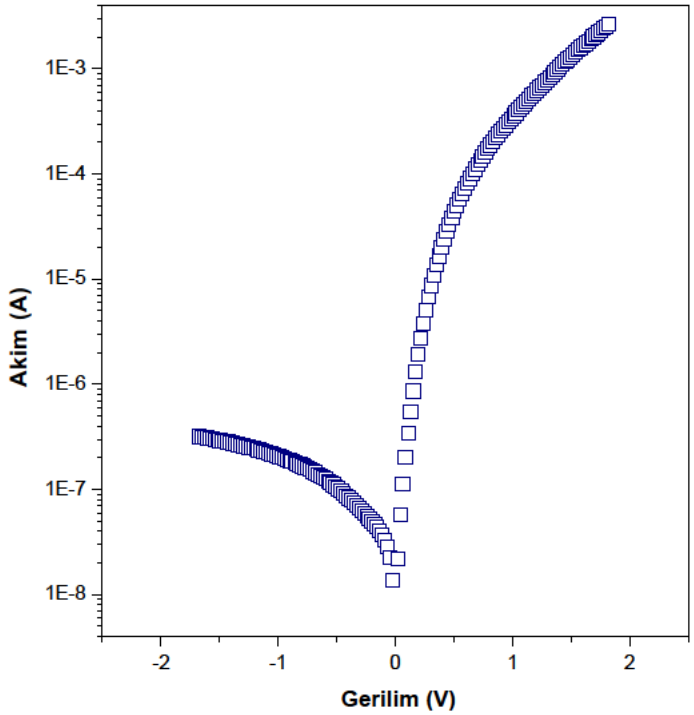
Şekil 4.19. Au/C1/n-Si diyotuna ait I-V grafiği



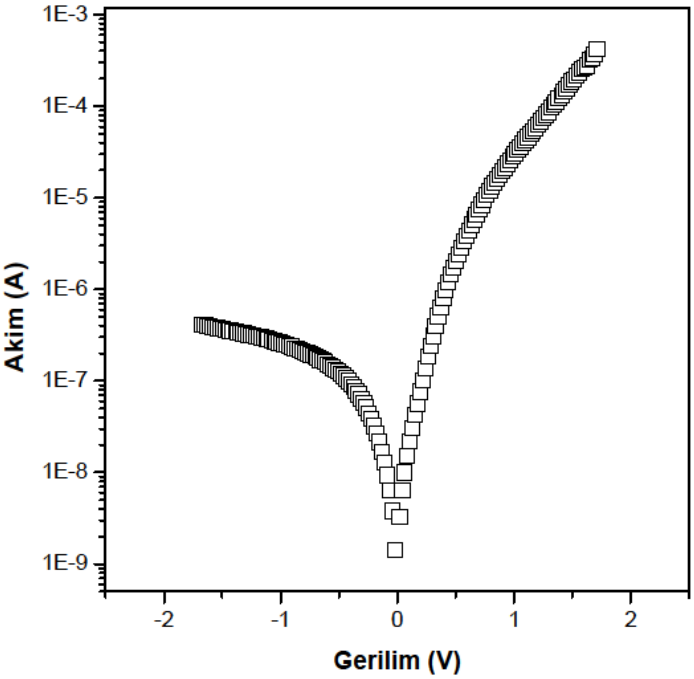
Şekil 4.20. Au/C2/n-Si diyotuna ait I-V grafiği



Şekil 4.21. Au/C3/n-Si diyotuna ait I-V grafiği



Şekil 4.22. Au/C4/n-Si diyotuna ait I-V grafiği



Şekil 4.23. Au/C5/n-Si diyotuna ait I-V grafiği

Yapıların I-V grafikleri doğrultucu özelliğe sahip olduklarını göstermektedir. Termoiyonik emisyon teorisine göre, Belirli bir *V* potansiyel altında tutulan bir diyottan geçen akım,

$$I = I_0 \left[exp\left(\frac{q(V - IR_s)}{nkT}\right) - 1 \right] \tag{4.1}$$

Eşitliği ile verilir. Burada I_0 doyma akımı, q elektron yükü, T mutlak sıcaklık, V uygulanan gerilim, R_s seri direnç, k boltzman sabiti, n ise boyutsuz olup diyotun idealliğini gösteren idealite faktörüdür. Buradan doyma (sızıntı) akımı,

$$I = AA^*T^2 exp\left(\frac{-q\phi_b}{kT}\right) \tag{4.2}$$

Eşitliği ile ifade edilir. Burada A diyotun etkin alanı, A^* n-Si için değeri 112 A/cm^{2}K^2 olan Richardson sabiti ve ϕ_b ise engel yüksekliğidir. Bir diyotun idealite faktörü değeri lnI-V grafiğinin lineer bölgesinin eğiminden,

$$n = \frac{q}{kT}\frac{dV}{dln(I)} \tag{4.3}$$

Eşitliği ile hesaplanır. Ölçümler sonucu elde edilen ln(I)-V grafiklerinden elde edilen eğim değerleri ve denklem (4.3) kullanılarak diyotların hesaplanan idealite faktörleri çizelge 4.1.'de verilmiştir. Hesaplanan idealite faktörleri değerleri tüm diyotlar için 1 den büyük çıkmıştır. Bu, diyotların ideal olmayan diyot davranışına işaret eder. Daha önce yapılan çalışmalarda da benzer sonuçlar elde edilmiştir; Au/DMFC/n-si yapısı için idealite faktörü n=1.54 olarak hesaplamışlar ve idealite faktörünün 1'den büyük çıkmasını organik ara tabakanın kimyasal yapısına, yarıiletken üzerinde oluşan doğal oksit tabakasına ve seri dirence atfetmişler (Aydın ve ark. 2010), başka bir çalışmada Au/phenyl–BODIPY/n-si diyodu için idealite faktörü n=2.43 olarak belirlenmiş ve deplasyon bölgesindeki elektronların ve holllerin rekombinasyonu ve/veya artan uygulama gerilimi ile difüzyon akımının artışı nedeniyle idealite faktörünün ideal değerden sapabileceğini belirtmişlerdir (Kılıçoğlu ve ark. 2010). (Akkılıç ve ark. (2008), binükleer Cu(II) kompleksi kullanılarak oluşturulan Au/Cu(II) complex/n-Si diyotu için n=2.96 olarak hesaplanmış ve idealite faktörünün büyük çıkmasını yarıiletken üzerindeki doğal oksit tabakaya ve organik ara tabakaya bağlamışlardır. Aydoğan ve ark. (2010), organik ara tabaka kullanılarak oluşturulan Au/Carmine/n-Si

aygıtının idealite faktörü 2.89 olarak hesaplanmışlar ve idealite faktörünün büyük olmasını doğal oksit arayüzey tabakasının varlığına ve engel inhomojenliğine atfetmişlerdir. İdealite faktörlerinin 1'den büyük çıkması yarıiletken ile organik tabaka arsında oluşan doğal oksit tabaksına, arayüzey tabakasının varlığına, arayüzey durumlarına ve seri dirence atfedilebilir.

Schottky diyotların elektronik özellikleri yarıiletkenin çoğunluk taşıyıcı band kenarı ile metal/yarıiletlen ara yüzündeki fermi seviyesi arasındaki fark olarak tanımlanan engel yüksekliği (ϕ_b) parametreleri ile belirlenebilir. Diyotlara ait engel yükseklikleri, ln(I)-V grafiklerinin I ekseninin kestiği noktadaki sızıntı akımı değeri olan I_0 değeri kullanılarak,

$$\phi_b = \frac{kT}{q} ln\left(\frac{AA^*T^2}{I_0}\right) \tag{4.4}$$

denklemi ile hesaplanır. Yapılan hesaplamalar sonucu diyotların elde edilen engel ϕ_b değerleri çizelge 4.1.'de verilmiştir. Sağlam ve ark. (2004), Au/n-si ara tabaksız schottky diyotunun oda sıcaklığındaki engel yüksekliğini 0.83 olarak hesaplamışlardır. Tüm yapılar için elde edilen engel yükseklikleri ara tabakasız Au/n-Si schottky diyotun engel yüksekliğinden küçüktür. Bu sonuçlar, inorganik yarıiletken üzerine oluşturulan organik ince ara tabakanın metal ile Si arasındaki etkileşimi azaltarak diyotun arayüzey özelliklerini pasifize edebildiğini gösterir. Ayrıca, yarıiletken yüzeyinin modifikasyonunu sağlayarak metal-yarıiletken aygıtının elektronik özelliklerinin değişmesine neden olabilir.

Çizelge 4.1. Au/Cu(II) kompleks/n-si diyotlarının *ln(I)-V* grafiklerinden elde edilen elektriksel parametreleri

Diyot	İdealite Faktörü n	Doyma akımı I_0	Engel Yüksekliği ϕ_b (eV)
Au/C1/n-Si	2.85	$4.57x10^{-7}$	0.69
Au/C2/n-Si	2.51	$4.76x10^{-8}$	0.74
Au/C3/n-Si	3.17	$1.80x10^{-7}$	0.71
Au/C4/n-Si	1.90	$3.53x10^{-8}$	0.75
Au/C5/n-Si	2.89	$5.11x10^{-9}$	0.79

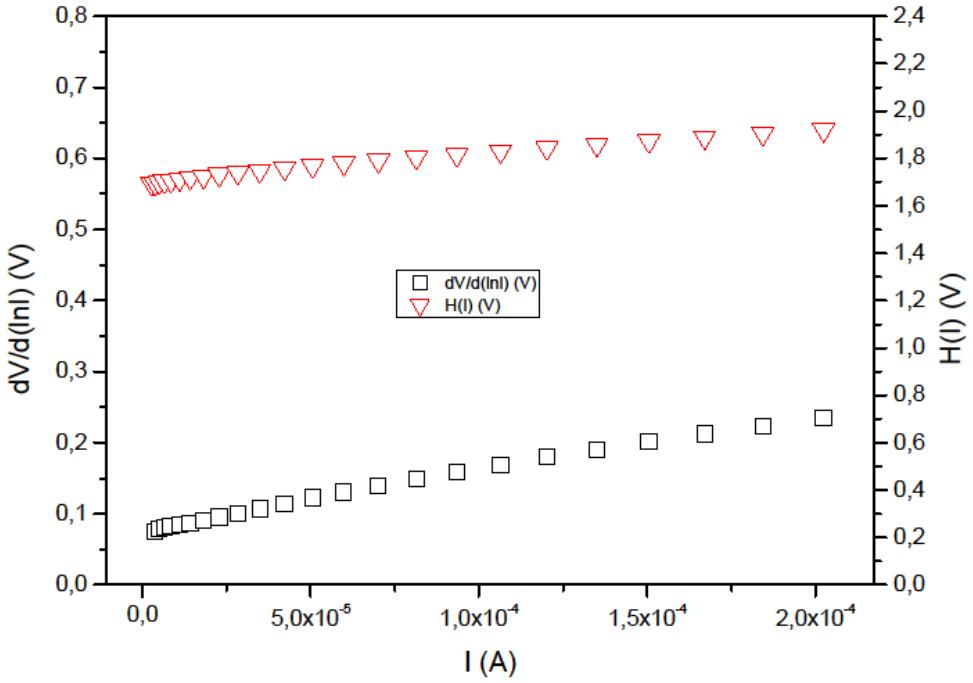
Şekil 4.19.-4.23.'te görüldüğü gibi ln(I)-V eğrileri yüksek gerilimlerde lineerlikten sapmaktadır. Yüksek gerilimlerde lineerlikten sapma açık bir şekilde arayüz durumlarına ve seri dirençe bağımlılığı göstermiştir. Seri direnç durumunda diyot parametrelerini belirlemek için çeşitli metodlar geliştirilmiştir. Biz bu çalışmada engel yüksekliği, idealite faktörü ve seri direnç gibi diyot parametrelerini hesaplamak için S.K. Cheung ve N.W. Cheung (1986), tarafından geliştirilen Cheung metodunu kullandık. Cheung fonksiyonları,

$$\frac{dV}{d(lnI)} = n\frac{kT}{q} + IR_s \tag{4.5}$$

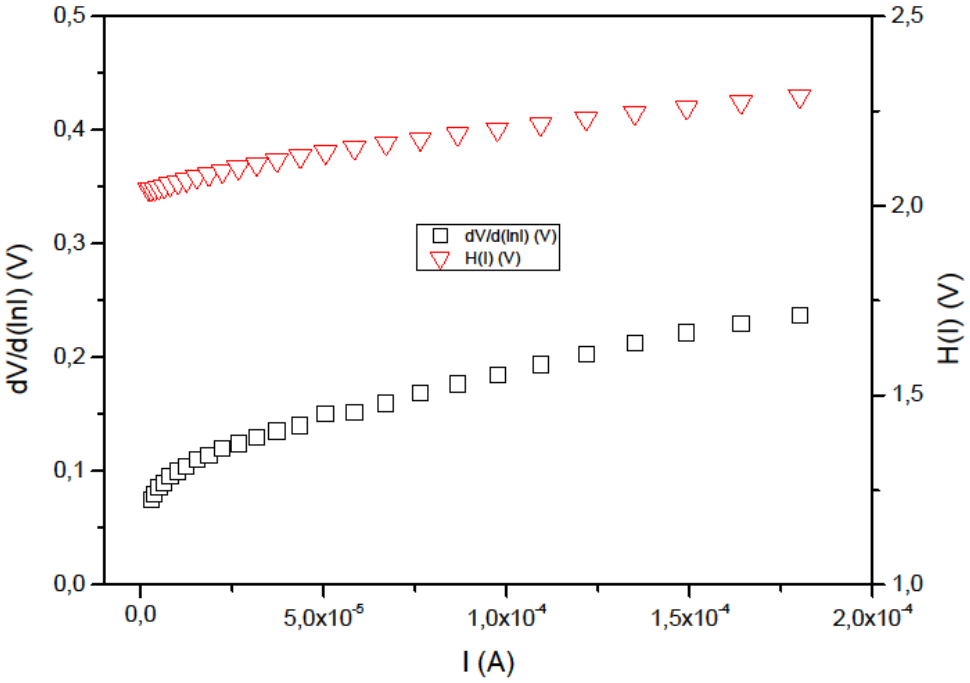
$$H(I) = V - n\frac{kT}{q} ln\left(\frac{I_0}{AA^*T^2}\right) = IR_s + n\phi_b \tag{4.6}$$

