

HİDROJENLENDİRİLMİŞ NANOKRİSTAL SİLİSYUM (nc-Si:H) TEK KATMAN ÖRNEKLERİN ÜRETİMİ İLE ELEKTRONİK VE OPTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

FABRICATION OF HYDROGENATED NANOCRYSTALLINE SILICON SINGLE LAYER THIN FILMS AND INVESTIGATION OF THEIR ELECTRONIC AND OPTICAL PROPERTIES

TİMUÇİN EREN

Yrd. Doç. Dr. AKIN BACIOĞLU

Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim – Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı İçin Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ

olarak hazırlanmıştır

2013

TİMUÇİN EREN'in hazırladığı “**HİDROJENLENDİRİLMİŞ NANOKRİSTAL SİLİSYUM (nc-Si:H) TEK KATMAN ÖRNEKLERİN ÜRETİMİ İLE ELEKTRONİK VE OPTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**” adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **FİZİK MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**'ında **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Başkan

(Prof. Dr. Aynur Eray)

Danışman

(Yrd. Doç. Dr. Akın Bacıoğlu)

Üye

(Doç. Dr. Engin Özdaş)

Üye

(Doç. Dr. Hüseyin Sarı)

Üye

(Öğr. Gör. Dr. İlker Ay)

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

Prof.Dr. Fatma SEVİN DÜZ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK

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

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

09/07/2013

Timuçin Eren

ÖZ

HİDROJENLENDİRİLMİŞ NANOKRİSTAL SİLİSYUM (nc-Si:H) TEK KATMAN ÖRNEKLERİN ÜRETİMİ İLE ELEKTRONİK VE OPTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

TİMUÇİN EREN

Yüksek Lisans, Fizik Mühendisliği Bölümü

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Akın Bacıoğlu

Temmuz 2013, 68 sayfa

Hidrojenlendirilmiş nanokristal silisyum (nc-Si:H) ve mikrokristal silisyum ($\mu\text{c-Si:H}$) ince film örnekler, PECVD sisteminde, yüksek oranda hidrojen (H_2) ile seyreltilmiş silan (SiH_4) gazının 13,56 MHz RF plazması kullanılarak, cam ve kristal silisyum alttabanlar üzerine büyütülmüştür. İnce filmlerin üretilmesinde 200 ve 1900 mTorr kazan basınçlarında; 300 ve 150 °C alttaban sıcaklıklarında iki seri örnek hazırlanmıştır. Örnek hazırlama koşulları, çoğunlukla RF gücü ve H_2 seyreltme oranları ayarlanarak yapılmıştır. H_2 seyreltmesi % 85 – 99 aralığında yapılmış, RF gücü ise 10 – 30 W aralığında uygulanmıştır. Seyreltme oranının ayarlanması için, H_2 gazının akış hızı 100 sccm'de sabit tutulurken, SiH_4 gazı akış hızı 1 – 17 sccm aralığında değiştirilmiştir.

Örneklerin karakterizasyonunda Raman saçılması, optik geçirgenlik, sıcaklığa bağlı karanlık iletkenlik ve sabit fotoakım yöntemi, (CPM), ölçümleri kullanılmıştır. Raman saçılması deneylerinin sonucunda, amorf faza ilişkin $k_a = 480 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısında gözlenen Raman kayması sinyaline ek olarak, oluşan kristal boyutlarının büyüklüğüne bağlı olarak, nanokristal faza ilişkin $k_m = 510 \text{ cm}^{-1}$ ve mikrokristal faza ait $k_c = 520 \text{ cm}^{-1}$ dalgasayılarında karakteristik pikler gözlenmiştir. Kristal fazlara ilişkin 510 ve 520 cm^{-1} pikleri ile amorf faza ilişkin 480 cm^{-1} bandının şiddetleri

kullanılarak kristalleşme oranları hesaplanmıştır. RF gücü 10 W ve daha küçük güçlerde hazırlanan örneklerde, hiç bir seyreltme oranı için kristalleşmeye rastlanmamıştır. RF gücü 20 W değerinde sabit tutularak, H₂ seyreltmesi d_H = % 85 - 99 aralığında tarandığında, kristalleşme X_C = % 37 – 21 aralığında değiştirilebilmiştir. H₂ seyreltme oranı % 99'da sabit tutularak RF gücünün 15 - 30 W aralığında tarandığı örnek setinde ise, kristalleşme % 19 – 58 aralığında değişmiştir.

Örneklerin Tauc optik aralığı, E_g^{Tauc} un 1,77 – 2,02 eV aralığında, Cody optik aralığı, E_g^{Cody} nin ise 1,70 – 1,96 eV aralığında, kristalleşmeye bağlı olarak, değiştiği gözlenmiştir. Karanlık iletkenlik aktivasyon enerjisinin de kristalleşme oranına bağlı olarak ~1.2 eV'tan ~0,9 eV'a azaldığı gözlenmiştir. Kristalleşme oranına bağlı yasak enerji aralığının artışı ve aktivasyon enerjilerinin değişimleri, amorf-mikrokristal fazlar ve nanokristal yapıların kuantum boyut etkisine dayandırılarak tartışılmıştır. 20 W'lık sabit RF gücü kullanılarak farklı seyreltme oranlarında büyütülen ve % 99'luk sabit seyreltme oranı kullanılarak farklı RF güçlerinde büyütülen örnekler için Urbach parametrelerinin değişimi kristalleşme oranına bağlı olarak tartışılmıştır.

Anahtar Kelimeler: nc-Si:H, μ c-Si:H, nanokristal silisyum, mikrokristal silisyum.

ABSTRACT

FABRICATION OF HYDROGENATED NANOCRYSTALLINE SILICON SINGLE LAYER THIN FILMS AND INVESTIGATION OF THEIR ELECTRONIC AND OPTICAL PROPERTIES

TİMUÇİN EREN

Master of Science, Department of Physics Engineering

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Akın Bacıoğlu

July 2013, 68 pages

Hydrogenated nanocrystalline silicon (nc-Si:H) and microcrystalline silicon ($\mu\text{c-Si:H}$) thin film samples have been produced on glass and crystalline silicon wafer substrates by using highly diluted silane gas (SiH_4) with hydrogen (H_2) in a RF-PECVD system operating at 13,56MHz. Two different set of samples have been prepared at vacuum chamber pressures of 200 and 1900 mTorr and at substrate temperatures of 300 and 150°C. Most of the samples were deposited at these conditions by varying RF power within the range of 10 - 30 W and H_2 dilution rate between 85 - 90%. To adjust the H_2 dilution rate, the flow rate of H_2 was kept constant at 100 sccm and SiH_4 flow rate were changed within the range of 1 and 17 sccm.

To characterize the thin film samples, we used the experimental techniques mainly Raman scattering, optical transmission, temperature dependent dark conductivity, constant photocurrent method. As a result of Raman scattering experiments, besides observing the Raman shift band, due to the amorphous phase $k_a = 480\text{cm}^{-1}$, we also observed two more peaks one at $k_m = 510\text{cm}^{-1}$ which is related to nanocrystalline phase and the other at $k_c = 520\text{cm}^{-1}$ which is attributed to microcrystalline. The crystallinity ratios were calculated by using the ratio of the integrated intensity of nanocrystalline and microcrystalline formation observed at the wavenumber of 510 and 520 cm^{-1} to that of amorphous phase observed around 480 cm^{-1} . For none of the dilution rates for the samples prepared at RF

power of 10 W or below, formation of crystallinity has been obtained. The set of samples prepared at constant RF power of 20 W and by changing hydrogen dilution from 85 to 99 %, was observed to have the crystallinity ratios ranging from $X_C = 37$ to 21%. Finally the set of samples prepared at constant hydrogen dilution ratio of 99% and by varying RF power between 15 and 30 W, was calculate to have the crystallinity ratios changing from 19 to 58 %.

The Tauc gap E_g^{Tauc} of the samples were calculated as in the range of 1,77 – 2,02 eV and Cody gap E_g^{Cody} at the range of 1,70 – 1,96 eV, depending on the crystallization ratio. It has been also observed the dark conductivity activation energy changes from ~1.2 to ~0,9 eV by depending on the crystallization ratio. The change in activation energies and the increase of the band gap energies of the samples with respect to the crystallinity ratio has been discussed and concluded considering the quantum size effect of nanocrystalline formation and amorphous-microcrystalline phase separation. Moreover the variation of Urbach parameters of the samples has been discussed by the depending on the crystallization ratio.

Keywords: nc-Si:H, μ c-Si:H, nanocrystalline silicon, microcrystalline silicon.

TEŞEKKÜR

Bu tezin hazırlanması ve tamamlanmasında bana bilgisi, tecrübesi ve güveni ile destek olan ve sabırla sıkıntılara katlanan tez danışmanım Sayın Yrd. Doç. Akın Baciođlu'na,

Tezimin yazımında bana destek olan eski ve yeni Amorf Yarıiletkenler grubu çalışanlarına,

Raman saçılması ölçümlerini yaparak, bizim için değerli vaktini ayıran ve tezin ilerlemesinde bize çok yardımcı olan Dr. Musa Mutlu Can'a,

Deney düzenekleri için parça hazırlanmasında emeği geçen Hacettepe Üniversitesi Fizik Mühendisliği Bölümü Mekanik Atölye ve Elektronik Araştırma Laboratuvarı çalışanlarına,

Tezimin yazımında motivasyonumu arttırarak, ayrıca bilgi paylaşımı ile bana yardımcı olan arkadaşım Arş. Gör. Meltem Babayiđit'e ve tezimin bitiminde önemli rol oynayan Y. Mühendis Levent Öztürk'e,

ve

Varlıkları ile her açıdan bana destek olan, onlara verdiğim sıkıntılara katlanan ve bana olan güvenlerini hiç azaltmadan her sabah benimle birlikte okula hazırlık yapan anne, baba ve kardeşlerime,

Teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ETİK	ii
ÖZ	iii
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR.....	vii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiii
1. GİRİŞ	1
2. TEMEL BİLGİLER.....	4
2.1. Amorf Silisyum	4
2.2. Mikrokristal Silisyum ve Özellikleri.....	5
2.3. Plazma İçindeki Reaksiyonlar	12
2.4. Hidrojenlendirilmiş Amorf Silisyum ve Mikrokristal Silisyumun Büyütülmesi Süreci.....	14
2.4.1 Mikrokristal Silisyum için Büyüme Modelleri	16
2.5. Mikrokristal Silisyumun Avantajları	22
3. DENEYSEL TEKNİKLER	25
3.1. Optik Geçirgenlik	25
3.2. Karanlık Akım Ölçümü.....	26
3.3. Sabit Fotoakım Yöntemi (CPM).....	27
3.4. Raman Saçılması	29
4. ÖRNEK HAZIRLAMA KARAKTERİZASYON VE ÖLÇÜM DÜZENEKLERİ ..	31
4.1. PECVD.....	31
4.2. Optik Geçirgenlik Ölçüm Düzeneği	33