şeklinde verilir. Cheung fonksiyonlarını kullanarak diyotların nötral bölge seri dirençlerinin yanı sıra idealite faktörleri ve engel yükseklikleri yeniden elde edildi. Denklem (4.5) ve (4.6) kullanılarak elde edilen *dV/d(lnI)-I* ve *H(I)-I* grafikleri lineer doğrular vermektedir. Tüm diyotlara ait *dV/d(lnI)-I* ve *H(I)-I* grafikleri şekil 4.24.-

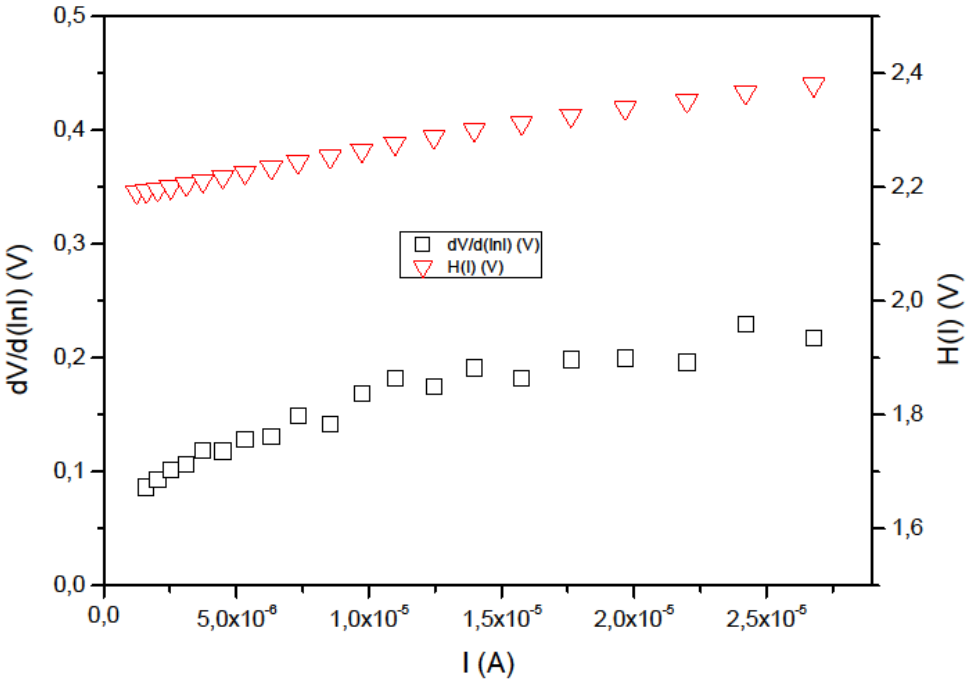
4.28.'de gösterilmiştir. Grafiklerden de görüldüğü gibi tüm diyotlar seri direnç bölgelerinde lineer doğrular vermişlerdir. *dV/d(lnI)-I* grafiğinin eğiminden seri direnç, *I=0* iken doğrunun düşey ekseni kestiği noktadan da idealite faktörü bulunur. Benzer şekilde *H(I)-I* grafiğinin eğiminden seri direnç, *I=0* iken doğrunun düşey ekseni kestiği noktadan da diyotun Schottky engel yüksekliği elde edilir. Tüm diyotlar için *dV/d(lnI)-I* ve *H(I)-I* grafiklerinden elde edilen sonuçlar çizelge 4.2.'de toplu olarak verilmiştir.



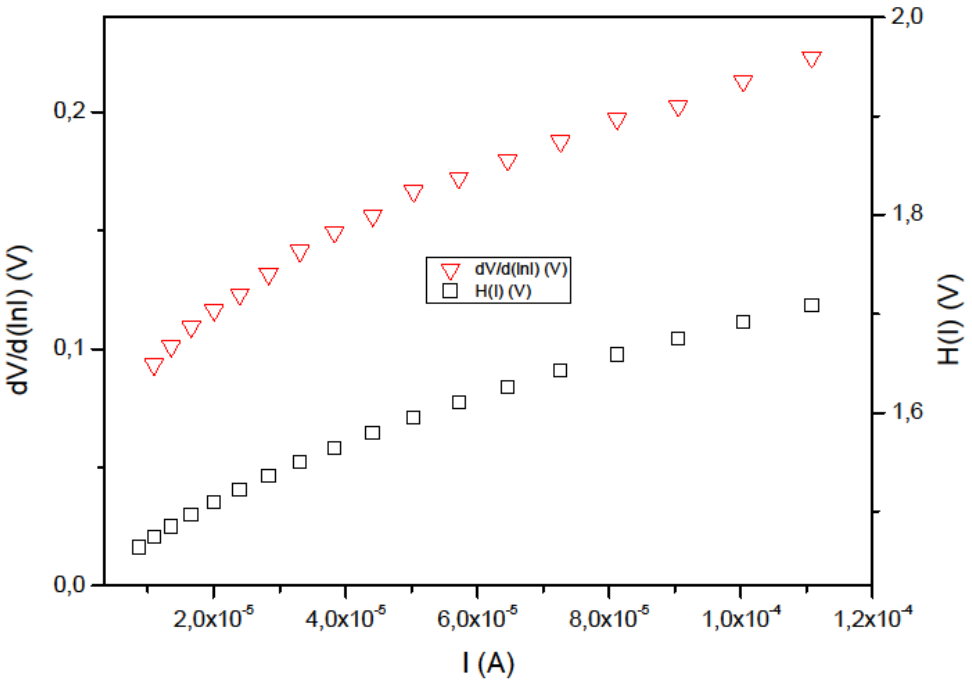
Şekil 4.24. Au/C1/n-Si diyotuna ait *dV/d(lnI)-I* ve *H(I)-I* grafikleri



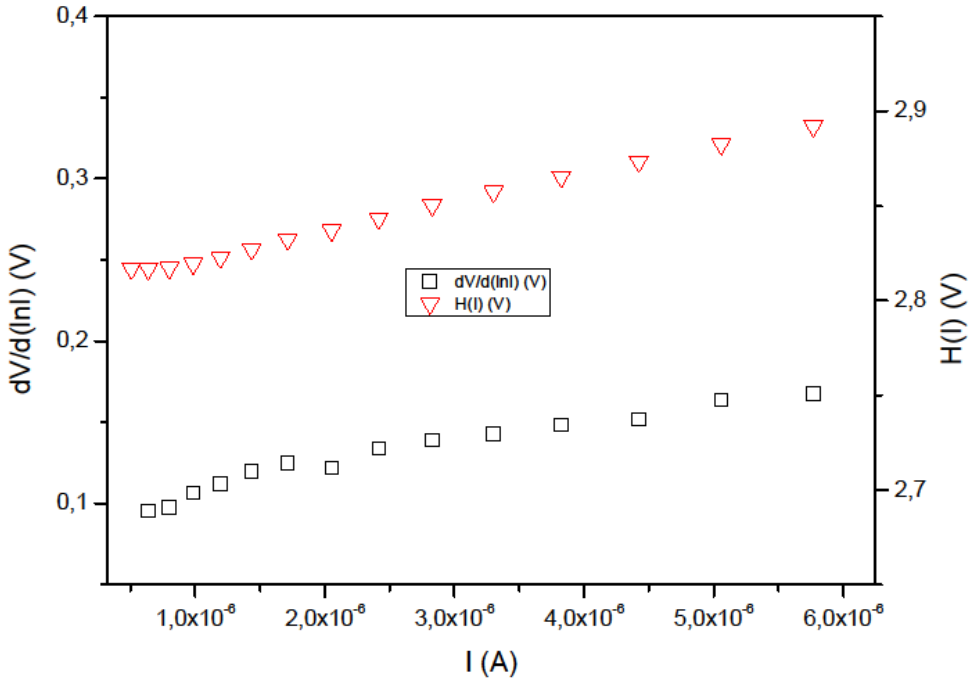
Şekil 4.25. Au/C2/n-Si diyotuna ait *dV/d(lnI)-I* ve *H(I)-I* grafikleri



Şekil 4.26. Au/C3/n-Si diyotuna ait *dV/d(lnI)-I* ve *H(I)-I* grafikleri



Şekil 4.27. Au/C4/n-Si diyotuna ait *dV/d(lnI)-I* ve *H(I)-I* grafikleri



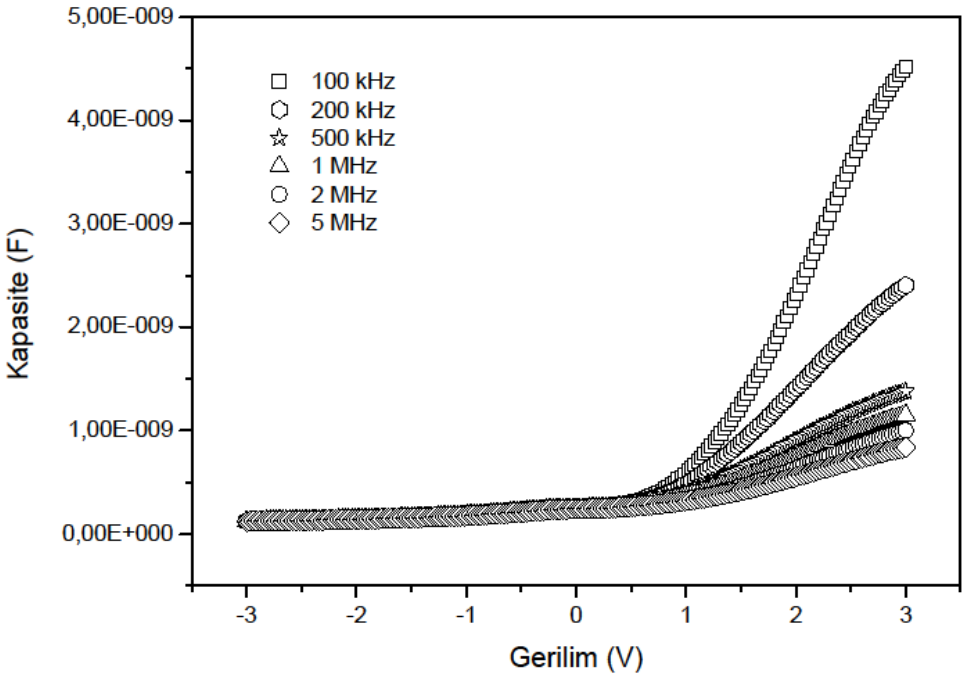
Şekil 4.28. Au/C5/n-Si diyotuna ait *dV/d(lnI)-I* ve *H(I)-I* grafikleri

Çizelge 4.2. Au/Cu(II) kompleks/n-si diyotlarının Cheung fonksiyonları kullanılarak hesaplanan elektriksel parametreleri

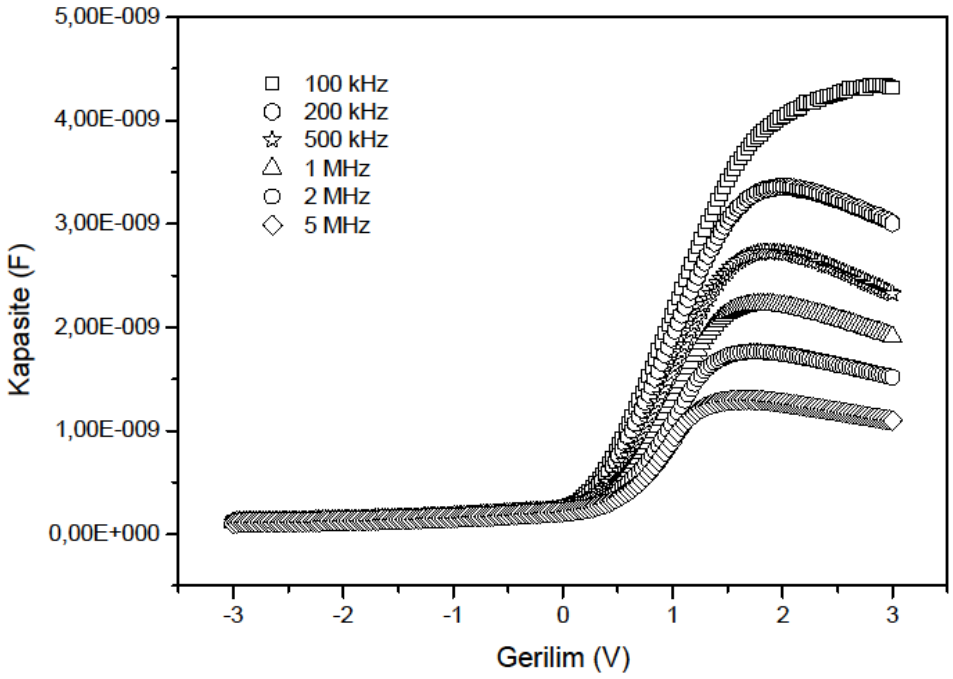
Diyot	*dV/d(lnI)-I*		*H(I)-I*	
	n	R_s *(kΩ)*	ϕ_b *(eV)*	R_s *(kΩ)*
Au/C1/n-Si	3.04	0.85	0.68	1.13
Au/C2/n-Si	2.87	1.16	0.72	1.30
Au/C3/n-Si	3.81	5.54	0.69	7.70
Au/C4/n-Si	3.66	1.30	0.75	2.39
Au/C5/n-Si	3.68	13.6	0.76	15.6

4.3.2. Au/Cu(II) kompleks/n-si Yapılarının Kapasite-Gerilim (C-V) Ölçümleri

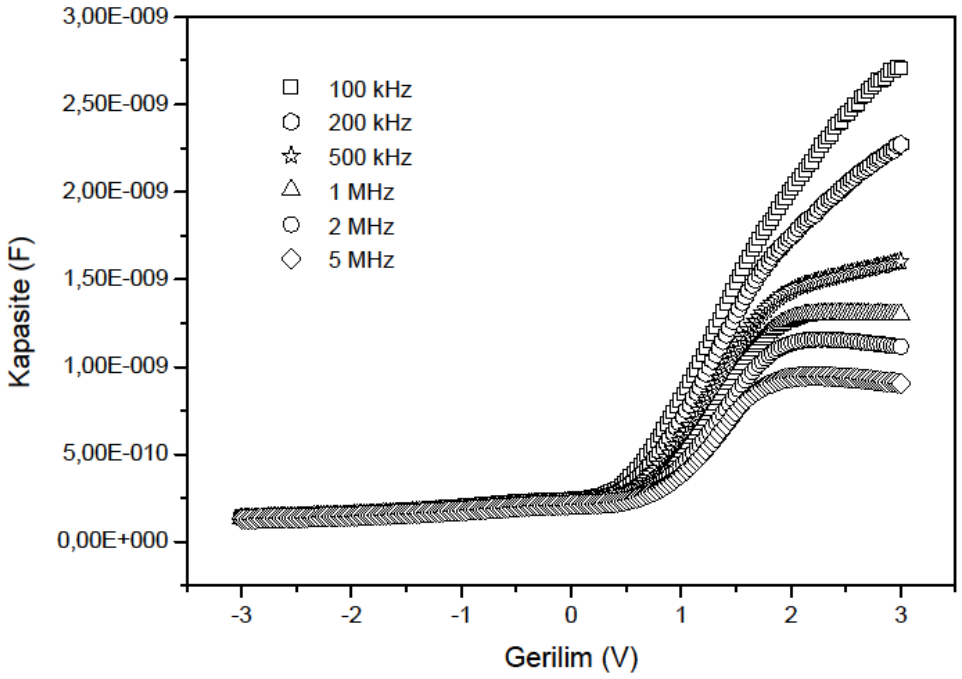
Schottky diyotların deplasyon tabakasının kapasitif davranışı dolayısıyla diyot karakteristiklerini I-V ölçümleri ile yorumlamak yeterli değildir. Bunu için Schottky diyot karakterizasonunda en çok kullanılan tekniklerden biri olan kapasite-gerilim ölçümlerinin de yapılması gerekir. Kapasitenin ters beslem gerilimine bağlı olarak ölçülmesi durumunda, doğrultucu kontağa ait engel yüksekliği ve yarıiletkendeki taşıyıcı konsantrasyonu hesaplanabilir. Numunelerin C-V ölçümleri oda sıcaklığında HP 4294A (40 Hz-110 MHz) Impedans Analyzer cihazı ile -3V ile 3V gerilim aralığında ve 100 kHz, 200 kHz, 500 kHz, 1 MHz, 2 MHz ve 5 MHz frekanslarında ayrı ayrı alınmıştır. Tüm diyotlar için farklı frekanslarda C-V grafikleri şekil 4.29.-4.33.'te verilmiştir. Grafiklerden frekans artarken kapasite değerlerinin düştüğü gözlenmiştir. Bunun nedeni düşük frekanslarda arayüzey hallerinin A.C. sinyalini takip ettiğinden kapasiteye katkısı vardır dolayısıyla kapasite büyük değerlerde çıkmaktadır, yüksek frekanslarda ise arayüzey hallerinin A.C. sinyalini takip edemediklerinden etkisi azalmakta ve kapasite arınma bölgesi kapasitesine yakın değerlere düşmektedir (Chattopadhyay ve RayChaudhuri 1993).



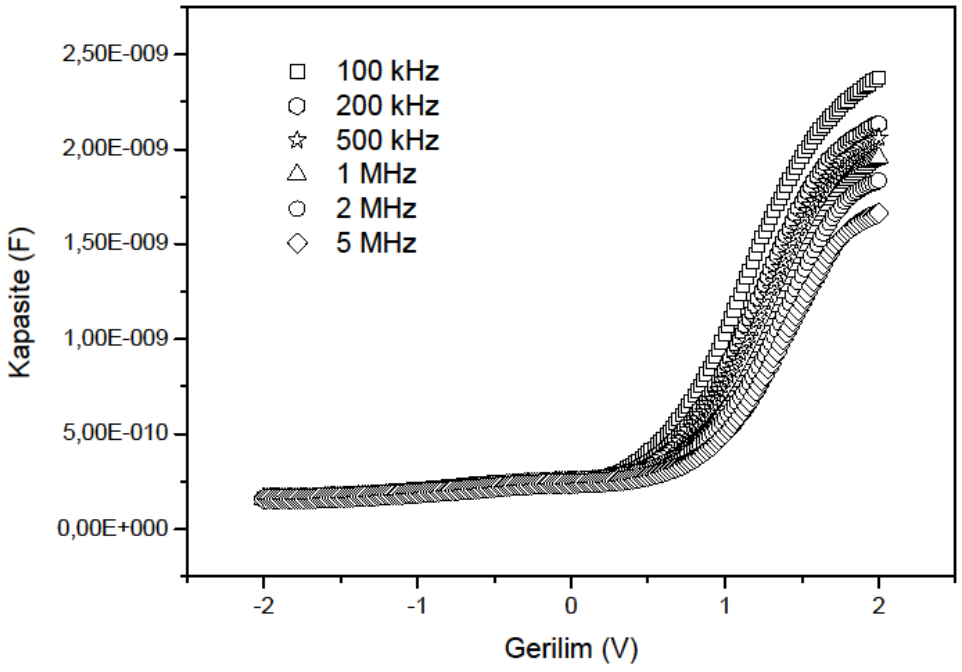
Şekil 4.29. Au/C1/n-Si diyotunun farklı frekanslardaki C-V grafiği



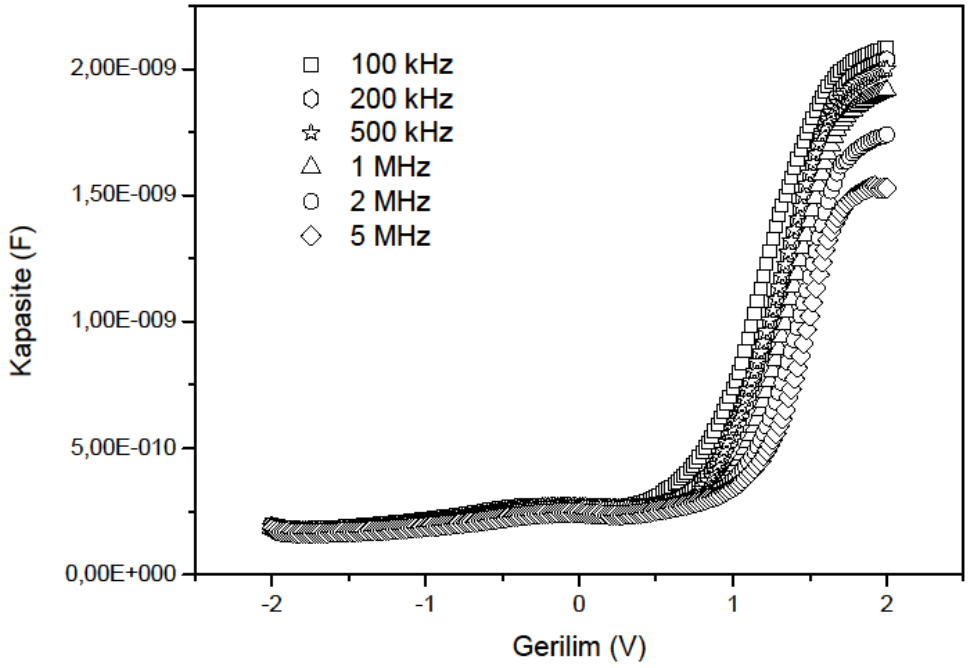
Şekil 4.30. Au/C2/n-Si diyotunun farklı frekanslardaki C-V grafiği



Şekil 4.31. Au/C3/n-Si diyotunun farklı frekanslardaki C-V grafiği



Şekil 4.32. Au/C4/n-Si diyotunun farklı frekanslardaki C-V grafiği



Şekil 4.33. Au/C5/n-Si diyotunun farklı frekanslardaki C-V grafiği

Kapasite değerleri ileri belsemde bir pik verinceye kadar artar gerilim ile birlikte artar. İleri belsemde diyot ileten durumda olduğu için deplasyon bölgesinin kapasitesini ölçmek karmaşık ve zordur. Ancak, diyot kapasitesi ters beslem geriliminin fonksiyonu olarak kolayca bulunabilir. MS diyotlarda deplasyon bölgesinin kapasitesi denklem (4.7)'deki gibi verilir.

$$C^{-2} = \frac{2(V_d + V)}{q\varepsilon_s A^2 N_d} \tag{4.7}$$

Burada, ε_s n-Si'un dielektrk sabiti, N_d iyonize olmuş donor konsantrasyonu, V_d ise C^{-2}-V eğrisinin V eksenini kestiği yerden hesaplanan sıfır belsemdeki difüzyon potansiyelidir. Tüm diyotların 500 kHz frekansında C^{-2}-V grafikleri şekil 4.34.-4.38.'de verilmiş olup, grafiğin sağ üstteki iç grafiğinde 500 kHz'deki C-V grafikleri ve grafiğin üzerinde elde edilen parametreler gösterilmiştir. C-V ölçümlerinden donör konsantrasyonu N_d, C^{-2}-V grafiğinin eğiminden dV/d(C^{-2}) değeri bulunarak,

$$N_d = \frac{2}{q\varepsilon_s\varepsilon_0 A^2}\left[\frac{1}{\frac{d(C^{-2})}{dV}}\right] \tag{4.8}$$

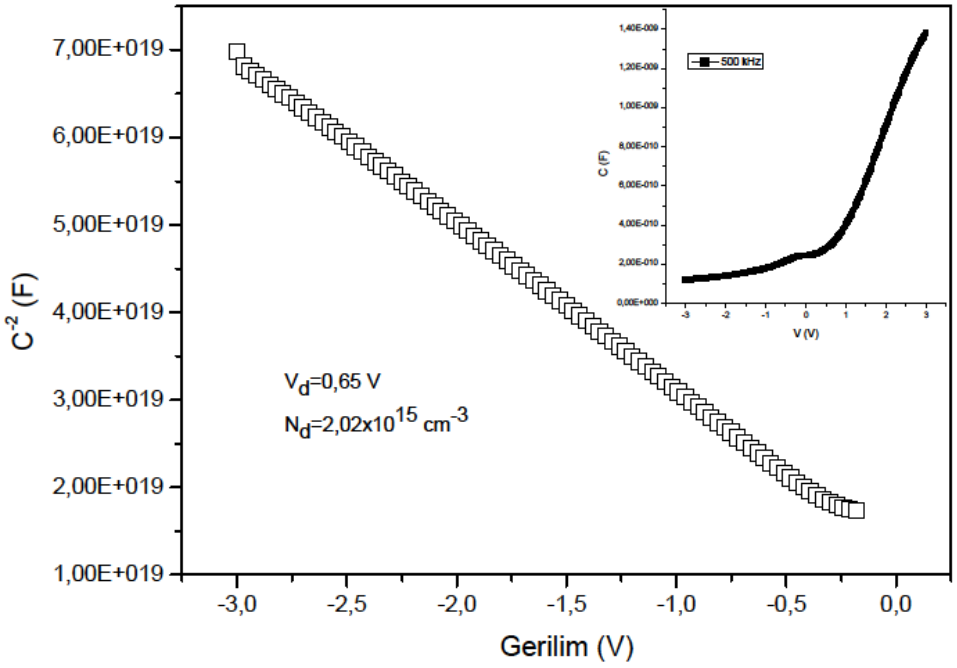
denklemi kullanılarak hesaplandı ve grafik üzerinde gösterildi. Kapasite-Gerilim ölçümlerinden diyota ait engel yüksekliği denklem (4.9) ile bulunabilir.