4.3. Karanlık Akım Ölçüm Düzenegi	33
4.4. Sabit Fotoakım Yöntemi	34
4.5. Raman Saçılması	36
5. DENEY VERİLERİ VE TARTIŞMA.....	37
5.1. Örneklerin Fiziksel Özelliklerinin Belirlenmesi	37
5.1.1 Raman Saçılması ile Malzeme Karakterizasyonu	39
5.1.2 Optik Geçirgenlik Verileri	49
5.1.3 Karanlık Akım Ölçümü ve Kristalleşme	51
5.1.4 Sabit Fotoakım Yöntemi Verileri (CPM)	56
6. SONUÇLAR	61
7. KAYNAKLAR.....	64
ÖZGEÇMİŞ	69

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Amorf silisyum durum yoğunluğu, E_i : iletim bandı kenarı, E_d : değerlik bandı kenarı.	5
Şekil 2.2. Mikrokristal silisyum yapının seyreltme oranına göre oluşumu (Gordijn, 2005).	6
Şekil 2.3. Seyreltme oranına göre açık devre geriliminin değişimi (Shah, 2003). ...	8
Şekil 2.4. $\mu\text{-Si:H}$ için Rath tarafından ön görülen durum yoğunluğu fonksiyonu (Rath, 2003).	10
Şekil 2.5. Amorf silisyum için büyüme sürecinin modellenmesi (Matsuda, 2004). 14	
Şekil 2.6. (a) hidrojen seyreltmesi ve RF güç yoğunluğuna göre film yapısının değişimi, (b) farklı alttaş sıcaklığında ve farklı seyreltme ($R=f[\text{H}_2]/f[\text{SiH}_4]$) oranlarında büyütülmüş mikrokristal silisyum ince filmlerin kristalleşme oranının değişimi (Matsuda, 2004).	15
Şekil 2.7. Katman-Katman büyütme tekniği çevrimi ve ardışık evrelerde yapılan uygulamalar (Gordijn, 2005).	17
Şekil 2.8. Amorf yapıdan kristal yapıya geçiş için enerji diyagramı (Kondo ve Matsuda, 2004).	19
Şekil 2.9. Mikrokristal silisyum büyüme modellerinden yüzey difüzyon modeli (Matsuda, 2004).	20
Şekil 2.10. Aşındırma modeli (Matsuda, 2004).	20
Şekil 2.11. Kimyasal tavlama modeli (Matsuda, 2004).	21
Şekil 2.12. Kimyasal tavlama modeli mekanizması (Fujiwara, 2002).	22
Şekil 2.13. Mikrokristal, amorf ve kristal silisyumun soğurma katsayılarının enerjinin değişimine göre karşılaştırılması (Shah, 2003).	22
Şekil 2.14. Amorf silisyum ve mikrokristal silisyumdan oluşturulan Tandem güneş pilinin spektral tepkisi (Shah, 2003).	23
Şekil 3.1. Cam alttaş üzerine üretilmiş bir ince filmin optik geçirgenlik spektrumu (Swanepoel, 1983).	25
Şekil 4.1. 2006 yılında yapılan PECVD sisteminin şeması.	31

Şekil 4.2. Elektrotlar arasında oluşturulan plazma ve elektrotların potansiyeli.	32
Şekil 4.3. Optik geçirgenlik ölçüm düzeneği şeması.....	33
Şekil 4.4. Karanlık akım ölçüm düzeneği şeması.	34
Şekil 4.5. Sabit fotoakım ölçüm düzeneği şeması.	35
Şekil 4.6. Geri yansıtımlı Raman spektroskopisine örnek (Brambilla v.d., 2013). 36	
Şekil 5.1. Aynı basınç, alttaş sıcaklığında, fakat farklı seyreltme ve farklı RF güç uygulamaları ile büyütülmüş örneklerin Raman spektrumlarına uygulanan fonksiyon atama işlemi sonucu ölçümden gelen veriler ile oluşturulan grafiklerin uyumu (yeşil çizgiler, fonksiyon atamalarına, kırmızı çizgiler bu atamaların süper pozisyonuna aittir ve siyah çizgiler Raman saçılmasından gelen sonuçlardır).	41
Şekil 5.2. Farklı seyreltme değerlerinde ve 10 W RF gücü uygulanarak büyütülen örneklerden elde edilen Raman saçılması spektrumlarının değişiminin karşılaştırılması.	43
Şekil 5.3. Farklı seyreltme oranlarında, 20 W RF gücü uygulanarak büyütülmüş örneklerin Raman saçılması spektrumlarının değişiminin karşılaştırılması.	44
Şekil 5.4. Farklı seyreltme oranlarına göre kristalleşme oranının değişimi.	45
Şekil 5.5 Mikrokristal oluşumu gözlenen örneklerde, kristalleşme oranı değişimi ile birlikte Raman saçılması sinyalinin görüldüğü dalga sayısındaki değişim grafiği. 46	
Şekil 5.6. %99 seyreltme oranlarında, farklı RF güç değerlerinde büyütülmüş örneklerin Raman saçılma spektrumlarının değişiminin karşılaştırılması.	47
Şekil 5.7. Örneklerden Raman saçılması ile gözlenen kristalleşme piki dalga sayısının uygulanan RF gücü değerine bağlı değişimi.	47
Şekil 5.8. Uygulanan RF gücü değişimine göre kristalleşme oranının değişimi.	48
Şekil 5.9. 20 W RF güç uygulanarak, farklı seyreltme oranlarında büyütülen örneklerin optik geçirgenliklerindeki değişim.	49
Şekil 5.10. Kristalleşme oranına göre Cody ve Tauc optik bant aralığının değişimi.	50
Şekil 5.11. Aynı seyreltme oranında, farklı RF güç uygulanarak büyütülmüş ince film örneklerin optik geçirgenlik spektrumlarının karşılaştırılması.	51

Şekil 5.12. Farklı güç değerlerinde ve aynı seyreltme oranında büyütülmüş örnek serisinin, kristalleşme oranı değişimine bağlı aktivasyon enerjisinin değişimi.	52
Şekil 5.13. Seyreltme oranı değişimine göre aktivasyon enerjisinin değişimi.	53
Şekil 5.14. RF gücü uygulaması ile örneklerin aktivasyon enerjisi değişimi.	54
Şekil 5.15. Cody optik bant aralığının aktivasyon enerjisi ile karşılaştırılması.	54
Şekil 5.16. Film kalınlığı ile Cody optik bant aralığının enerjisinin değişimi.	55
Şekil 5.17. Aktivasyon enerjisinin kalınlığa bağlı değişimi.	56
Şekil 5.18. 20W RF güç uygulanarak, farklı seyreltme oranlarında büyütülmüş örneklerin CPM ile elde edilmiş soğurma spektrumları.....	57
Şekil 5.19. Aynı seyreltme oranında, farklı RF güç uygulanarak büyütülmüş örneklerin soğurma spektrumu.	58
Şekil 5.20. Urbach parametresinin, %99 seyreltme oranı ile farklı RF gücü değerlerinde büyütülmüş örneklerde, kristalleşme oranına bağlı değişimi.	59
Şekil 5.21. Seyreltme oranına bağlı olarak Urbach parametresinin değişimi.....	60

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 5.1. Tez çalışması için örnek büyütme koşulları.....	36
Çizelge 5.1.1. Kristalleşme görülen örneklerin Raman saçılma sinyallerine uygun fit etme işleminden elde edilen sinyallerin merkez dalga sayıları, bu sinyaller altında kalan alanları ve kristalleşme oranları çizelgesi.....	40
Çizelge 5.1.2 $\mu\text{c-Si:H}$ ince film örneklerin üretilme koşulları ve bu koşullara göre örneklerin kristalleşme oranı, Urbach parametresi değerleri.	57

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

α	Soğurma katsayısı
a-Si	Amorf silisyum
a-Si:H	Hidrojenlendirilmiş amorf silisyum
CPM	Sabit fotoakım yöntemi
μ c-Si:H	Hidrojenlendirilmiş mikrokristal silisyum
nc-Si:H	Hidrojenlendirilmiş nanokristal silisyum
poly-Si:H	Hidrojenlendirilmiş polikristal silisyum
d	film kalınlığı
d_H	Hidrojen ile seyreltme oranı
E_0	Urbach parametresi
E_a	Aktivasyon enerjisi
E_F	Fermi enerjisi
E_i	İletkenlik bandı
E_d	Değerlik bandı
E_g^{Cody}	Cody bant aralığı
E_g^{Tauc}	Tauc bant aralığı
$f[]$	Akış hızı
G	Elektron – deşik üretim hızı
k	dalgasayısı
k_B	Boltzmann sabiti
K-K	Katman katman büyütme
η	Kuantum verimliliği
PECVD	Plazma destekli film büyütme sistemi

RF	Radyo frekansı
X_C	Kristalleşme oranı
R	Yansıma katsayısı
T	Optik geçirgenlik katsayısı
τ_s	Sönüm zamanı

1. GİRİŞ

Güneş pilleri verim ve maliyet açısından 3 nesilde sınıflandırılabilir. 1. nesil güneş pilleri; kristal silisyum tabanlı p-n eklem güneş pilleridir ve tatmin edici seviyede verime sahiptirler, ancak üretim koşulları gereği yüksek maliyete sahiptirler. İlk olarak düşünülen pahalı kristal silisyum dilimlerinin kullanımının azaltılması amaçlanmıştır (Markvart, 1994, Green, 2003) Bu yüzden ince film güneş pilleri olarak bilinen, ikinci nesil güneş pilleri üzerinde araştırmalar hız kazanmıştır.

İkinci nesil güneş pilleri arasında silisyum tabanlı olmayan (CdTe, CIGS v.b.) güneş pilleri olduğu kadar silisyum tabanlı olanları da mevcuttur. Bunlar tek eklemli amorf silisyum (a-Si:H), mikrokristal silisyum ($\mu\text{c-Si:H}$) ve iki eklemli olan, mikromorf olarak anılan a-Si:H / $\mu\text{c-Si:H}$ (tandem güneş pili) güneş pilleri ve çok eklemli güneş pilleridir (Markvart, 1994, Green, 2003).