$$\phi_b(C-V) = V_d + V_n \tag{4.9}$$

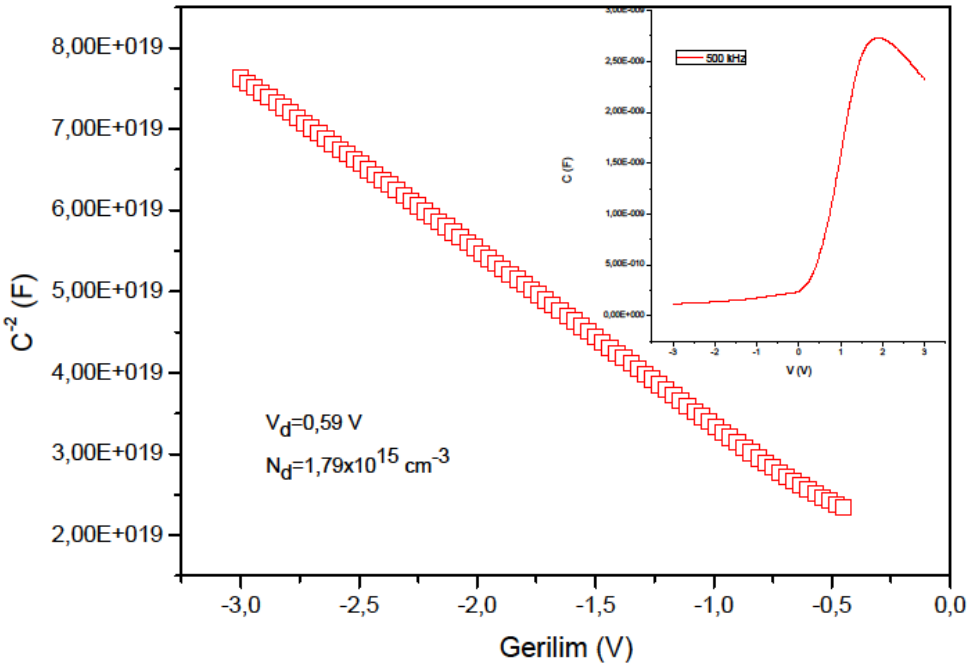
Burada, V_n n tipi yarıiletkenin nötral bölgesindeki iletim bandının en düşük değeri ile fermi seviyesi arasındaki potansiyel farktır ve denklem (4.10) ile hesaplanır.

$$V_n = \frac{kT}{q} ln\left(\frac{N_c}{N_d}\right) \tag{4.10}$$

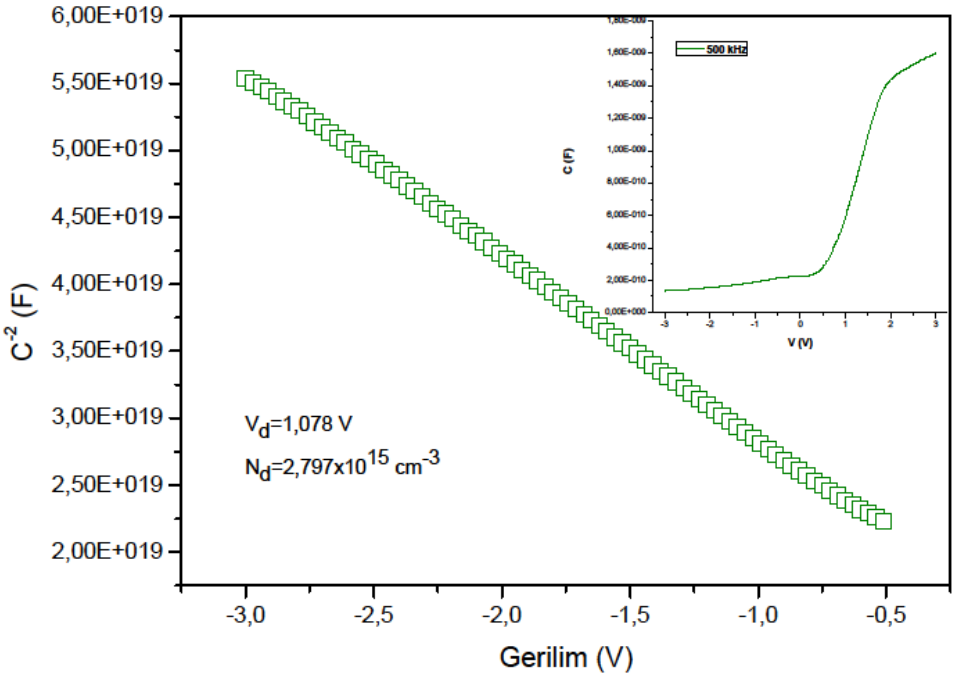
Burada N_c, iletim bandındaki durumların etkin konsantrasyonudur ve değeri n-Si için N_c =2.8x10^{19} cm^{-3} tür (Sze ve Ng 2007).



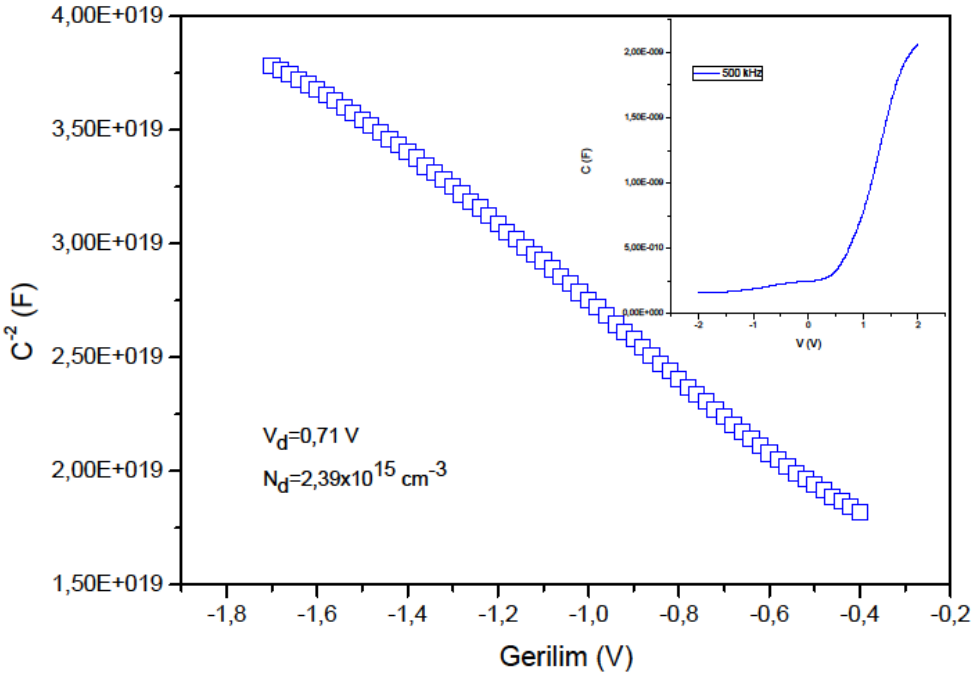
Şekil 4.34. Au/C1/n-Si Diyotuna ait C^{-2}-V grafiği



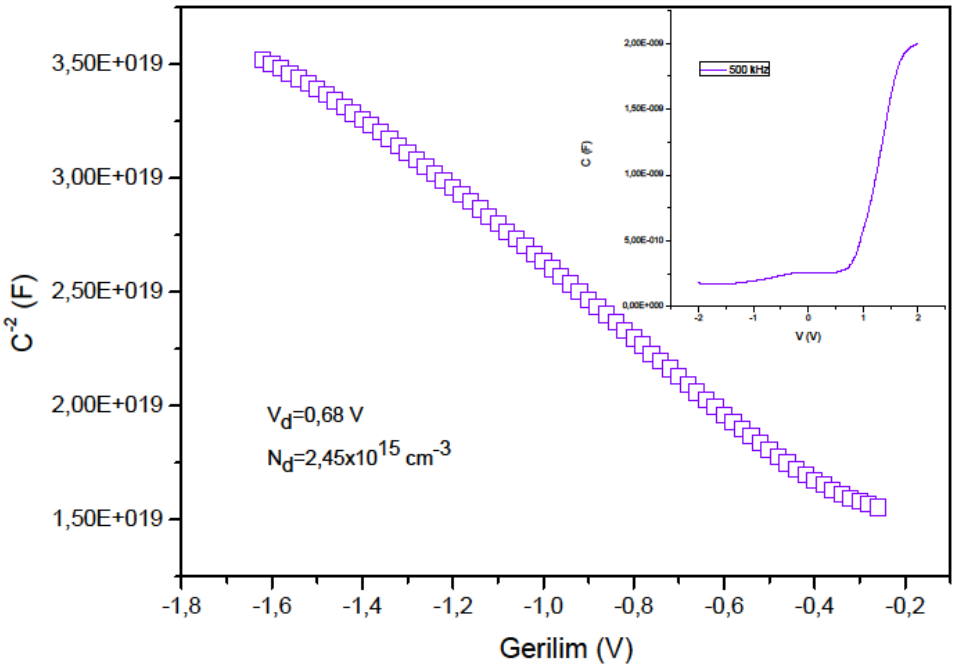
Şekil 4.35. Au/C2/n-Si Diyotuna ait C^{-2}-V grafiği



Şekil 4.36. Au/C3/n-Si Diyotuna ait C^{-2}-V grafiği



Şekil 4.37. Au/C4/n-Si Diyotuna ait C^{-2}-V grafiği



Şekil 4.38. Au/C5/n-Si Diyotuna ait C^{-2}-V grafiği

C-V ölçümlerinden elde edilen engel yüksekliği değerleri $\phi_b^{(C-V)}$ ve I-V ölçümlerinden elde edilen engel yüksekliği $\phi_b^{(I-V)}$ değerleri karşılaştırılmalı olarak çizelge 4.3.'te verilmiştir. C-V ölçümlerinden elde edilen engel yükseklikleri daha yüksek çıkmıştır. C-V ve I-V ölçümlerinden elde edilen engel yüksekliklerindeki bu tür farklılıklar metal-yarıiletken (MS) ara yüzündeki homojensizlik ve kusurlardan dolayı olabilir (Werner ve Gutter 1991). C-V ve I-V ölçüm tekniklerinin farklı doğası nedeniyle engel yükseklikleri her zaman aynı çıkmamaktadır (Güllü 2010). Ara yüzeyden geçen doğru akım engel yüksekliğine üstel olarak bağlıdır ve ara yüzeydeki engel dağılımına karşı hassastır. Fakat kapasite, uzay yükü genişliğinden daha küçük ölçeklerde potansiyel dalgalanmalarına karşı hassas değildir ve C-V metodunda ölçülen engel yüksekliği engel yüksekliği dağılımının ortalamasıdır (Yakuphanoğlu ve ark. 2008).

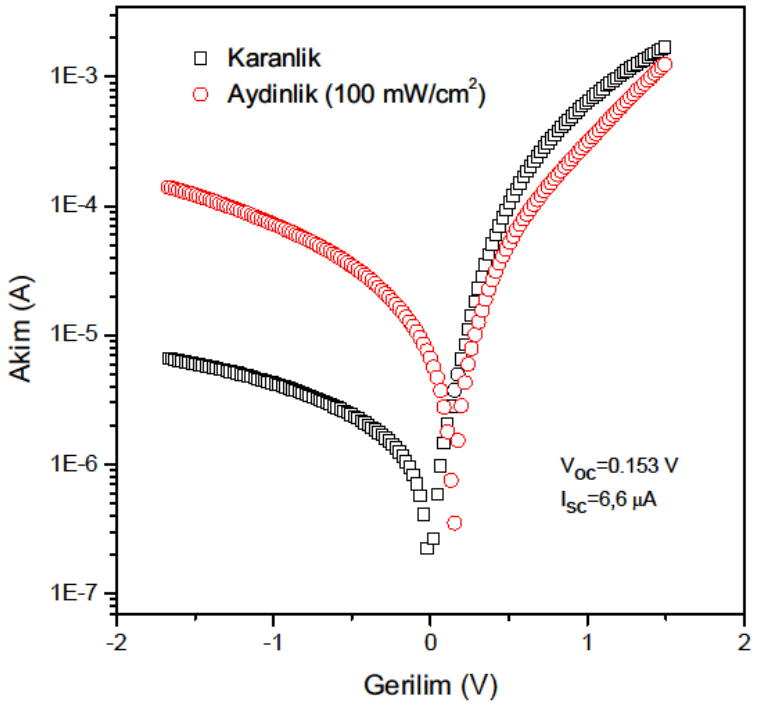
Çizelge 4.3. C-V ve I-V ölçümlerinden hesaplanan engel yükseklikleri

Diyot	ϕ_b*(I-V)* (eV)	ϕ_b*(C-V)* (eV)
Au/C1/n-Si	0.69	0.90
Au/C2/n-Si	0.74	0.84
Au/C3/n-Si	0.71	1.31
Au/C4/n-Si	0.75	0.95
Au/C5/n-Si	0.79	0.92

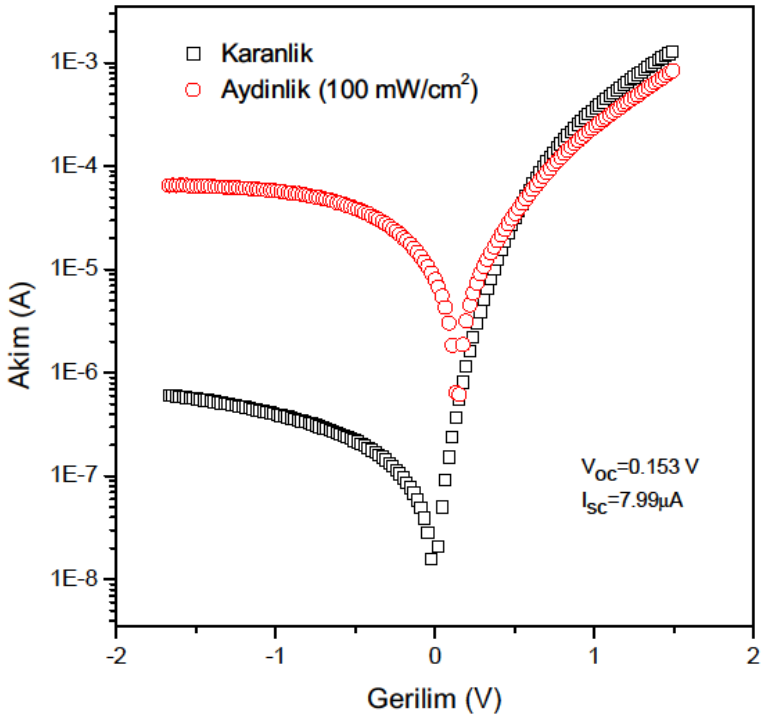
4.3.3. Au/Cu(II) kompleks/n-Si Yapılarının Fotoelektriksel Özelliklerinin İncelenmesi

C1, C2, C3, C4 ve C5 numuneleri ile oluşturulan Au/Cu(II) kompleks/n-Si diyotlarının fotoelektriksel karakterizasyonunun gerçekleştirilebilmesi için yapıların I-V ölçümleri oda sıcaklığında, AM1.5 global filtreye sahip güneş simülatörü altında 100 mW/cm^2 şiddetindeki ışık kullanılarak gerçekleştirildi. Tüm yapıların karanlık ve ışık altındaki I-V ölçümlerinden çizilen ln(I)-V grafikleri şekil 4.39.-4.43.'te gösterilmiştir. Grafiklerden görüldüğü gibi aydınlatma altındaki akımlar karanlıktaki akımlara göre

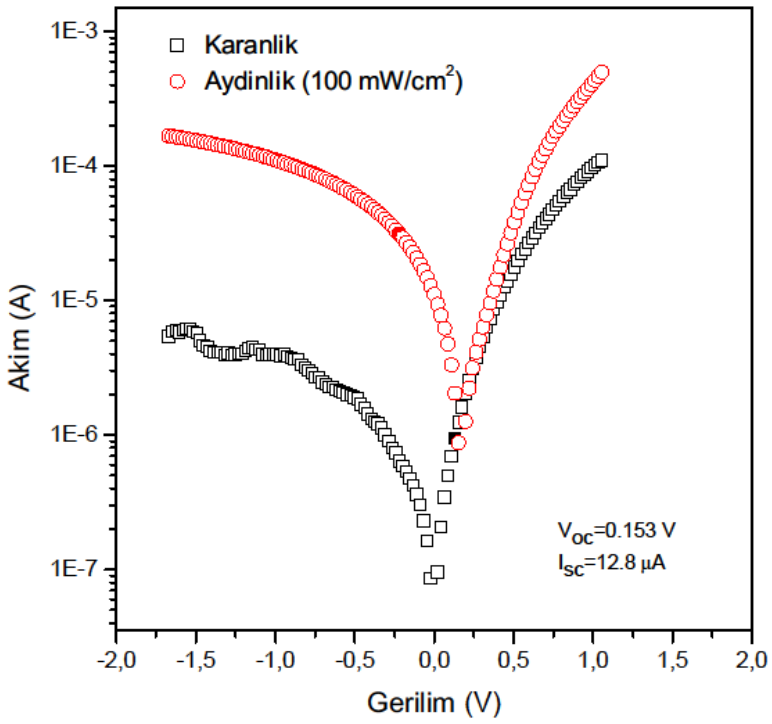
daha yüksektir. Aydınlatmanın genel olarak diyotların ileri beslem akımlarını önemli ölçüde etkilemediği gözlenirken, ters beslem akımlarını oldukça etkilediği gözlemlenmiştir. Farklı numunelerle oluşturulan Au/Cu(II) kompleks/n-Si yapılarının tümü ışığa duyarlı olmakla birlikte, duyarlılık değerleri farklı olmaktadır. Tüm diyotları ışığa karşı duyarlılıklarının karşılaştırılması için -1 V'da 100 mW/cm^2 ışık altındaki ve karanlıktaki akım değerleri oranlanarak duyarlılıkları hesaplanmış ve çizelge 4.4.'te verilmiştir. Buna göre ışığa karşı en yüksek duyarlılık Au/C5/n-Si diyodu için 616.8 kat, en düşük duyarlılık ise Au/C1/n-Si diyodu için 16.9 kat olarak gözlemlenmiştir. Ayrıca tüm diyotlar için kısa devre akımı (I_{sc}) ve açık devre gerilimi (V_{oc}) değerleri belirlenmiş ve çizelge 4.4.'te verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre en iyi fotovoltaik özelliklere sahip olan diyodun 616.8 kat duyarlılık, I_{sc}=30µA ve V_{oc}= 395 mV değerleri ile Au/C5/n-Si diyotu olduğu belirlendi.



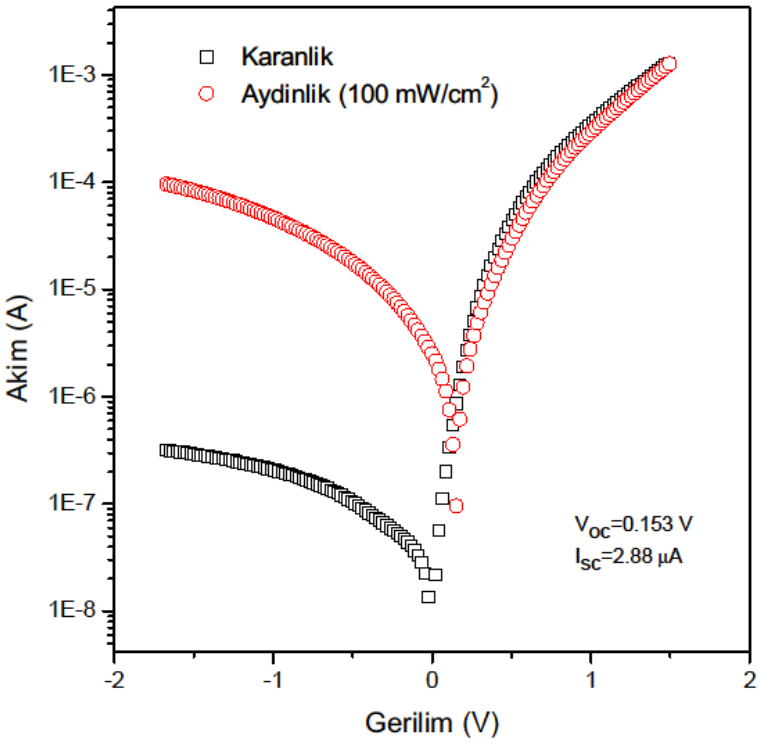
Şekil 4.39. Au/C1/n-Si diyotunun karanlık ve ışık altında I-V karakteristiği



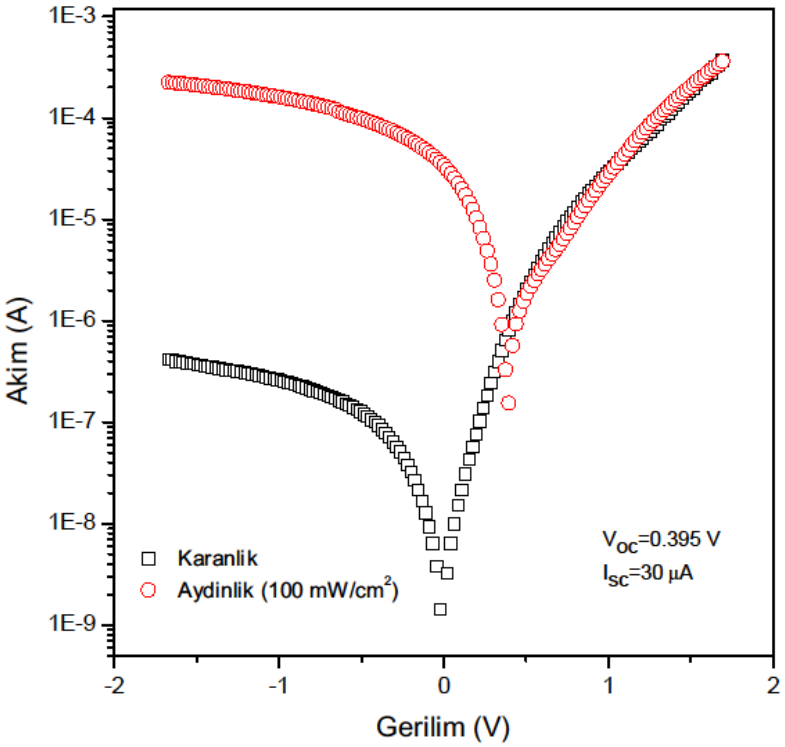
Şekil 4.40. Au/C2/n-Si diyotunun karanlık ve ışık altında I-V karakteristiği



Şekil 4.41. Au/C3/n-Si diyotunun karanlık ve ışık altında I-V karakteristiği



Şekil 4.42. Au/C4/n-Si diyotunun karanlık ve ışık altında I-V karakteristiği



Şekil 4.43. Au/C5/n-Si diyotunun karanlık ve ışık altında I-V karakteristiği

Çizelge 4.4. 100 mW/cm^2 ışık altında -1 V'ta Diyotların ışığa karşı duyarlılıkları, V_{oc}, I_{sc} değerleri

Diyot	**Duyarlılık**	V_{oc} **(mV)**	I_{sc} **(µA)**
Au/C1/n-Si	16.9	153	6.60
Au/C2/n-Si	143.2	153	7.99
Au/C3/n-Si	27.9	153	12.80
Au/C4/n-Si	225.8	153	2.88
Au/C5/n-Si	616.8	395	30

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Doğrultucu Metal-yarıiletken kontaklar elektronik teknolojisi alanında en temel aygıtlar arasındadır. Teknolojik önemi nedeniyle Metal-yarıiletken (MS) kontak cihazlarının en basiti olan Schottky engel diyotlarının (SED) elektriksel özelliklerinin doğasını tam olarak anlamaya ilgi fazladır. Schottky kontakların elektriksel özelliklerinin çoğunlukla arayüzey özellikleri tarafından kontrol edildiği iyi bilinmektedir. Organik bileşikler, elektronik ve optoelektronik cihazlar ile ilgili son yıllarda yapılan çalışmalarda önemli bir rol oynamaktadır. Araştırmaların bir bölümü yeni yarıiletken malzemelerin hazırlanması yönünde gelişirken bir bölümü de bu yarıiletkenlerin elektronik özelliklerinin belirlenmesi ve bu özelliklerden faydalanılarak yeni metal-yarıiletken devre elamanları geliştirmeyi amaçlar (Dağdelen ve Aydoğdu 2006). İnorganik yüzeylerde büyütülen organik bileşiklerin oluşturduğu organik-inorganik (OI) yarıiletken aygıtlar elektronik ve optoelektronik teknolojilerinde potansiyel kullanımı için yaygın olarak birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir. Bu çalışmada, amacımız ligandları farklı olan Cu(II) komplekslerini sol-jel yöntemlerinden olan spin kaplama metodu ile ince film haline getirerek onların bazı optiksel özelliklerini UV-VIS ve Elipsometre spektrometre cihazları ile araştırmak ve ayrıca metal komplekslerini MS kontaklarında arayüzey tabakası olarak kullanıp OI (organik-inorganik) aygıt üretmek ve arayüzey tabakası olarak kullanılan Cu(II) kompleks ince filmlerinin MS kontakların elektriksel parametreleri üzerine etkilerini araştırmaktı.

Kullanılan $\mathbf{[Cu_2(L^5)(NO_3)_2][NO_3]_2}$, $\mathbf{[Cu_2(L^2)(NO_3)_2][NO_3]_2}$, $\mathbf{[Cu_2(L^7)(ClO_4)_2][ClO_4]_2}$, $\mathbf{[Cu_2(L^8)(ClO_4)_2][ClO_4]_2}$ ve $\mathbf{[Cu_2(L^4)(ClO_4)_2][ClO_4]_2}$, Cu(II) kompleksleri kolaylık olması açısından C1, C2, C3, C4 ve C5 ile isimlendirilmişlerdir. C1, C2, C3, C4 ve C5 ile isimlendirilen Cu(II) komplekslerinin ince filmleri cam tabanlar üzerine spin kaplama yöntemi ile çizelge 3.1. de verilen kaplama parametreleri ile oluşturuldu. Numunelerin ince filmlerinin görünür bölge soğurma, geçirgenlik spektrumları oda sıcaklığında 200-900 nm dalga boyu aralığında UV-Vis spektrometresi kullanılarak tarandı. Şekil 4.1. de numunelerin optik geçirgenlik spektrumları görülmektedir. Numunelerden görünür bölgede en yüksek geçirgenlik C3, en düşük geçirgenlik ise C4 numunesinde gözlendi. Band kenarı soğurmasından dolayı

geçirgenlik spektrumlarında 440-450 nm dalga boylarından itibaren belirgin bir düşüş görülmektedir.

Numuneye gelen fotonların enerjisi elektronları valans bandından iletim bandına uyarmaya yetecek kadar olursa filmlerde kendini güçlü bir soğurma olarak gösterir. Numunelerin soğurma spektrumlarından (3.92) denklemi kullanılarak yasak enerji band aralıklarının belirlenmesi için $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ grafikleri çizildi. Böylece numunelerin direkt band aralığına sahip olduğu belirlendi. $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ lineer kısmının yatay ekseni kestiği noktadan numunelerin yasak enerji aralığı (E_g) değerleri tayin edilmiştir. Numunelerin Şekil 4.2.a, 4.3.a, 4.4.a, 4.5.a, 4.6.a'daki soğurma spektrumlarına bakıldığında iki soğurma bölgesi tespit edilmiştir. Filmin üzerine gelen fotonlar önce büyük dalga boylarında, sonrada küçük dalga boylarında soğurulmuştur. Bunların her ikisi de temel soğurma sınırı olarak ele alınmış ve yasak enerji aralıkları hesaplanmıştır. Buna göre C1 numunesinin yasak enerji aralığı büyük dalga boyları için $E_g^1 = 2.16$ eV, küçük dalga boyları için $E_g^2 = 2.90$ eV, C2 numunesi için $E_g^1 = 2.27$ eV, $E_g^2 = 2.79$ eV, C3 numunesi için $E_g^1 = 2.51$ eV, $E_g^2 = 2.98$ eV, C4 numunesi için $E_g^1 = 2.25$ eV, $E_g^2 = 2.77$ eV ve C5 numunesi için $E_g^1 = 2.45$ eV, $E_g^2 = 2.75$ eV olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar numunelerin yarıiletken karaktere sahip olabileceklerini gösterir. Ayrıca, Elde edilen optiksel band aralığı değerleri, gaz sensoru, ışığı geçirgen elektrodu, organik alan etkili transistor ve güneş pili gibi teknolojik uygulamalar ve birçok bilimsel çalışma için uygun olabilir (Ilıcan ve ark. 2009).