Amorf silisyum (a-Si:H) sahip olduğu kısa erimli düzen nedeni ile, yasak enerji aralığı (~1,7 eV) ve doğrudan yasak enerji aralığı ile kristal silisyumdan (~1,1 eV) farklıdır. a-Si:H'un sahip olduğu görece büyük yasak enerji aralığı, tek eklemli güneş pillerinde Güneş spektrumunun yüksek enerjili bölgesinin soğurulması için bir avantaj iken, bunun aksine düşük enerjili fotonları soğurması bakımından bir dezavantajdır. Ayrıca a-Si:H'da ışık soğurulması ile birlikte yapı içinde oluşan ara-kararlı kusurlar nedeni ile verimin düşüşü de bir diğer dezavantajdır (Staebler ve Wronski, 1977).

Bu dezavantajlardan kurtulmak adına hidrojenlendirilmiş mikrokristal silisyum ($\mu\text{c-Si:H}$) kullanılmaya çalışılmıştır. Hidrojenlendirilmiş mikrokristal silisyum ($\mu\text{c-Si:H}$) ilk olarak 1968'de Veprek ve Marecek tarafından üretilmiştir (Veprek ve Marecek, 1968). a-Si:H üretiminden farklı olarak, $\mu\text{c-Si:H}$ üretiminde, % 90 - 99 gibi yüksek oranlarda hidrojen (H_2) ile seyreltilmiş silan (SiH_4) gaz karışımının plazması kullanılır (Shah v.d., 2003).

$\mu\text{c-Si:H}$, a-Si:H ile birlikte kullanılarak, mikromorf olarak adlandırılan, iki eklemli (tandem) güneş pilli üretimi yapılmaktadır. $\mu\text{c-Si:H}$, yasak enerji aralığı (~1,1 eV) kristal silisyuma benzerdir. $\mu\text{c-Si:H}$ sahip olduğu dolaylı bant aralığı yapısı, Güneş spektrumunun görünür bölgesinde a-Si:H'a göre daha düşük soğurma katsayısına sahip olması ve a-Si:H'a göre daha düşük yasak enerji aralığına sahip olması nedeni ile iki eklemli güneş pillerinde aktif katman olarak kullanılmazlar. Bunun

anlamı $\mu\text{c-Si:H}$ ince filmlerde yeterli soğurma ve fotoüretim için kalın $\mu\text{c-Si:H}$ katmanlara ihtiyaç duyulur (Shah v.d., 2003). $\mu\text{c-Si:H}$ film büyütme hızı RF (13,56 MHz) plazma destekli sistemlerde oldukça düşüktür, $\sim 2 \text{ \AA/s}$. $\mu\text{c-Si:H}$ film üretimi hızlandırabilmek için çok yüksek frekanslı (Very High Frequency) sistemler kullanılmaktadır. Plazma oluşturma frekansının artması ile 70 MHz'lik plazma frekansında kaliteli $\mu\text{c-Si:H}$ filmler üretilmektedir (Kroll v.d., 1999).

$\mu\text{c-Si:H}$, literatürde aynı zamanda nanokristal silisyum (nc-Si:H) olarak da adlandırılırlar (Kondo ve Matsuda, 2004, Liu 2009) ve bazen de $\mu\text{c-Si:H}$ sahip olduğu büyük mikrokristal sütunları nedeni ile nc-Si:H'dan ayrılarak polikristal silisyum (poly-Si:H) olarak adlandırılır (Bergmann, 1999). nc-Si:H'da nanokristallerin boyutu 10 nm ve daha küçüktür, ayrıca bu kristaller ince film içinde yüzeye dik sütunlar şeklinde değil, birbirlerinden amorf faz ile ayrılmış ve yapı içine rastgele dağılmış kümeler şeklinde yayılırlar (Bergmann, 1999, Vallat-Sauvain v.d., 2000, Shah v.d., 2003). $\mu\text{c-Si:H}$ olarak adlandırılan yapıda ise kristallerin büyüklüğü 20 nm ile 100 μm arasında değişebilir ve $\mu\text{c-Si:H}$ 'da kristal yapılar mikrokristal sütunlar şeklinde ya da ağaç dalları şeklinde büyürler ve bu sütunlar arasında amorf fazı barındırırlar (Bergmann, 1999, Vallat-Sauvain v.d., 2000, Shah v.d., 2003). Ruud Schropp bu sınıflandırmayı, sütun boyutu 20 nm'den küçük olanları ve içinde farklı yönelimli kristal fazlar ile sütun çevresinde amorf fazı barındıran yapıları $\mu\text{c-Si:H}$ ve 20 nm'den büyük tek kristal fazlara sahip yapıları poly-Si:H olarak adlandırarak yapmaktadır (Schropp ve Zeman, 1998). $\mu\text{c-Si:H}$ ve nc-Si:H'un arasındaki kristalleşme yapısı ve boyut farklılığı yasak enerji aralıklarının da birbirlerinden farklı olmasına neden olur, nc-Si:H'un yasak enerji aralığı $\sim 2,1 \text{ eV}$ 'tur (Li v.d., 2010).

Bu tez çalışmasında örnek hazırlamak için plazma destekli kimyasal buhar büyütme (PECVD) yöntemi kullanılmıştır. Bu tezde silan (SiH_4) ve hidrojen gazları kullanılarak farklı seyreltme oranlarında (% 85 - 99) ve farklı RF gücü değerlerinde (10 – 30 W) birkaç seri mikrokristal / amorf silisyum ince film örnekler üretilmiştir. Bu örneklerin karakterizasyonu için, 400 - 1600 nm dalgaboyu aralığında optik geçirgenlik ölçümü; 300 – 450 K sıcaklık aralığında yüzey konfigürasyonlu (yüzeye paralel) karanlık iletkenlik ölçümü; 650 – 1100 nm dalgaboyu aralığında sabit

fotoakım yöntemi (CPM) ölçümü ve Raman saçılması ölçümü (200 - 700 cm^{-1}) deneyleri yapılmıştır.

Yapılan bu ölçümlerden gözlenenler; amorf fazdan kristal faza geçiş için yüksek RF gücüne ihtiyaç duyulur ve kristalleşme oranının değişiminde baskın etken seyreltme oranından ziyade RF gücüdür. $\mu\text{-Si:H}$ ve nc-Si:H 'u birbirinden ayıran kristalleşme oranı değil, kristal sütunların boyutlarının farklılığıdır, bu ayırım optik geçirgenlik ölçümü, aktivasyon enerjisi ölçüm sonuçlarına göre yapılmıştır. Optik geçirgenlik sonuçları sayesinde elde edilen veriler ile optik bant aralıkları hesaplanmış (E_g^{Tauc} ve E_g^{Cody}) ve kristalleşme oranı artışı ile yasak enerji aralığının ($E_g^{Tauc} = 1,77 - 2,02$ eV ve $E_g^{Cody} = 1,70 - 1,96$ eV) arttığı gözlenmiştir. Bu yüksek yasak enerji aralıkları nanokristalleşmenin bir sonucudur. Aktivasyon enerjisinin kristalleşme oranı artışı ile azaldığı gözlenmiştir, bu Fermi enerjisinin iletim bandına yaklaştığını göstermektedir. Sabit fotoakım yöntemi (CPM) ile ölçüm sonuçlarında örneklerin Urbach parametreleri hesaplanmıştır ve kristalleşme oranı artışı ile Urbach parametrelerinin azaldığı gözlenmiştir, bu da daha düzenli bir yapıya geçiş olduğuna işaret etmektedir.

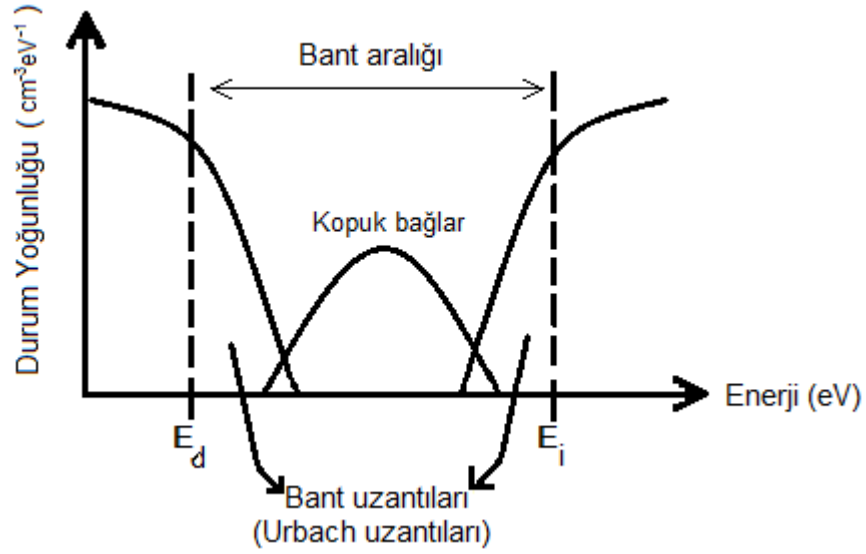
2. TEMEL BİLGİLER

Bu bölümde, hidrojenlendirilmiş silisyum, mikrokristal silisyum, $\mu\text{c-Si:H}$, yapısının genel özellikleri, üretilme süreci, bu süreç için ileri sürülen modellerden ve bu malzemenin fiziksel özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan deneysel yöntemlerinden söz edilecektir. Ayrıca, $\mu\text{c-Si:H}$ örneklerin büyütülmesi için kullanılan “*plazma destekli kimyasal buhar büyütme yöntemi*”nden ve bu sırada plazma içinde gerçekleşebilecek olası tepkimelerden söz edilecektir. Ayrıca karşılaştırma için standart hidrojenlendirilmiş amorf silisyum, a-Si:H , özelliklerine de değinilecektir.

2.1. Amorf Silisyum

Amorf silisyumda atomik diziliş; kristal yapılardaki uzun erimli düzenden farklı olarak kısa erimli bir düzene sahiptir. Amorf yapıdaki kısa erimli düzen birkaç komşu atomdan sonra düzensiz bir yapıya dönüşmektedir (Street, 1991). Bu uzun erimli düzensizliğe karşın, hem amorf yapıda hem de kristal yapıdaki kovalent bağlar benzerdir. Amorf yapıdaki silisyum atomları kristal yapı ile aynı komşu atom sayısına, ortalama bağ uzunluklarına ve bağ açlarına sahiptir. Amorf yapının kristal yapı ile kısa erimdeki bu benzerliği, onu kristal silisyum ile elektronik bakımdan benzer kılar. Yani amorf yapıda da kristal yapıdaki gibi yaygın enerji düzeyleri mevcuttur (Van Sark, 2002).

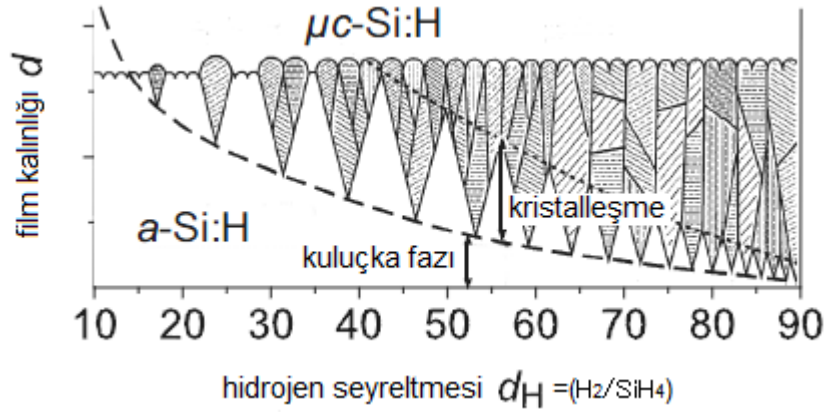
Ancak amorf yapıdaki kısa erimli düzenin uzun erime yansıyamamasına neden olan yapısal kusurlar ve bağ düzensizlikleri vardır. Örneğin; kopuk bağlar yasak enerji aralığı derinlerinde, ortalarında, izinli elektronik durumların oluşmasına neden olur. Uzun erimli düzensizlik, enerji durum yoğunluğunu genişleterek yasak enerji aralığına doğru yayılan, iletkenlik ve değerlik bant uzantıları olarak anılan, izinli elektronik durumların oluşmasına neden olur (Van Sark, 2002). Bağ düzensizlikleri iletim esnasında taşıyıcıların saçılmasına yol açar (Street, 1991). Amorf yapıda elektronik taşınım genellikle bant kenarları üzerinden gerçekleşir, bant uzantıları elektronik iletimin belirlenmesinde etkindir ve kopuk bağların oluşturduğu derin izinli durumlar ise tuzaklama ve yeniden birleşme ile elektronik iletimin özelliklerine karar verirler (Van Sark, 2002). Şekil 2.1’ de amorf silisyumun bant yapısını görebiliriz.



Şekil 2.1. Amorf silisyum durum yoğunluğu, E_i : iletim bandı kenarı, E_d : değerlik bandı kenarı.

2.2. Mikrokristal Silisyum ve Özellikleri

Mikrokristal silisyum hem a-Si:H hem de nanokristal yapıyı içinde barındıran karışık bir fazdır (Gordijn, 2005, Liu, 2010). İnce film katmanının büyütülmesi sırasında ilk olarak kuluçka fazı (incubation phase) denilen amorf yapı oluşmaya başlar ve ardından çekirdeklenme ile birlikte kristalleşme oluşumu başlar. Film katmanı büyüdükçe ve kristal kısım doyuma ulaşıncaya dek sütunlar şeklinde kristal kümeleri büyür, bu faza da kristalleşme fazı denir (Gordijn, 2005). Julich grubunun incelemesine göre kristal şeklinde büyüme çekirdeklenme merkezlerinde başlar (Vetterl v.d., 2000). Bu çekirdeklenme merkezleri film ile alttaş arasındaki ara yüzeyde bulunurlar ve konik bir şekilde büyürler. Bu aşamadan sonra sütun şeklindeki kristal yapılar büyümeye başlar ve kristal yapıdaki sütunlar arasındaki sınırlar belirgin hale gelir. Bu sütunların genişlikleri film kalınlığından bağımsızdır (Rath, 2003). Sütunlar kristal çekirdekleri içlerinde barındırırlar, ancak bu kristaller düzgün tek kristaller değildir. İçlerinde farklı yönelimlere (anizotropik) sahip kristal yapılar bulunurken, kopuk bağ ve safsızlıklar gibi kusurlara da sahiptirler (Mohammad, 2004).



Şekil 2.2. Mikrokrystal silisyum yapının seyreltme oranına göre oluşumu (Gordijn, 2005).

Kristalleşme süreci büyütme koşullarına önemli ölçüde bağlıdır. Yukarıda Şekil 2.2'den anlaşılacağı gibi kuluçka ve kristalleşme fazı hidrojen seyreltmesinin bir fonksiyonuymuş gibi hareket eder ve hidrojen seyreltmesi arttıkça kristalleşme artar. Kristalleşme için hidrojen atomunun büyüme yüzeyi ile hem fiziksel hem de kimyasal etkileşmesi çok önemlidir (Gordijn, 2005).

Vallat-Sauvain v.d.'nin (2000) hidrojen seyreltmesine göre mikro yapıdaki değişiklikleri gözlemesi ile elde edilen sonuçlara göre, a-Si:H / µc-Si:H yapıdaki faz geçişleri ince uzun nanokristal sütunların, amorf yapı içine gömülmesi şekline uyum göstermektedir. Orta seviyeli seyreltme ile hazırlanan örneklerde nanokristal yapı amorf faz içinde ağaç dalları gibi büyüme şekli göstermektedir. Yüksek seyreltme ile büyütülen örneklerinde ise amorf yapı içinde nanokristal yapı sütunlar şeklinde büyüme göstermektedir. Büyütülen bu filmler arasında en yüksek verim, orta seviyeli seyreltme ile büyütülen filmlerde gözlenmektedir (Vallat-Sauvain v.d., 2000). Bu beklentiler ile uyuşan bir sonuç değildir. Çünkü sütunlar şeklindeki nanokristal çekirdekler güneş pili düzlemine dik yönde büyümesinden, fotonlar ile oluşturulan taşıyıcıların çekirdek sınırlarlarındaki potansiyel engeller ile karşılaşmadan, en az sayıda kusur ile karşılaşarak iletileceği düşülmekteydi ve bu yüzden beklentiler, sütunlar şekilde nanokristal çekirdeklenmenin bulunduğu ince filmlerde verimin daha yüksek olması yönündeydi (Meier v.d., 2001). Ancak deneyler yüksek seyreltme ile büyütülen filmlerin güneş pilleri için en uygun sonuçları veremediğini göstermiştir. Meier v.d.'nin (2001) yaptığı ölçümlerde, küçük çekirdekler barındıran ve çekirdek sınırları arasının geniş olduğu örneklerin açık devre gerilimi en yüksek değeri göstermiştir. Bunların aksine yüksek

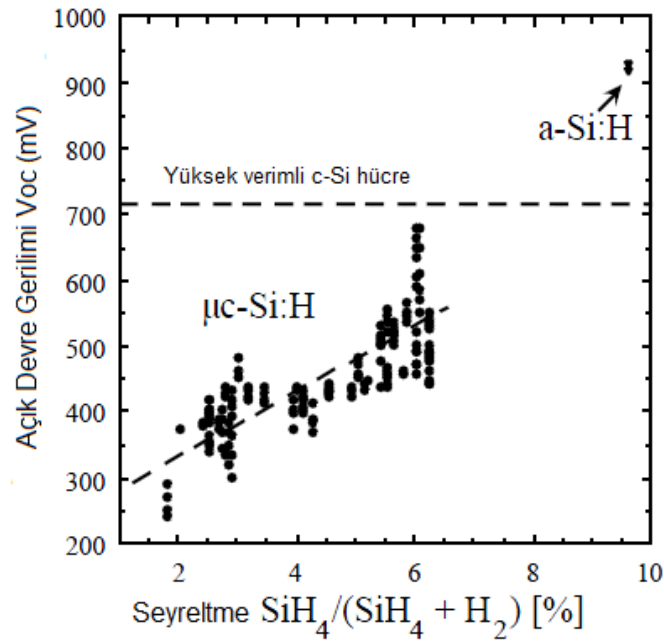
seyreltme ile büyütülen ve büyük çekirdek sütunlarına sahip güneş pillerinin aydınlatma altındaki açık devre gerilimleri ölçümleri en düşük değere sahip olduğu Meier v.d. (2001) tarafından gözlenmiştir (Meier v.d., 2001). Bu yüksek seyreltme değerleri ile büyütülen $\mu\text{c-Si:H}$ filmlerde kristal yöneliminin düşük seyreltme ile büyütülenlere göre daha rastgele bir yönelime sahip olmasından kaynaklanmaktadır (Rath v.d., 1998, Rath, 2003).

Rezek v.d.'nin (1998) atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile yaptığı incelemede görüntüleme akımının çekirdekler arası sınırlarda düştüğü görülmüştür (Rezek v.d., 1998, Kocka v.d., 2007). Buna göre denilebilir ki, kristaller arası sınır bölgelerde direnç yüksektir ve bu yüzden bu sınırlar güneş pilinde şönt direnci olarak davranırlar. Yani yüzeye dik iletimdeki görüntüleme akımındaki bu düşüş sınır bölgelerdeki şönt yollarından kaynaklanır (Rezek v.d., 1998). Ayrıca görüntüleme akımı küçük kristallerde büyük kristallere göre daha da düşük olduğu gözlenmiştir. Bu küçük kristallerin yüzey alanı yüksek dirençli amorf yapı ile daha çok temas halinde olması ile açıklanabilir (Rezek v.d., 1998).

$\mu\text{c-Si:H}$ 'de çekirdek sınırları önemli kusur bölgeleridirler (Kondo, 2003). Mikrokristal silisyum, amorf silisyumun aksine, safsızlıklardan oldukça çok etkilenir. Safsızlıklar, mikrokristal silisyumda çekirdeklenme bölgelerinin sınırlarında yığılırlar (Kondo, 2003). Birikmeler ve safsızlıklar çoğunluk taşıyıcıların iletimini engelleyerek seri direncin artmasına neden olur ve iletim yolu üzerinde şönt yolları açarak (ki bu açık devre gerilimin düşmesine ve doluluk oranının (fill factor) azalmasına neden olur) elektriksel olarak kaçaklara neden olurlar. Bu durum verimin düşmesine yol açarak güneş pilini kötü yönde etkiler (Kondo, 2003, Rath, 2003). Oksijen safsızlıkları içeren $\mu\text{c-Si:H}$ 'nin AFM ile yerel akım haritası incelendiğinde çekirdekler arasındaki bölgelerde iletkenlik, çekirdek içi bölgelere göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Liu'nun (2010) yaptığı çalışma göstermiştir ki oksijen kirlenmesi aktivasyon enerjisine 0,15eV civarında katkı getirmektedir (Rath, 2003). Brüggeman v.d.'nin (2007) çalışmasına göre yüksek kristalleşme görülen örneklerde yüzey konfigürasyonlu karanlık akım ölçümü ve $\mu\tau$ çarpımı incelendiğinde bu değerlerin düştüğü görülmüş. Buna göre kristalleşme oranı yükseldikçe kusur yoğunluğunun arttığı sonucuna varmışlardır (Brüggemann v.d., 2007). Konezny (2007) çalışmasında yüksek kristalleşmeye sahip örnekler için tek ekleme modelini önererek inceleme yapmıştır. Bu modelde, mikrokristaller

arasındaki amorf bölgeler, enerji bariyeri gibi davrandıkları için direnç olarak, mikrokristal bölgeleri ise iletkenliklerinden dolayı dirençsiz eklem bölgeleri olarak kabul etmiştir. Bu eklemler birbirlerine dirençlerle bağlandığını kabul ederek üçlü direnç modeline uyduğunu ileri sürmüştür. Yüksek kristalleşmeye sahip mikrokristal silisyumun transistor yapımı için daha uygun olduğunu sonucuna varmıştır (Konezny, 2007).