İnce film haline getirilen malzemenin film kalınlığının ve filmi yapılan malzemenin nano parçacık boyutlarının malzemenin optik özellikleri etkisinden dolayı onları ince film haline getirmek önemli hale gelmiştir. Dolayısıyla optoelektronik aygıtlarda kullanılan ince film malzemelerin kalınlıklarının hassas bir şekilde belirlenmesi gerekir. Bu çalışmada n-Si üzerine spin kaplama yöntemi ile büyütülen Cu(II) kompleks ince filmlerinin kalınlıkları, kırılma indisleri ve sönüm katsayılarının belirlenmesi için spektroskopik elipsometre cihazı kullanılmıştır. Numune yüzeyinden yansıyan ve analizöre ulaşan ışığın şiddet ve fazını etkileyeceğinden dolayı elipsometrik verilerin alınmasında gelme açısının önemi büyüktür. Bu durum göz önüne alınarak filmlerin kalınlıklarını yüksek duyarlılıkla tayin etmek için tüm filmlerin üzerine farklı gelme açılarında (50^o, 55^o, 60^o, 65^o, 70^o, 75^o) ve 250-1100 nm dalga boyu aralığında

polarize ışık gönderilerek Ψ ve Δ spektrumları alınmıştır. Bu spektrumlar incelenerek Cu(II) kompleks en uygun gelme açısının 70^o olduğu tespit edilmiştir. Daha sonra en uygun gelme açısı için deneysel olarak ölçülen spektroskopik Ψ ve Δ değerlerinin, Cauchy modeli kullanılarak teorik olarak belirlenen Ψ ve Δ değerleri ile en iyi uyumu sağlanarak (best fiiting) filmlerin kalınlık değerleri, kırılma indisi (n) ve sönüm katsayısı (k) spektrumları elde edilmiştir. Filmlerin deneysel olarak ölçülen spektroskopik Ψ ve Δ değerleri ile model kullanılarak elde edilen Ψ ve Δ değerleri arasındaki uyum MSE (ortalama karesel hata) değeri ile belirlenir ve bu değer 1 veya 1 den küçük olduğu sürece deney ile model uyumludur denilebilir. C1, C2, C4 ve C5 numuneleri için MSE değerleri kabul edilebilir değerlerdedir. Ancak C3 nolu numune için MSE değeri çok büyük değerlerde çıktığı için elipspometrik ölçümleri alınamamıştır. Cu(II) kompleks ince filmlerinin spektroskopik elipsometre ile 250-1100 nm dalga boyu aralığında ölçülen deneysel ve teorik model Ψ ve Δ spektrumları şekil 4.7.-4.10.'da gösterilmiştir. Filmlerin Ψ ve Δ spektrumlarından teorik model ve deneysel veriler arasındaki uyumun iyi ve MSE değerlerinin küçük olduğu görülmektedir.

Ancak Şekil 4.7.-4.10.'da görüldüğü gibi teorik ve deneysel Ψ ve Δ spektrumlarında yine de sapmalar göze çarpmaktadır. Bu sapmaların, filmlerin üretim tekniğinden, yüzeylerindeki pürüzlülükten, yüzey etkilerinden, tanecik sınırlarından ve filmlerdeki olası boşlulardan kaynaklanabileceğini düşünmekteyiz. Bunun yanı sıra altlık olarak kullanılan n-Si yüzeyinin parlak olmasından dolayı oluşan geri yansımalar da sapmalara neden olabilir. Deneysel ve teorik Ψ ve Δ değerlerinin analizi sonucunda filmlerin kalınlıkları (d), C1, C2, C4 ve C5 numuneleri için sırasıyla d_1=45.8 nm, d_2=33.75 nm, d_4=52.8 nm ve d_5=44.84 nm olarak belirlenmiştir. Ayrıca bu çalışmada filmlerin n ve k gibi optiksel sabitleri ölçülen elipsometrik spektrumun Cauchy modeli ile analizi sonucu elde edilmiştir. Şekil 4.11.-4.14.'te Cu(II) kompleks ince filmlerinin kırılma indisi spektrumu gösterilmiştir. Hemen hemen tüm filmler kırılma indisi spektrumunda benzer davranışlar göstermişlerdir. Filmlerin kırılma indisleri uzun dalga boylarında belli bir değerde sabit olma eğilimindedir. Bu değerler C1 filmi için ~3-3.1, C2 filmi için ~3.15, C4 filmi için ~3.1-3.15 ve C5 filmi için ~2.7-2.8 olmaktadır.

Filmlerin deneysel spektroskopik elipsometri datalarının fitinden türetilen sönüm katsayısı (k) spektrumları Şekil 4.15.-4.18.'de gösterilmektedir. Tüm filmlerin

spektrumlarından görüldüğü gibi k değerleri uzun dalga boylarında küçük iken kısa dalga boylarında büyük olmaktadır. Materyalin sönüm katsayısı, soğurma karakteristiği ile bağlantılı olduğundan uzun dalga boylarında film yüksek geçirgenlik, düşük soğurma ve küçük k değerlerine sahip olur.

Bu çalışmada ayrıca organik numunelerin, Au/n-Si metal-yarıiletken kontağının elektriksel parametreleri üzerine etkisinin incelenmesi için Au/Cu(II) kopleks/n-si OI yapıları oluşturuldu. Elektriksel ölçümler için öncelikle farklı numunelerle oluşturulan Au/Cu(II) kopleks/n-si yapılarının oda sıcaklığında I-V ölçümleri alındı. Ölçümler sonucu elde edilen ln(I)-V grafiklerinden tüm yapıların doğrultucu özellik gösterdiği gözlendi. ln(I)-V grafiklerinden diyotların hesaplanan idealite faktörleri çizelge 4.1.'de verilmiştir. Sağlam ve ark. 2004, ara tabakasız Au/n-Si diyotları için idealite faktörlerini 1.05 ile 1.17 aralığında hesaplamışlardır. Cu(II) kompleks ara tabakalı diyotların idealite faktörlerinin bu değerlerden belirgin bir şekilde daha büyük oldukları gözlendi. Bu, diyotların ideal olmayan diyot davranışı gösterdiklerin işaretidir. İdealite faktörlerinin büyük değerleri arayüzeydeki kusurlar, organik molekülün kimyasal yapısına ve diyotun fabrikasyonu esnasında oluşan kirliliklere atfedilmiştir (Güllü ve Türüt 2008). Tung (1992), göre idealite faktörünün yüksek değerleri homojen olmayan yanal bir engelin neden olduğu düşük schottky engel yüksekliklerinin geniş dağılımının varlığına atfedilebilir. Bunun yanı sıra bazı yazarlar idealite faktörünün büyük çıkmasına imaj-kuvvet etkisi, üretme ve yeniden birleşme olayları ve tünelleme mekanizmalarının etkili olabileceğini ifade etmişlerdir (Rhodeick ve Williams 1988, Sze 1981, Monch 1999, Schmitsdorf ve ark. 1997). Daha önce yapılan çalışmalarda da benzer sonuçlar elde edilmiştir; Yakuphanoğlu (2007), FSS/n-Si yapısı için I-V karakteristiğinden idealite faktörünü 6.30 olarak rapor etmiştir. Arayüzey tabakası olarak quercetin organik molekülünün ince filmi kullanılan bir çalışmada Güllü ve Türüt (2008), quercetin/p-InP diyotu için idealite faktörünü 3.2 olarak bulmuşlar ve idealite faktörünün büyük olmasını arayüzeydeki ikincil mekanizmalara atfetmişlerdir. (Akkılıç ve ark. (2008), binükleer Cu(II) kompleksi kullanılarak oluşturulan Au/Cu(II) complex/n-Si diyotu için n=2.96 olarak hesaplanmış ve idealite faktörünün büyük çıkmasını yarıiletken üzerindeki doğal oksit tabakaya ve organik ara tabakaya bağlamışlardır. Aydoğan ve ark. (2010), organik ara tabaka kullanılarak oluşturulan Au/Carmine/n-Si aygıtının idealite faktörü 2.89 olarak hesaplanmışlar ve idealite

faktörünün büyük olmasını doğal oksit arayüzey tabakasının varlığına ve engel inhomojenliğine atfetmişlerdir. İdealite faktörlerinin 1'den büyük çıkması yarıiletken ile organik tabaka arasında oluşan doğal oksit tabaksına, arayüzey tabakasının varlığına, arayüzey durumlarına ve seri dirence atfedilebilir.

Schottky diyotların elektronik özellikleri yarıiletkenin çoğunluk taşıyıcı band kenarı ile metal/yarıiletlen arayüzündeki fermi seviyesi arasındaki fark olarak tanımlanan engel yüksekliği (ϕ_b) parametreleri ile belirlenebilir. Yapılan hesaplamalar sonucu diyotların elde edilen engel ϕ_b değerleri çizelge 4.1.'de verilmiştir. Sağlam ve ark. (2004), Au/n-si ara tabaksız schottky diyotunun oda sıcaklığındaki engel yüksekliğini 0.789-0.819 eV olarak hesaplamışlardır. Literatürdeki çalışmalar, inorganik yarıiletken üzerine organik ince tabaka kullanıldığında engel yüksekliği değeri ya yükselir ya da düşer (Aydın ve Yakuphanoğlu 2007, Gupta ve ark. 2012, Akkılıç ve Yakuphanoğlu 2008). Tüm yapılar için elde edilen engel yükseklikleri ara tabakasız Au/n-Si schottky diyotun engel yüksekliğinden küçüktür. Engel yüksekliklerinin farklı çıkması organik ara tabakanın varlığına, ara tabakanın kalınlığına ve organik numunelerin kimyasal yapılarının farklılığına bağlanabilir. Bu sonuçlar, inorganik yarıiletken üzerine oluşturulan organik ince ara tabakanın metal ile Si arasındaki etkileşimi azaltarak diyotun arayüzey özelliklerini pasifize edebildiğini gösterir. Ayrıca, organik ara tabakanın yarıiletken yüzeyinin modifikasyonunu sağlayarak metal-yarıiletken aygıtının elektronik özelliklerinin değişmesine neden olduğu da söylenebilir.

Genellikle, ileri beslemde yarı logaritmik ölçekte I-V karakteristikleri düşük gerilim değerlerinde lineerdir (Farag ve ark. 2011). Ancak seri direnç etkisi nedeniyle ideal durumdan sapmaktadır. Şekil 4.19.-4.23.'teki ln(I)-V eğrilerine bakıldığında yüksek gerilimlerde lineerlikten sapmaktadır. Yüksek gerilimlerde lineerlikten sapma açık bir şekilde arayüz durumlarına ve seri dirençe bağımlılığı göstermiştir. Seri direnç durumunda diyot parametrelerini belirlemek için çeşitli metodlar geliştirilmiştir. Engel yüksekliği, idealite faktörü ve seri direnç gibi diyot parametrelerini hesaplamak için Cheung ve Cheung (1986), tarafından geliştirilen Cheung metodunu kullanıldı. Cheung fonksiyonları elde edilen *dV/d(lnI)-I* ve *H(I)-I* grafiklerinden tüm diyotlara ait seri direnç, idealite faktörü ve engel yükseklikleri hesaplanmıştır ve çizelge 4.2.'de verilmiştir. *dV/d(lnI)-I* ve *H(I)-I* grafiklerinden hesaplanan seri direnç değerlerinin

belirgin bir şekilde büyük olduğu ve birbirleriyle uyumlu olduğu gözlendi. Cheung metodu ile bulunan idealite faktörleri değerleri ln(I)-V grafiklerinden elde edilen değerlerden büyük çıkmıştır. Bunun nedeni iki hesaplama metodu arasındaki farktır. Çünkü ln(I)-V grafiklerinden idealite faktörü bulunurken düşük gerilimlerde ve grafiğin lineer olduğu bölge kullanırken, Cheung metodunda nispeten büyük gerilimlerde ve grafiğin lineerlikten saptığı seri direnç bölgesi kullanılmaktadır. Dolayısıyla bu farkın seri direnç nedeniyle oluştuğunu söyleyebiliriz. Cheung metodundan bulunan engel yüksekliği değerleri ln(I)-V grafiklerinden hesaplanan değerlerle uyum içindedir.