Kristalleşme oranının artabilmesi için hidrojen seyreltme oranının artırılması sonucunda, birbirinden çatlaklarla (cracks) ayrılan $\mu\text{c-Si:H}$ sütunlar oluşmaktadır (Shah, 2003). Ancak yüksek oranda seyreltme ile büyütülen en iyi kristalleşmenin sağlandığı bu malzemeler güneş pilinde kullanım için uygun değildir. Çünkü malzeme içinde artan sütunlar arası çatlaklar şönt yolları oluşmasına yol açar ve açık devre gerilimi düşer. Ayrıca safsızlıkların birikmesi için kanallar oluşur. Malzeme büyötmek için hidrojen seyreltmesi arttıkça açık devre gerilimi azalır (Shah, 2003).



Şekil 2.3. Seyreltme oranına göre açık devre geriliminin değişimi (Shah, 2003).

$\mu\text{c-Si:H}$ ' da optik soğurma hem amorf hem de kristal kısımdan etkilenir. $\mu\text{c-Si:H}$, a-Si:H ile karşılaştırıldığında, 1,7 eV ve daha yüksek enerjili fotonları soğurması daha zayıftır. Soğurma katsayısındaki bu düşüş kristal kısmın dolaylı bant yapısından kaynaklanır. Bunun yanı sıra $\mu\text{c-Si:H}$ ' da dolaylı bant yapısına rağmen

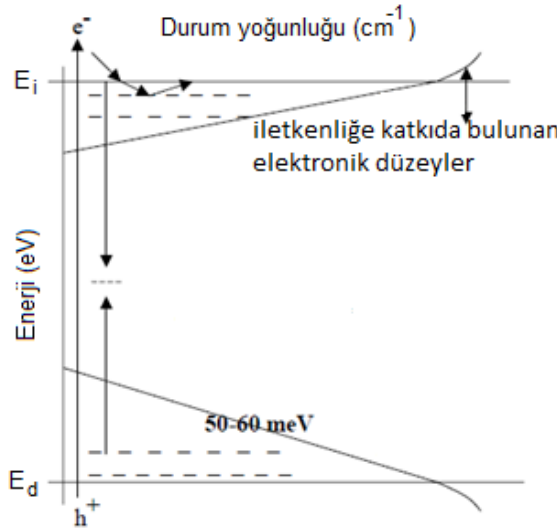
küçük yasak enerji aralığı sayesinde küçük enerjili fotonların soğurulması daha yüksektir (Gordijn, 2005).

Hidrojen seyreltmesinin $\mu\text{c-Si:H}$ için bir önemi de elektriksel iletim konusundadır. $\mu\text{c-Si:H}$ ' da çekirdekler arası sınırlardaki kopuk bağlar hidrojen ile doldurularak pasive edilir. Bu sınırlardaki pasivasyon nedeni ile Si-H bağı sayıca baskındır. Çekirdekler arası bu sınırlar şönt yolları olarak davrandığında, eğer bu sınırlar hidrojen ile yeterince pasivize edilmezler ise elektriksel iletim bu sınırlar tarafından engellenir (Shah, 2003, Rath, 2003). Hidrojen öncelikli olarak kristal sütunların sınırlarında bağ yapar (Shah, 2003). $\mu\text{c-Si:H}$ ' un, a-Si:H ile benzerliği yüzeye paralel iletim sırasında kopuk bağlar yeniden birleşme merkezi gibi davranırlar (Shah, 2003). Yüzeye dik yönlü iletimde ise kristal sütunların sınırlarındaki kusurlardan çok etkilenmezler daha çok bu sütunlar içindeki kristal yönelimlerinin farklılaşmasından etkilenirler (Rath, 2003).

Yan v.d.'nin (2003) yaptığı çalışmaya göre karışık fazlı ($\text{a-Si:H} \rightarrow \mu\text{c-Si:H}$) güneş pillerinde hidrojen seyreltmesi arttıkça açık devre gerilimi değeri düşmüştür. a-Si:H faz içinde mikrokristal faz oranı arttıkça açık devre gerilimi, amorf fazda gözlenen 1.0 V üzerindeki değerinden, 0.5 V'a gerilemiştir. Ayrıca n-i-p yapıdaki $\mu\text{c-Si:H}$ güneş pillerinin katkılanmamış katmanının kalınlığı $1\mu\text{m}$ ' yi aştığında açık devre gerilimi 0.5 V' un altına düşmüştür. Bunun nedeni, olarak kristal çekirdeklerinin sınır bölgelerindeki bağ düzeni bozuklukları ve bu bozuklukların bant uzantılarını genişletmesi ve kopuk bağ kusur yoğunluğunu artırmasıdır (Yan v.d., 2003).

Hidrojenlendirilmiş mikrokristal silisyum, $\mu\text{c-Si:H}$, enerji düzeyleri bant ortasında yer alan iki tip kopuk bağ kusuru içerir (Finger, 2000). 1) Rastgele yönelimli kopuk bağ merkezleridir. Bunlar sütunlar arasındaki bölgeyi oluşturan amorf fazdan kaynaklanmaktadır. 2) Sütun sınırlarındaki belirli yönelimlere sahip kopuk bağlardır. Ayrıca safsızlıklardan kaynaklı kopuk bağların varlığı da söz konusudur ve bunlar belirli yönetime sahip kopuk bağların yoğunluğunun artmasına neden olabilirler (Kondo v.d., 2000). Mikrokristal silisyumda yapısal kusurlar ve özellikler, sütun sınırlarındaki düzensizlikler yaygın enerji bant uzantılarında, yerleşmiş enerji düzeylerinin oluşmasına yol açar. Mikrokristal yapıda sütun yüzeyine yayılmış kusurların yoğunluğu $N_d < 10^{-18} \text{cm}^{-3}$ ise elektronik iletim kusurlarca kontrol edilemez. İletim sızmlar ile sağlanır, bu nedenle iletim kusurlardan çok fazla

etkilenmez. Ancak $N_d > 10^{18} \text{cm}^{-3}$ ise, iletim çekirdek sınırı boyunca hoplamalar ile gerçekleşir (Will v.d., 1997, Rath, 2003). Mikrokristal silisyumun durum yoğunluğunun enerjiye bağlı değişimi a-Si:H' un kine çok benzer. Şekil 2.4'te $\mu\text{-Si:H}$ durum yoğunluğunun enerjiye bağlı değişimi verilmiştir. Mikrokristal silisyumda iletim ve yeniden birleşme mekanizmaları çoğunlukla kusur yapısınca belirlenir (Stutzmann v.d., 2000). Kopuk bağlar çoğunlukla sütunların çeperlerindeki düzensiz bölümde bulunmasına karşın, bant uzantıları sütun içindeki kristal çekirdeklerinin sınırları ile ilişkilendirilir (Lips, 2003). Buna göre yönelimli kopuk bağlar taşıyıcıların iletim mekanizmasında etkin iken, çeperlerdeki kopuk bağlar taşıyıcılar için yeniden birleşme merkezleri olarak görev yaparlar ve iletimde kötü bir etki oluşumuna neden olurlar.



Şekil 2.4. $\mu\text{-Si:H}$ için Rath tarafından ön görülen durum yoğunluğu fonksiyonu (Rath, 2003).

Mikrokristal silisyumun optik bant aralığı kristal silisyum ile neredeyse aynıdır. Soğurma katsayısı ise bir mertebe daha büyüktür (Meier v.d., 1994, Rath, 2003). Yüksek enerjili fotonların (1,4 – 2 eV) soğurulması için soğurma katsayısının değerinin yüksek olmasının nedeni mikrokristal çekirdeklerin, çekirdek sınırlarının ve amorf fazın soğurma sabitlerinin üst üste binmesidir (Diehl v.d., 1998). Enerjisi 1,5 eV ve üstü olan fotonların soğurulmasında amorf faz baskındır. Yasak enerji aralığı altındaki fotonların soğurulması kusurların soğurması ile ilişkilendirilmektedir (Poruba v.d., 2000, Rath, 2003). Mikrokristal silisyum kristal silisyum gibi dolaylı bir bant aralığına sahiptir ve yasak enerji aralığı 1,1 eV'tur.

Urbach parametresi değeri ise amorf silisyum ile benzerdir, ~50 meV (Vanecek v.d., 1998, Rath,2003).

Taşıyıcı iletimi mikrokristal silisyum gibi birden fazla fazı içinde barındıran yapılar için oldukça karmaşıktır. Ayrıca farklı yönelim ve büyüklükteki çekirdeklerin varlığı da elektriksel iletimi daha karmaşık hale getirir (Rath, 2003). $\mu\text{-Si:H}$ da iletimi ilgilendiren üç karakteristik özellik vardır: (i) Çekirdekler arasındaki enerji bariyeri, (ii) elektronik iletimdeki anizotropi, (iii) elektronik özelliklerin film kalınlığına bağımlılığı (Rath, 2003). Yüzey konfigürasyonlu elektronik taşınımın çalışması çekirdek sınırlarındaki tuzak yoğunluğu hakkında önemli bilgiler verir (Kudrna v.d., 2001). Bazen büyük çekirdekler içlerinde küçük kristalleşmeler oluşturabilir, bu da taşıyıcıların difüzyon katsayılarının bu kristallerin sınırları tarafından sınırlandırılması ile fark edilir (Kudrna v.d., 2001). Kudrna v.d. (2001) tarafından %99 hidrojen seyreltmesi ile üretilmiş mikrokristal silisyum ince filmlerde elektronlar için yapılan difüzyon katsayısı $D = 9 \text{ cm}^2/\text{s}$ olarak ölçülmüştür (Kudrna v.d., 2001). Bu değer küçük fakat c-Si'ya ilişkin ($10\text{--}16 \text{ cm}^2/\text{s}$) ile karşılaştırılabilir bir değerdir (Kudrna v.d., 2001). Bu sonuçlara göre mikrokristal silisyumu oluşturan sütunlar içindeki bu küçük kristallerin sınırları potansiyel bariyeri gibi davranmazlar. Ama çekirdekler arasındaki sınırların oluşturacağı potansiyel bariyer yapının yönelimine bağlıdır (Rath, 2003). Çekirdekler arasındaki iletim mekanizması kadar, çekirdek büyüklüğü de optik-soğurma ve iletim yönünden önemlidir. Mikrokristal yapıdaki çekirdek büyüklüğünün azalmasıyla, üretilen güneş pillinin kısa devre akımı da azalmaktadır (Kondo, 2003). Çekirdek boyutunun azalmasıyla kuantum boyut etkileri belirlemeye başlar. Boyut etkisinin varlığı nedeni ile iletim sınırlanmaktadır (Kondo ve Matsuda, 2004, Funde, 2008). Kuantum boyut etkisinin kaçınılmaz sonucu olarak yasak enerji aralığı da artar (Funde, 2008).

Mikrokristal silisyumda elektronik iletimdeki yön bağımlılığın (anizotropi) nedeni, iletim yoluna göre çekirdeklerin konumu ve çekirdeklerin yönelimidir. Yani düşey yöndeki elektriksel iletim mekanizmaları güneş pillerinin özelliklerinin (ya da performanslarının) iyileştirilmesi çalışmaları için önemli iken yüzeye paralel iletim üzerine çalışmalar transistörler için önem taşır (Rath, 2003). Kocka v.d.'nin (2001a) çalışması sonucu göstermiştir ki yüzeye dik yöndeki iletkenlik kalınlığa bağlıdır. Yüzeye paralel ve dik iletkenliği karşılaştırmak için taşıyıcıların bu doğrultulardaki difüzyon uzunlukları kullanılmıştır (Kocka v.d., 2001, Svrcek

v.d.,2001). Svrcek v.d. (2001) her iki yönelim için de difüzyon katsayısının kalınlık artışı ile arttığını gözlemiştir. Ancak kalınlık değeri ne olursa olsun her durumda düşey iletkenlik daima paralel iletkenliğe göre çok daha büyüktür (Kocka v.d., 2001b). Yapıdaki kristalleşme oranı artıp mikrokristal sütunların hem sayısı hem de boyutları arttıkça yüzeye dik difüzyon katsayısı sabit kalırken, yüzeye paralel difüzyon katsayısı değeri küçülmüştür. Dik iletkenliğin paralel iletkenlikten çok çok büyük olduğu durumlarda ($\sigma_{\perp} \gg \sigma_{\parallel}$), iletim esnasında çekirdek sınırları üzerinden şönt kaçakları oluşabilir ve bu da açık devre geriliminin düşmesine neden olur (Kocka v.d., 2001b). Buna göre izotropik iletkenlik yüksek açık devre gerilimi ve verim için gereklidir. Mikrokristal silisyum tabanlı güneş pillerinde yüksek verim için anizotropik sütunların varlığı istenmeyen bir durumdur.

Mikrokristal yapı, hem amorf hem de (mikro) kristal fazların var olduğu karışık fazlı bir yapı olması nedeniyle, iletkenliğe amorf fazdan da gelen bir katkı olması beklenmelidir. Ancak kristal fazlar arasındaki amorf dokunun iletme bir katkısı yoktur (Brenot v.d.,1999). Ayrıca mikrokristal ile alttaş arasında kalan amorf faz ise iletkenliği olumsuz etkilemektedir. Mikrokristal silisyum sütunlar arasındaki kusur bölgeleri, taşıyıcılar için yeniden birleşim merkezleri gibi davranır (Kondo, 2003). Yüzeye dik iletimde mikrokristal sütunların, amorf bariyerler ve sütun ara yüzeylerinden daha etkin olduğu düşünülürse, mikrokristal içindeki kopuk bağ kusur bölgeleri iletimi belirleyici olması gerekmektedir (Rath, 2003).

2.3. Plazma İçindeki Reaksiyonlar

RF-PECVD yöntemi ile a-Si:H ve μ c-Si:H ince filmlerin hazırlanması için SiH_4 (Silan) veya $\text{SiH}_4 + \text{H}_2$ gaz karışımı kapasitif elektrotlu vakum odasına salınır. Uygulanan radyo frekansı (RF) gücü ile kapasitif elektrotlar arasındaki serbest elektronlar hızlandırılırlar. Hızlanan bu elektronlar yolları üzerindeki gaz moleküllerine çarparak SiH_4 ve H_2 kökçelerine (SiH_3 , SiH_2 , SiH) ayrışmasına, aynı zamanda elektronik olarak da uyarılmalarına neden olurlar. SiH_4 'ün radikallerine ayrışması ile SiH_3 , SiH_2 , SiH , Si , H ve H_2 gibi reaktif türler oluşur (Matsuda, 2004, Matsuda v.d., 2003). H_2 molekülü ise H atomuna ayrışır. Reaktif türlerin oluşması ise aşağıda gösterilen ikincil tepkimeleri tetikler (Matsuda, 2004).

İyon değişimi reaksiyonu:



iyon-molekül reaksiyonu:



nötr-molekül reaksiyonu:



indirgeme reaksiyonu:



bir araya gelme reaksiyonu:



yeniden birleşme reaksiyonu:



koparma reaksiyonu:

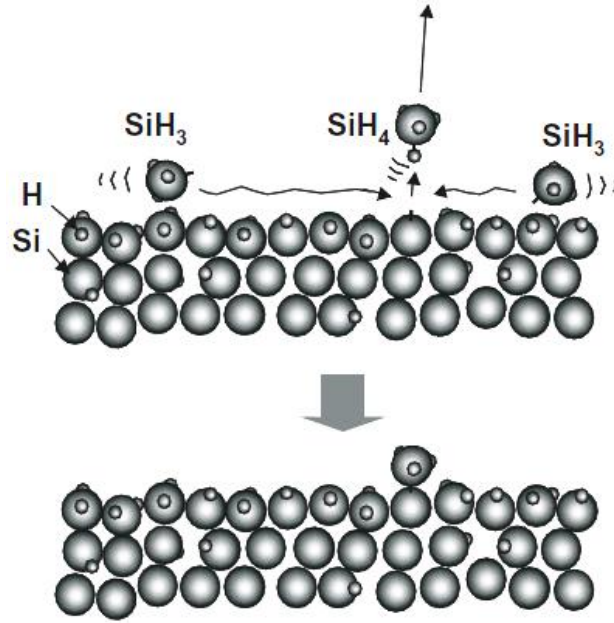


Plazma içinde reaktif türlerin oluşum hızları birbirlerinden çok farklı değildir. Reaktif türlerin yoğunluğu oluşum ve yok olma hızları arasındaki denge ile belirlenir. Bu yüzden plazma içinde SiH_4 ve H_2 gibi moleküllerle hızlıca tepkimeye giren SiH_2 , SiH , Si , H ve H_2 gibi kısa ömür süreli reaktif türlerin yoğunluğu SiH_3 ' e göre daha azdır. Çünkü SiH_3 , SiH_4 ve H_2 gibi kararlı moleküllerle tepkimez (Matsuda, 2004, Matsuda v.d., 2003). Buna göre SiH_3 ' ün hem $\mu\text{c-Si:H}$ hem de $\alpha\text{-Si:H}$ büyümesinde baskın bir tür olduğunu söyleyebiliriz (Matsuda, 2004).

Plazma içinde H atomunun yoğunluk değişimi geniş bir aralığa sahiptir. Bu aralığın genişliği silan (SiH_4) gazının hidrojen ile farklı seyreltme oranlarından kaynaklanır. SiH_3 her ne kadar hem $\mu\text{c-Si:H}$ hem de $\alpha\text{-Si:H}$ büyümesi için öncü malzeme olsa da, $\mu\text{c-Si:H}$ oluşumu için seyreltme oranı ($R=(f[\text{H}_2]/(f[\text{SiH}_4]+f[\text{H}_2]))$ ' nin) artışı ile kazan içindeki atomik hidrojen değişimi, $\mu\text{c-Si:H}$ oluşumu için hayati bir role sahiptir (Matsuda, 2004, Rath, 2003). Hidrojen ile seyreltme oranı kristal büyümesi için bir eşik değere sahiptir ve hidrojen seyreltme oranı arttıkça kristalleşme de artar (Matsuda, 1983).

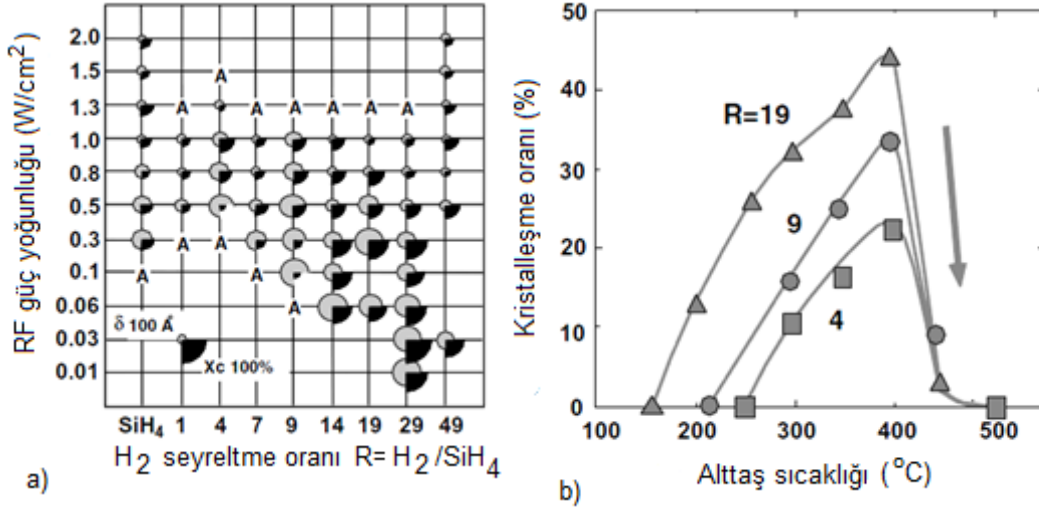
2.4. Hidrojenlendirilmiş Amorf Silisyum ve Mikrokristal Silisyumun Büyütülmesi Süreci

Amorf silisyum büyütülebilmesi için, SiH_3 molekülü büyüme yüzeyine geldiğinde yüzey üzerinde difüzyona başlar ve bu hareketi esnasında yüzeydeki bağlı hidrojen atomlarını kopararak SiH_4 formunda yüzeyden ayrılır ve geriye yüzeyde bir kopuk bağ bırakır. Boş kalan bu kopuk bağa bir başka SiH_3 molekülü difüz ederek gelir ve Si-Si bağı kurarak büyüme sağlanır (Matsuda v.d., 2003, Matsuda, 2004). Bu süreç Şekil 2.5'te şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.5. Amorf silisyum için büyüme sürecinin modellenmesi (Matsuda, 2004).