Schottky diyotların deplasyon tabakasının kapasitif davranışı dolayısıyla diyot karakteristiklerini I-V ölçümleri ile yorumlamak yeterli değildir. Schottky diyot karakterizasonunda en çok kullanılan tekniklerden biri olan Kapasite-gerilim ölçümleridir. Bunu için Au/Cu(I) kompleks/n-Si yapılarının kapasite-gerilim (C-V) de alınmıştır. Kapasitenin ters beslem gerilimine bağlı olarak ölçülmesi durumunda, doğrultucu kontağa ait difüzyon potansiyeli, engel yüksekliği ve yarıiletkendeki taşıyıcı konsantrasyonu hesaplanabilir. Tüm numunelerin C-V ölçümleri oda sıcaklığında HP -3V ile +3V gerilim aralığında ve 100 kHz, 200 kHz, 500 kHz, 1 MHz, 2 MHz ve 5 MHz frekanslarında ayrı ayrı alınmıştır. Tüm diyotlar için farklı frekanslarda C-V grafikleri şekil 4.29.-4.33'te verilmiştir. Grafiklerden frekans artarken kapasite değerlerinin düştüğü gözlenmiştir. Bunun nedeni düşük frekanslarda arayüzey hallerinin A.C. sinyalini takip ettiğinden kapasiteye katkısı vardır dolayısıyla kapasite büyük değerlerde çıkmaktadır, yüksek frekanslarda ise arayüzey hallerinin A.C. sinyalini takip edemediklerinden etkisi azalmakta ve kapasite arınma bölgesi kapasitesine yakın değerlere düşmektedir (Chattopadhyay ve RayChaudhuri 1993). Kapasite değerleri ileri belsemde bir pik verinceye kadar artan gerilim ile birlikte artar. İleri belsemde diyot ileten durumda olduğu için deplasyon bölgesinin kapasitesini ölçmek karmaşık ve zordur. Ancak, diyot kapasitesi ters beslem geriliminin fonksiyonu olarak kolayca bulunabilir. Tüm diyotların 500 kHz frekansında C^{-2}-V grafikleri şekil 4.34.-4.38'de verilmiş olup, grafiğin sağ üstteki iç grafiğinde 500 kHz'deki C-V grafikleri ve grafiğin üzerinde elde edilen parametreler gösterilmiştir. C-V ölçümlerinden elde edilen engel yüksekliği değerleri $\phi_b^{(C-V)}$ ve I-V ölçümlerinden elde edilen engel yüksekliği $\phi_b^{(I-V)}$ değerleri karşılaştırılmalı olarak çizelge 4.3.'te verilmiştir. C-V ölçümlerinden elde edilen engel yükseklikleri daha yüksek çıkmıştır. C-V ve I-V ölçümlerinden elde edilen

engel yüksekliklerindeki bu farklılık organik ara tabakadan dolayı oluşan artık kapasite, metal-yarıiletken (MS) ara yüzündeki homojensizlik ve kusurlardan dolayı olabilir (Werner ve Gutter 1991). C-V ve I-V ölçüm tekniklerinin farklı doğası nedeniyle engel yükseklikleri her zaman aynı çıkmamaktadır (Güllü 2010). Arayüzeyden geçen doğru akım engel yüksekliğine üstel olarak bağlıdır ve arayüzeydeki engel dağılımına karşı hassastır. Fakat kapasite, uzay yükü genişliğinden daha küçük ölçeklerde potansiyel dalgalanmalarına karşı hassas değildir ve C-V metodunda ölçülen engel yüksekliği engel yüksekliği dağılımının ortalamasıdır (Yakuphanoğlu ve ark. 2008). Daha önce Sağlam ve ark. (2004), yaptıkları çalışmada 24 noktadan alınan Au/n-si ara tabakasız Schottky diyotları için C-V metodundan elde edilen engel yüksekliğini 0.801-0.851 eV aralığında, taşıyıcı konsantrasyonunu da N_d=1.04x10^{15} olarak hesaplamışlardır. Daha önce yapılan çalışmalar ve elde edilen sonuçlar, aygıt fabrikasyonunda kullanılan organik filmin iletkenliği, ince filmin hazırlama süreci ve filmin kalınlığının metal-yarıiletken aygıtların elektriksel parametrelerini ve performanslarını önemli bir şekilde etkilediğini göstermektedir.

Ayrıca C1, C2, C3, C4 ve C5 numuneleri ile oluşturulan Au/Cu(II) kompleks/n-Si diyotlarının fotoelektriksel karakterizasyonunun gerçekleştirilebilmesi için yapıların I-V ölçümleri oda sıcaklığında, AM1.5 global filtreye sahip güneş simülatörü altında 100 mW/cm^2 şiddetindeki ışık kullanılarak gerçekleştirildi. Şekil 4.39.-4.43.'teki grafiklerden görüldüğü gibi aydınlatma altındaki akımlar karanlıktaki akımlara göre daha yüksektir. Aydınlatmanın genel olarak diyotların ileri beslem akımlarını önemli ölçüde etkilemediği gözlenirken, ters beslem akımlarını oldukça etkilediği gözlemlenmiştir. Bu davranış tipik bir foto diyot davranışıdır (Yakuphanoglu 2007). Burada yük taşıma mekanizması şöyle açıklanabilir; Cu(II) kompleks ışığı soğurduğu zaman diyotun arayüzey kenarında yük ayrılması meydana gelir. Bunun sonucunda ters beslem akımı verimliliği önemli şekilde artırır. Ters belsemdeki artış, aydınlatma yoluyla eklemde taşıyıcı yüklerin üretilmesiyle oluşur. Bu etki elektron-hole çifti üretimi olarak bilinir (Yakuphanoglu 2007). Farklı numunelerle oluşturulan Au/Cu(II) kompleks/n-Si yapılarının tümü ışığa duyarlı olmakla birlikte, duyarlılık değerleri farklı olmaktadır. Tüm diyotları ışığa karşı duyarlılıklarının karşılaştırılması için -1 V'da 100 mW/cm^2 ışık altındaki ve karanlıktaki akım değerleri oranlanarak duyarlılıkları hesaplanmış ve çizelge 4.4.'te verilmiştir. Buna göre ışığa karşı en yüksek duyarlılık

Au/C5/n-Si diyodu için 616.8 kat, en düşük duyarlılık ise Au/C1/n-Si diyodu için 16.9 kat olarak gözlemlenmiştir. Ayrıca tüm diyotlar için kısa devre akımı (I_{sc}) ve açık devre gerilimi (V_{oc}) değerleri belirlenmiş ve çizelge 4.4.'te verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre en iyi fotovoltaik özelliklere sahip olan diyodun 616.8 kat duyarlılık, I_{sc}=30μA ve V_{oc}= 395 mV değerleri ile Au/C5/n-Si diyotu olduğu belirlendi. Dolayısıyla, Cu(II) komplekslerinin ince filmlerinin ara tabaka olarak kullanıldığı Au/C1/n-Si, Au/C2/n-Si, Au/C3/n-Si, Au/C4/n-Si, Au/C5/n-Si yapıları foto diyot olarak değerlendirilebilir ve Cu(II) kompleksleri organik tabanlı fotovoltaik uygulamalar için alternatif adaylar olabilirler.

Sonuç olarak, C1, C2, C3, C4 ve C5 olarak adlandırılan Cu(II) komplekslerinin ince filmleri spin kaplama yöntemi ile cam ve n-Si üzerine kaplandı. Cam altlık üzerine kaplanan ince filmlerin optik geçirgenlik spektrumlarından filmlerin görünür bölgede nispeten yüksek geçirgenliklere sahip oldukları görüldü. Cam üzerine oluşturulan ince filmlerin soğurma spektrumlarından yararlanarak yasak enerji aralıkları hesaplandı. Buna göre C1 numunesinin yasak enerji aralığı büyük dalga boyları için $E_g^1 = 2.16$ eV, küçük dalga boyları için $E_g^2 = 2.90$ eV, C2 numunesi için $E_g^1 = 2.27$ eV, $E_g^2 = 2.79$ eV, C3 numunesi için $E_g^1 = 2.51$ eV, $E_g^2 = 2.98$ eV, C4 numunesi için $E_g^1 = 2.25$ eV, $E_g^2 = 2.77$ eV ve C5 numunesi için $E_g^1 = 2.45$ eV, $E_g^2 = 2.75$ eV olarak bulundu. n-Si üzerine spin kaplama yöntemi ile büyütülen Cu(II) kompleks ince filmlerinin kalınlıkları, kırılma indisleri ve sönüm katsayılarının belirlenmesi için spektroskopik elipsometre cihazı kullanılmıştır. C3 numunesinin MSE değeri kabul edilebilir aralıkta olmadığından elipsometri ölçümleri değerlendirilemedi. Deneysel ve teorik Ψ değerlerinin analizi sonucunda filmlerin kalınlıkları (d), C1, C2, C4 ve C5 numuneleri için sırasıyla d_1=45.8 nm, d_2=33.75 nm, d_4=52.8 nm ve d_5=44.84 nm olarak belirlenmiştir. Ayrıca filmlerin n ve k gibi optiksel sabitleri ölçülen elipsometrik spektrumun Cauchy modeli ile analizi sonucu elde edilmiştir. Filmlerin kırılma indisleri uzun dalga boylarında belli bir değerde sabit olma eğilimindedir. Bu değerler C1 filmi için ~3-3.1, C2 filmi için ~3.15, C4 filmi için ~3.1-3.15 ve C5 filmi için ~2.7-2.8 olmaktadır. Tüm filmlerin sönüm katsayısı spektrumlarından k değerleri uzun dalga boylarında küçük iken kısa dalga boylarında büyük olduğu gözlendi. Materyalin sönüm katsayısı, soğurma karakteristiği ile bağlantılı olduğundan uzun dalga boylarında film

yüksek geçirgenlik, düşük soğurma ve küçük k değerlerine sahip olur. Bu çalışmada ayrıca Au/n-Si metal-yarıiletken kontağının elektriksel parametreleri üzerine etkisinin incelenmesi için Cu(II) komplekslerinin ince filmleri metal-yarıiletken arayüzeyinde oluşturularak Au/Cu(II) kopleks/n-si yapıları oluşturuldu. Oluşturulan yapıların I-V ölçümleri alınarak tüm yapıların doğrultucu özellik gösterdikleri görüldü. I-V ölçümlerinden organik arayüzey tabakalı diyotların engel yüksekliği, idealite faktörü ve sızıntı akımı gibi elektriksel parametreleri elde edildi. Organik arayüzey tabakalı diyotların elektriksel parametreleri literatürdeki arayüzey tabakasız MS diyotlarla karşılaştırıldı. Elde edilen sonuçlardan organik arayüzey tabakasının Au/n-Si MS kontağının elektriksel özelliklerini değiştirdiği gözlendi. I-V ölçümlerinden hesaplanan diyot parametreleri Cheung metodu ile yeniden hesaplandı. Tüm yapıların oda sıcaklığında ve farklı frekanslarda C-V ölçümleri alındı. C-V ölçümlerinden $\phi_b^{(C-V)}$, N_d ve V_d parametreleri hesaplandı. C-V ölçümlerinden elde edilen $\phi_b^{(C-V)}$ değerleri I-V ölçümlerinden elde edilen $\phi_b^{(I-V)}$ ile karşılaştırıldı. Bu çalışmada ayrıca C1, C2, C3, C4 ve C5 numuneleri ile oluşturulan Au/Cu(II) kompleks/n-Si diyotlarının fotoelektriksel karakterizasyonunun gerçekleştirilebilmesi için yapıların I-V ölçümleri oda sıcaklığında, AM1.5 global filtreye sahip güneş simülatörü altında 100 mW/cm^2 şiddetindeki ışık kullanılarak gerçekleştirildi. Farklı numunelerle oluşturulan Au/Cu(II) kompleks/n-Si yapılarının tümü ışığa duyarlı olmakla birlikte, duyarlılık değerleri farklı olmaktadır. Aydınlatma altındaki ters beslem akımlarının karanlıktaki akımlara göre daha yüksek olduğu gözlendi. C1, C2, C3, C4 ve C5 numuneleri ile oluşturulan Au/Cu(II) kompleks/n-Si diyotları için ışığa karşı duyarlılıklar sırasıyla 16.9, 143.2, 27.9, 225.8 ve 616.8 olarak hesaplandı. C1, C2, C3, C4 ve C5 numuneleri ile oluşturulan tüm diyotlar için kısa devre akımları (I_{sc}) sırasıyla 6.60 µA, 7.99 µA, 12.80 µA, 2.88 µA ve 30 µA olarak, açık devre gerilimi (V_{oc}) değerleri ise 153 mV, 153 mV, 153 mV, 153 mV ve395 mV olarak belirlenmiştir.

6. KAYNAKLAR

Akkılıç, K. 2002. Si tabanlı sn metali ile oluşturulan ince arayüzey doğal oksit tabakalı ve tabakasız schottky diyotların idealite faktörleri ile engel yükseklikleri arasındaki lineer ilişkinin araştırılması. Doktora Tezi, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır, 5.

Akkılıç, K., Kılıçoğlu, T., Türüt, A. 2003. Linear correlation between barrier heights and ideality factors of Sn/n-Si schottky diodes with and without the interfacial native oxide layer. Physica B, 337: 388-393.

Akkılıç, K., Ocak, Y.S., Kılıçoğlu, T. 2008. Effect of the binuclear Cu(II) complexinterface layer on the calculation of electronic properties of Au/Cu(II) complex/n-Si organic–inorganic hybrid heterojunction. Synthetic Metals 158: 969–972.

Akkılıç, K., Aydın M.E., Uzun, İ., Kılıçoğlu, T. 2006. The calculation of electronic parameters of an Ag/chitin/n-Si Schottky barrier diode. Synthetic Metals, 156: 958-962.

Akkılıç, K., Yakuphanoğlu, F. 2008. Electrical and photovoltaic properties of a n-Si/chitosan/Ag photodiode. Microelectronic Engineering, 85: 1826-1830.

Ashery, A., Farag, A.A.M., Salem, M.A. 2008. Fabrication and characterization of in situ polymerized n-polyaniline films grown on p-Si heterojunctions. Microelectronic Engineering, 85: 2309-2315.