Mikrokristal-silisyumun büyütülebilmesi için, büyüme yüzeyine ulaşan hidrojen atomları (Matsuda, 1999, Matsuda, 2004) ve bunun yanı sıra yüzeydeki hidrojen miktarı da (Matsuda, 1983) amorf fazdan kristal faza geçiş açısından son derece önemlidir.



Şekil 2.6. (a) hidrojen seyreltmesi ve RF güç yoğunluğuna göre film yapısının değişimi, (b) farklı alttaş sıcaklığında ve farklı seyreltme ($R=f[H_2]/f[SiH_4]$) oranlarında büyütülmüş mikrokristal silisyum ince filmlerin kristalleşme oranının değişimi (Matsuda, 2004).

Şekil 2.6' daki grafikler A. Matsuda' nın 1983 ve 2004 yıllarında yayınladığı çalışmalarından alınmıştır. Bu grafiklerden anlaşılacağı üzere hidrojen ile seyreltme oranı arttıkça oluşan kristal büyüklüğü ve kristalleşme oranı artar. Bu da hidrojenin $\mu\text{-Si:H}$ büyümesindeki önemini göstermektedir (Matsuda, 1983, Matsuda, 2004, Gordijn, 2005).

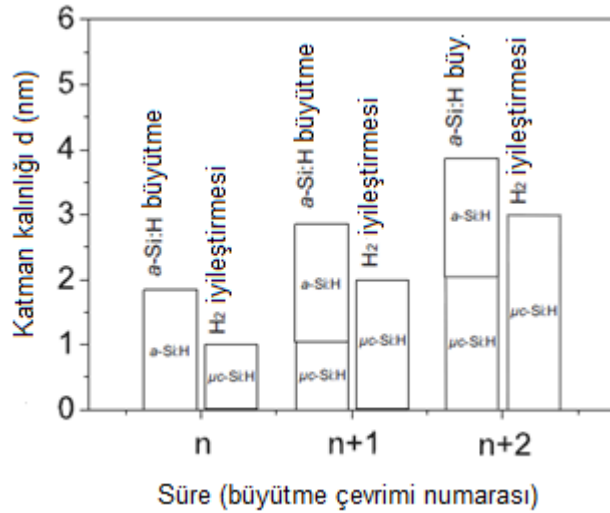
Şekil 2.6.(b)' de ise kristalleşme oranının sıcaklığa bağımlılığını görüyoruz. Buna göre en büyük kristalleşme oranını 350°C ile 400°C arasında alıyor ve daha yüksek sıcaklık değerlerine gittikçe kristalleşme oranı düşüyor ve 500°C civarında ise sıfıra yaklaşıyor (Matsuda, 2004, Matsuda, 1983). Yüzeydeki hidrojen varlığı sıcaklığa çok büyük oranda bağımlıdır. Sıcaklık arttıkça yüzeydeki hidrojen varlığı azalır (Matsuda, 1983) ve hidrojen yüzeyden atılır (Gordijn, 2005). Yüksek sıcaklıklara gittikçe yüzeydeki hidrojen eliminasyonu yüzeyi daha reaktif yapar. Böylece moleküllerin yüzey difüzyonu için gerekli olan eşik enerjisi artar. Çünkü SiH_x ve bağlandığı bölge arasındaki bağ kuvvetlenir ve bağ enerjisi artar. Sonuç olarak yüksek sıcaklıklarda yüzeydeki hidrojen varlığının azalması durumu, kristalleşme için gereken, moleküllerin difüzyon katsayısının azalmasına ve bu da SiH_x moleküllerinin kristalleşme için kendilerine uygun bir yer bulamadan bir nevi tuzaklanmasına neden olur. Dolayısıyla kristal fazdan amorf faza geçiş olur. Aynı şekilde düşük yüzey sıcaklıklarında da moleküllerin termal aktivasyon ile sahip oldukları difüzyon katsayısı düşük olduğundan, SiH_x molekülleri kararlı duruma

geçemezler ve kristal fazdan amorf faza geçiş söz konusu olur.(Matsuda, 1983). Ancak çok yüksek sıcaklıklarda yüzeydeki hidrojen varlığı olmasa bile yapıdaki safsızlıkların giderilmesiyle kristalleşme gerçekleşebilir. Zaten yüksek sıcaklıklarda hidrojenin yüzey difüzyonunun düşmesi nedeni ile katkılama yaparak ince mikrokristal film büyütmek için yüksek sıcaklık değerleri tercih edilir. Çünkü hidrojenin filme dahil olması engellenir (Gordijn, 2005).

2.4.1 Mikrokristal Silisyum için Büyüme Modelleri

Mikrokristal silisyum üretiminde kristalin çekirdeklenmesi yabancı bir yüzey üzerinde doğrudan gerçekleşmez. Kristal büyümesi bir amorf kuluçka katmanı oluştuktan sonra gerçekleşir (Kondo ve Matsuda, 2004)

$\mu\text{c-Si:H}$ ince film büyütmeye çekirdeklenmenin fiziksel nedenleri henüz açık bir şekilde anlaşılamamışsa da çekirdeklenme ve kristalleşme için farklı yöntemler önerilmektedir (Rath, 2003). $\mu\text{c-Si:H}$ ince film büyütebilmek için kesintisiz seyreltme (continuous wave) ve katman-katman (layer by layer) büyütmeye yöntemleri izlenmektedir. Bu yöntemlerden kesintisiz seyretme yönteminde, mikrokristal silisyum ince film, silan (SiH_4) gazının hidrojen ile yüksek oranda seyreltilir ve oluşturulan hidrojen-silan plazması ile tek bir seferde, aralıksız, büyütülür. Katman-katman büyütmeye yönteminde ise geleneksel kesintisiz seyreltme yönteminin aksine, mikrokristal silisyum ince filmin büyütülmesi iki farklı evrenin ard arda birkaç kez uygulanması ile gerçekleştirilir ve her iki evrede de alttaşı sıcaklığı sabit tutulur (Gordijn, 2005), birinci evrede silan gazı hidrojen ile seyreltilir ve oluşturulan silan-hidrojen plazması ile ince bir katman oluşturacak şekilde a-Si:H ince film büyütülür. İkinci periyodu uygulamak için vakum kazanı boşaltılarak taban basıncına inilir ve ardından vakum kazanı sadece hidrojen gazı ile doldurularak hidrojen plazması oluşturulur. Bu evredeki hidrojen plazma uygulamasına hidrojen iyileştirmesi denir (Asano, 1990). İkinci evrede önceden büyütülmüş ince a-Si:H katman hidrojen plazmasına maruz kalır ve uygulanan hidrojen plazma iyileştirmesi ile kristalleşme başlatılarak, amorf dan kristal yapıya geçiş olur. Amorf katmanın hidrojen iyileştirilmesi ile kristalleşme gerçekleşmesinin yanı sıra katman kalınlığı düşer (Rath v.d., 2006).



Şekil 2.7. Katman-Katman büyüme tekniği çevrimi ve ardışık evrelerde yapılan uygulamalar (Gordijn, 2005).

Katman-katman büyüme yönteminin kesintisiz seyreltme ile büyüme yöntemine göre avantajı katkılama yapıldığı durumlarda katkılama veriminin daha yüksek olmasıdır (Gordijn, 2005). Aad Gordijn'nin (2005) yaptığı incelemeye göre kesintisiz seyreltme yöntemi ile üretilen mikrokristal silisyum filmin katkılama verimi %1 iken katman-katman büyüme yöntemi ile mikrokristal silisyum filmin katkılama veriminin %39 olduğunu göstermiştir (Gordijn, 2005). Sonuç olarak, katkılama olmaksızın büyütülen katmanlar için yüzeydeki hidrojen varlığı çok büyük öneme sahip olduğundan, hem de düşük sıcaklıklarda film büyütülebildiğinden, bu katmanlar için kesintisiz seyreltme ile büyüme yöntemi kullanılır. Diğer yandan katkılama esnasında film yüzeyinde ve alt yüzeyinde hidrojen varlığı çok istenmediğinden –çünkü hidrojen, katkılama yapılmak istenen atomlardan önce kopuk bağları dolduracaktır ve film içerisindeki katkılama atomlarını etkisizleştirecektir (Jang v.d., 1992)-, hem de yüksek sıcaklıklara çıkılarak daha yüksek katkılama verimi sağlandığından katman-katman büyüme yöntemi tercih edilir.

Katman-katman büyüme yöntemi ile büyütülen ince filmlerde her ne kadar kristalleşme oranı kesintisiz seyreltme yöntemi ile büyütülen ince filmlere göre daha yüksek olsa da, farklı seyreltme oranları yüzünden yapıda boşluklar oluşmaktadır. Kesintisiz seyreltme yöntemi ise büyütülen ince film mikrokristal silisyumlarda boşluk oluşumuna neden olmaz (Rath v.d., 2004)

Mikrokristal silisyum büyütme için başvurulan her iki yöntemde de kristal oluşumunu açıklamak için farklı modeller önerilmektedir.