Asubay, S. 2008. Metal/*p*-ınp/metal schottky kontakların akım kapasite- gerilim karakteristiklerinin metal iş fonksiyonuna bağımlılığının incelenmesi. Doktora Tezi, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır, 7.

Aydın, M.E., Kılıçoğlu, T., Akkılıç, K . 2006. The calculation of electronic parameters of an Au/β-carotene/n-Si Schottky barrier diode. Physica B 381: 113–117.

Aydın, M.E., Yakuphanoğlu, F., Öztürk, G. 2010. Modification of electrical properties of the Au/1,1’ dimethyl ferrocenecarboxylate/n-Si Schottky diode. Synthetic Metals, 160: 2186-2190.

Aydoğan, Ş., Sağlam, M., Türüt, A., Onganer Y. 2009. Series resistance determination of Au/Polypyrrole/p-Si/Al structure by current–voltage measurements at low temperatures. Material Science and Engineering C, 29: 1486-1490.

Aydoğan, Ş., İncekara, Ü., Türüt, M. 2010. Determination of contact parameters

ofAu/Carmine/n-Si Schottky device. Thin Solid Films 518: 7156–7160.

Aydoğdu, Y., Yakuphanoğlu, F., Aydoğdu, A., Taş, E., Çukurovalı, A. 2002. Electrical and optical properties of newly synthesized glyoxime complexes. Solid State Sciences, 4:879-883.

Bardeen, J. and Brattain, W.H., 1948. Physical principles ınvolved in transistor action. Physical Review Letters, 74: 231.

Benramdane, N., Murad, W.A., Misho, R.H., Ziane, M. and Kebbab, Z., 1997, A chemical method for the preparation of thin films of CdO and ZnO, Materials Chemistry and Physics, 48, 119-123.

Bethe, H.A., 1942. Massachusetts Institute of Technology Radiation Laboratory. Report 43.

Braun, K.F., 1874. On the current conduction in metal sulphides. Physical Chemistry. 153, 556.

Brütting, W. 2005 Physics of Organic Semiconductors, printing Strauss GmbH, Mörlenbach, Germany.

Card, H.C.; Rhoderick, E.H. 1971. Studies of tunnel mos diodes. Interface effects in silicon schottky diodes. J. Phys. D: Appl. Phys., 4: 1589–1601.

Chattopadhyay, P., Kumar,V. 1988. Experimental investigation of barrier height versus metal work function of metal – SiO2– p Si (MIS) Schottky barrier diode in presence of inversion. Solid–State Electronics, 3: 143.

Chattopadhyay, P., Kumar,V. 1988. Experimental investigation of barrier height versus metal work function of metal – SiO2– p Si (MIS) Schottky barrier diode in presence of inversion. Solid–State Electronics, 3: 143.

Chattopadhyay, P., RayChaudhuri, B. 1993. Frequency dependence of forwardcapacitance-voltage characteristics of Schottky barrier diodes. Solid-State Electronics. (36-4) : 605-610.

Cheung, S. K. , Cheung N. W. 1986. Extraction of Schottky diode parameters from forward currentvoltage characteristics. Applied Physics Letters, 49 (2): 85.

Crowel, C.R., Roberts, G.I., 1969. Surface State and interface Effect on the Capacitance -Voltage Relationship in Schottky Barriers. J. Appl. Phys., 40: 3726-3730.

Cowley, A.M. and Sze, S.M., 1965. Surface States and Barrier Height of Metal-

Semiconductor Systems J.Appl.Phys. 36, 3212.

Çağlar, Y. 2001. CdZnSSe yarıiletken filmlerinin bazı elektriksel ve optiksel özellikleri. Doktora Tezi. Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 53-54.

Doğan, H. 2006. Isıl olarak tavlanmış Ni/*n*-GaAs/In schottky diyotların karakteristiklerinin engel inhomojenlik modeline göre belirlenmesi. Doktora tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, 17-18.

Ebeoğlu M.A., Kılıçoğlu, T., Aydın, M.E. 2007. Low- and high-frequency C–V characteristics of the contacts formed by adding a solution of the nonpolymeric organic compound on p-type Si substrate. Physica B, 365: 93-97.

Farag, A.A.M., El-Shazly, E.A.A., Abdel Rafea, M., Ibrahim, A. 2009. Optical, electrical and photovoltaic characteristics of organic semiconductor based on oxazine/n-Si heterojunction. Solar Energy Materials & Solar Cells, 93: 1853–1859.

Fujiwara, H., 2007. Spectroscopic Ellipsometry, principles and applications. John Wiley&sons, England.

Gupta, R.K., Al-Ghamdi, A.A., Al-Hartomi, O., Hasar, H., El-Tantawye, F., Yakuphanoglu, F. 2012. Series resistance controlling photosensor of Ag/DNA/p-Si/Al diode. Synthetic Metals, 162 (11–12): 981–987.

Güllü, Ö. 2008. H_2 ön tavlamalı Au/*n*-GaSs diyotlarda elektriksel karakteristiklerin schottky metal kalınlığı ve sıcaklığa bağlı değişiminin incelenmesi. Doktora tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, 2, 18.

Güllü, Ö., Türüt, A. 2008. Photovoltaic and electronic properties of quercetin/p-InP solar cells. Solar Energy Materials & Solar Cells, 92: 1205-1210.

Güllü, Ö., Asubay, S., Aydoğan, Ş., Türüt, A. 2010. Electrical characterization of the Al/new fuchsin/n-Si organic-modified device. Physica E, 42: 1411-1416.

Güzel, T. 2006. Metal–yarıiletken kontaklarda schottky engelinin sığa özellikleri. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 5.

Horvath, Zs. J. 1988. Evaluation of the interface state energy distribution from. Schottky I–V Characteristics. J. Appl. Phys., 63: 976–978.

Ilıcan, S., Çağlar, Y., Çağlar, M., Yakuphanoğlu, F. 2009. The effects of substrate temperature on refractive index dispersion and optical constant of $CdZn(S_{0.8}Se_{0.2})$ alloy thin films. Journal of Alloys and Compounds, 480:234-237.

İlhan, S. 2008. Preparation and characterization of binuclear Cu^{II} complexes derived from diamines and dialdehydes. Journal of Coordination Chemistry, 2884-2895.

Karak, S., Ray, S.K., Dhar, A. 2010. Improved photovoltaic properties of pentacene/N,N0-Dioctyl-3,4,9,10-perylenedicarboximide-based organic heterojunctions with thermal annealing. Solar Energy Materials & Solar Cells, 94: 836-841.

Kartal, M. 2012. Koordinasyon kimyası. Erisim: [http://www.deu.edu.tr/userweb/Mehmet.kartal/dosyalar/koordinsyon_kimyası.pdf.]. Erişim Tarihi:26.12.2012

Ketenci, E. 2010. CdO:F filmlerinin üretimi ve karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 20-21.

Kılıçoğlu, T. ve Ocak, Y.S. 2010. Electrical and photovoltaic properties of an organic–inorganic heterojunction based on a BODIPY dye. Microelectronic Engineering, 88: 150–154.

Lee, Y.S., Park, J.H., Choi, J.S. 2002. Electrical characteristics of pentacene-based Schottky diodes. Optical Materials, 21:433-437.

Mönch, W. 1987. Role of virtual gap states and defects in metal-semiconductor contacts**,** The American Physical Society 58, 12, 1260.

Neamen, D. A. 2003. Semıconductor Physıcs And Devıces, Basıc Prıncıples. McGraw Hill, N.York, 330-337.

Norde, H. 1979. A modified forward I–V plot for. Schottky diodes with high series resistance. Journal of Applied Physics, 50, 5052–5053.

Ocak, Y.S. 2010. Organik-inorganik hibrit yapıların elektriksel ve fotoelektriksel karakterizasyonu. Doktora Tezi, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır, 27.

Özdemir, A.F. 2002. Metal/n-tipi GaAs schottky diyotlarının havada oksitlenme ve yaşlanmasının akım-gerilim (I-V) ve kapasite, kondüktans-gerilim, frekans (C,G-V,f) karakteristiklerine etkisi. Doktora tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, 9.

Özkar, S., 2005. Anorganik Kimya, Gazi Kitabevi, Gözden geçirilmiş 5. Baskı, sayfa: 247-270, Ankara.

Pakma, O. Metal/TiO_2/c-Si/Metal yapılarında yüzey şartlarının elektriksel belirtkenler üzerindeki etkisi. Doktora tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 8.

Pankove, J.I. 1971. Optical Process in Semiconductors. Princeton Press, New Jersey, USA.

Rhoderıck, E. H., Williams, R. H., 1988. Metal-Semiconductor Contacts. Clarandon Press, Oxford University Press. USA.

Sağlam, M., Cimilli, F.E., Türüt, A. 2004. Experimental determination of the laterally homogeneous barrier height of Au/n-Si schottky barrier diodes. Physica B, 348: 397-403.

Sarı, H. 2008. Yarıiletkenler ve optik özellikler, Yüksek lisans ders notları. Ankara Üniversitesi Fizik Mühendisliği Bölümü, Ankara.

Schottky, W. 1938. The Development of Silicon Crystal Rectifiers for Microwave Radar Receivers. Z. Phys. 113: 367-414.

Sharma, B.L., 1984. Metal Semicontuctor Shottky Barrier Junctions and Their Applications. Plenum Press, sayfa:176. New York and London.

Smith, W.T. 1990. Principles of Materials Science and Engineering, McGraw-Hill Inc., USA

Szatkowski, J., Sieranski, K. 1992. Simple interface layer model for the nonideal characteristics of the Schottky diode. Solid–State Electronics, 35: 1013–1015.

Sze, S.M. 1981.“ Metal-Semicontuctor Contacts, Physics of Semicontuctors Devices, 2nd ed.”, Wiley, New York, 225.

Sze, S.M., and Ng, K.N. 2007 . Phsics of semiconductor Devices, third edition,John Wiley & Sons Inc., New Jersey, 790.

Sze, S.M., Crowell, C.R., Khang, D. 1964. Photoelectric Determination of Image Force Dielectric Constant for Hot Electrons in Schottky Barriers. J. Appl. Phys., 35: 2534–2536.

Soylu, M., Yakuphanoğlu, F. 2010. Analysis of barrier height inhomogeneity in Au/n-GaAs Schottky barrier diodes by Tung model. Journal of Alloys and Compounds 506 : 418 – 422.

Takanashi, Y., Oyama, N., Momiyama, K., Kimura, Y., Niwano, M., Hirose, F. 2012. Alpha-sexthiophene/n-Si heterojunction diodes and solar cells investigated by I–V and C–V measurements. Synthetic Metals. 161:2792– 2797.

Temel, H., Paşa, S., Ocak, Y.S., Yılmaz, İ., Demir, S., Özdemir, İ. 2011. Synthesis, characterization, electrochemical behaviors and applications in the Suzuki–Miyaura cross-coupling reactions of $N_2S_2O_2$ thio Schiff base ligand and its Cu(II), Co(III), Ni(II), Pd(II) complexes and their usage in the fabrication of organic–inorganic hybrid devices. Synthetic Metals, 161:2765-2775.

Temirci, C., Gülcan, M., Gökşen, K., Sönmez, M. 2010. Metal/semiconductor contact properties of Al/Co(II) compleks compounds. Mikroelektronic Engineering, 88:41-45.

Temirci, C., Gülcan, M., Gökşen, K., Sönmez, M. 2011. Ohmic and rectifier properties of Al/Ligand(N-APTH) and Al/Cu(II) Complex contacts. Mikroelektronic Engineering, 87:2282-2287.

Tung, T. R., "Electron transport at metal-semiconductor interfaces: General theory", Phys. Rev. B**,** 45 (23):13509-13523 (1992).

Tung, T. Raymond,2001, Recent advances in Schottky barrier concept, Materials Science and Engineering 35, 1-138.

Turner, M.J., Rhoderick, E.H. 1967. Metal-Silicon Schottky Barriers. Solid – State Electron. 11: 291-300.

Torrey, H.C., Whitmer C.A. 1948. Crystal Rectifiers, Mc Graw Hill Inc., New York.

Werner, J.H., Gutter, H.H. 1991. Barrier inhomogeneities at Schottky contacts, J. Appl. Phys., 69: 1522–1533.

Wilmsen, C. W., 1985. Phys. and Chem. Of III-V Comp. Semiconductor Interfaces. Plenium Press, New York, p 77.

Yakuphanoğlu, F., Kandaz, M., Senkal, B.F. 2008. Current–voltage and capacitance–voltage characteristics of Al/p-type silicon/organic semiconductor based on phthalocyanine rectifier contact. Thin Solid Films. 516: 8793–8796.

Ziel, A.V. 1968. Solid State Physical Electronics, Prentice-Hall, Inc. New-Jersey, P.97-245.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı	:Cihat ÖZAYDIN
Doğum Yeri	:DİYARBAKIR
Doğum Tarihi	:10.09.1980
Medeni Hali	:Evli
Yabancı Dili	:İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise	:Diyarbakır Yunus Emre Lisesi	1997
Lisans	:Dicle Üni. Z. Gökalp Eğitim Fak. Fizik Öğretmenliği	2003
Yüksek Lisans	:Harran Üni. Fen Bilimleri Enstitüsü	2007

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl:

Öğretmen	Çağlayan Lisesi/Erzincan	2003–2005
Öğretmen	Gazi Lisesi/Şanlıurfa	2005–2007
Öğretmen	85. Yıl M. E. Anadolu Lisesi/Diyarbakır	2007–2010
Arş. Görevlisi	Batman Üniversitesi/Batman	2010-