Katman-katman büyütme (K-K) yönteminin en çok uyduğu modeller: Kimyasal taşıma modeli, epitaksiyel büyüme modeli, hidrojen difüzyonu modelidir (Gordijn, 2005).

i. Kimyasal taşıma modeli

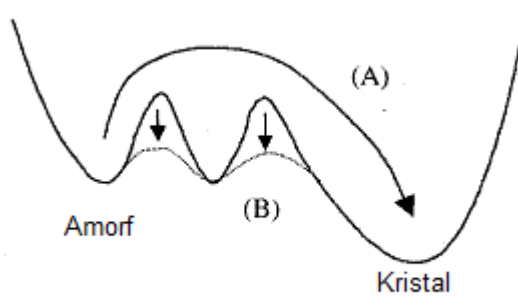
Bu modele göre; çekirdeklenme amorf katmanın hidrojen plazması ile etkileşmesi sonucu gerçekleşen bir olay değil, hidrojen plazma iyileştirmesi sırasında karşıt elektrottan yapılan malzeme taşınması ile gerçekleşen bir olaydır (Gordijn, 2005). Bu süreçte önemli olan aşındırma ve büyüme hızlarının dengesidir (Kondo ve Matsuda, 2004).

ii. Epitaksiyel büyüme modeli

Bu modelde büyütme esnasında, daha önceden var olan bir kristal ya da önceki evrede büyütülmüş mikrokristal katmanın üzerine büyütülen yeni katman için sunulan bir varsayımdır. Bu varsayıma göre, $\mu\text{c-Si:H}$ katman üzerine büyütülen silisyum katmanın ilk atomları altındaki katmana uygun olarak epitaksiyel bir büyüme gerçekleştirir ve başlangıçta altındaki mikrokristal faza uygun bir yapı büyürken yeni katmanın kalınlığı arttıkça bu özelliğin yukarıya aktarımı düşer. Yeni katmanın yukarısında geriye kalan amorf katman hidrojen plazma iyileştirmesi sırasında aşındırılır. Geriye $\mu\text{c-Si:H}$ katman kalır. Bu model için ilk kristalleşme kimyasal taşıma modeline dayandırılır (Gordijn, 2005).

iii. Hidrojen difüzyon modeli

Bu model katman-katman büyütme yönteminde önemli bir yere sahiptir. Hidrojen, film içlerine sürekli difüzyon hareketi yaparak gergin Si-Si bağlarını kırarak aralara girer ve Si-H-Si yapısını oluşturur. Hidrojen bu bağ zincirinden ayrılarak yapıyı rahatlatır ve çekirdeklenme için gerekli olan enerjiyi sağlamış olur (Fujiwara, 2002, Gordijn, 2005). Şekil 2.8' de görüldüğü gibi amorf fazdan kristal faza geçebilmek için ya (A) yolundaki gibi dışarıdan destek verecek bir enerji gerekir ya da (B) aradaki geçişi kolaylaştırmak için enerji engelini azaltacak katalitik bir etkiye ihtiyaç duyulur (Kondo ve Matsuda, 2004).

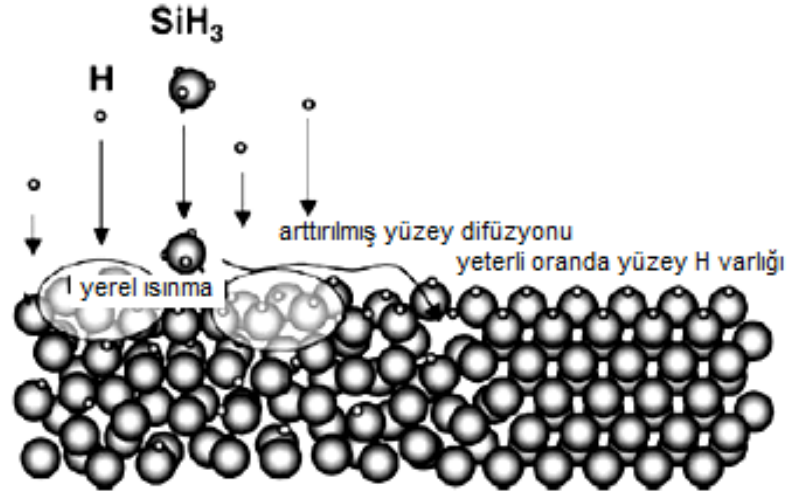


Şekil 2.8. Amorf yapıdan kristal yapıya geçiş için enerji diyagramı (Kondo ve Matsuda, 2004).

Kesintisiz seyreltme yöntemine göre en çok önerilen modeller: Yüzey difüzyon modeli, aşındırma modeli, kimyasal tavlama modeli (Matsuda, 2004, Matsuda, 1999).

i. Yüzey difüzyon modeli

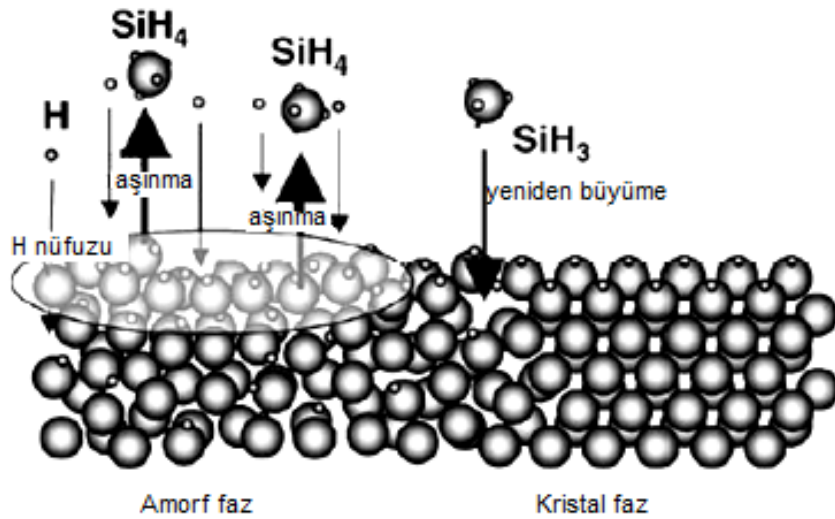
Yüzey difüzyon modeli Şekil 2.9' da gösterilmiştir. Plazmadan film yüzeyine doğru hücum eden çok sayıda hidrojen atomu, hem kopuk bağları doldurarak hidrojen bağları ile yüzeyi kaplarlar hem de hidrojen değiş tokuşu ile yerel ısınmalara yol açar. Atomik iki hidrojenin yeniden birleşmesi ile hidrojenin yüzeyden koparılması sonucu ortaya çıkan enerji amorf silisyumdan mikrokristal silisyuma geçiş için gerekli olan eşik enerjisini geçmesi için gerekli enerjiyi sağlar (Kondo ve Matsuda, 2004). Bu iki etki SiH_3 öncü malzemesinin film yüzeyindeki difüzyonunu artırır. Böylece yüzeyde tutunmuş SiH_3 kökçesi kendisi için enerjice en uygun konumu bularak düzenli bir atomik yapı oluşumunu (çekirdeklenme oluşumu) sağlar. Plazmadan film büyüme yüzeyine gelen hidrojen atomu $\text{Si-Si} + \text{H} \rightarrow \text{Si-H} + \cdot\text{Si}$ ekzotermik reaksiyonuna yol açar. Çekirdeklenme oluşumundan sonra SiH_3 'ün bu ekzotermik reaksiyonla açığa çıkan enerji sayesinde artırılmış yüzey difüzyonu ile birlikte epitaksiyel benzeri kristal büyümesi meydana gelir (Matsuda, 1999, Matsuda, 2004,).



Şekil 2.9. Mikrokristal silisyum büyüme modellerinden yüzey difüzyon modeli (Matsuda, 2004).

ii. Aşındırma modeli

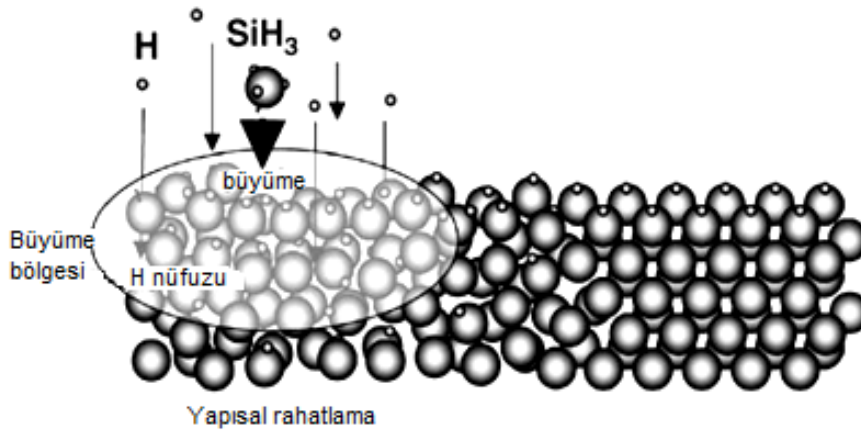
Aşındırma modeli deneysel olarak gözlenen, seyreltme oranı arttıkça filmin büyüme hızındaki azalmaya dayandırılarak önerilmiştir. Aşındırma modeli Şekil 2.10' da resmedilmiştir. Tercihen zayıf bağlar barındıran a-Si:H ağında, büyüme yüzeyine ulaşan ve büyüme yüzeyinin alt katmanlarına doğru nüfuz eden hidrojen atomu, gergin Si-Si bağlarını kırarak birbirine zayıf bağlı silisyum atomlarından bazılarının yüzeyden kalkmasına neden olur. Geriye kopuk bağa sahip Si atomu kalır. Bu kopuk bağ yeni bir SiH_3 öncü molekülü ile yeniden doldurularak sağlam ve güçlü Si-Si bağı kurulur ve bu da düzenli bir yapının oluşmasına neden olur (Matsuda, 2004, Matsuda, 1999, Kondo ve Matsuda, 2004).



Şekil 2.10. Aşındırma modeli (Matsuda, 2004).

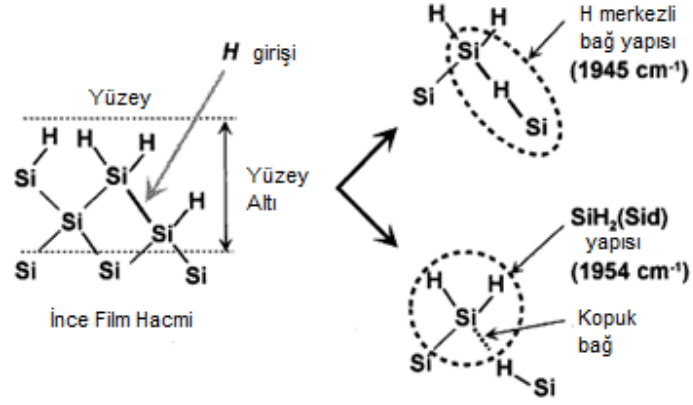
iii. Kimyasal tavlama modeli

Kimyasal tavlama modeli hidrojen difüzyonu modeline benzemekle birlikte, katman-katman büyütme sürecinde deneysel olarak gözlenen ardışık, amorf silisyum film büyütme ve hidrojen plazması iyileştirmesi sürecindeki kristal oluşumunu açıklayabilmek adına önerilmiş (Matsuda, 2004, Matsuda,1999), film yüzeyi altındaki büyüme bölgesindeki reaksiyonları açıklayan (Kondo ve Matsuda, 2004, Gordijn, 2005) bir modeldir. Bu modelde önce birkaç tek katman amorf silisyum film büyütülür ve sonrasında oluşturulan hidrojen plazması ile film yüzeyi üretilen hidrojen atomlarına maruz bırakılır (Matsuda, 2004, Matsuda,1999).



Şekil 2.11. Kimyasal tavlama modeli (Matsuda, 2004).

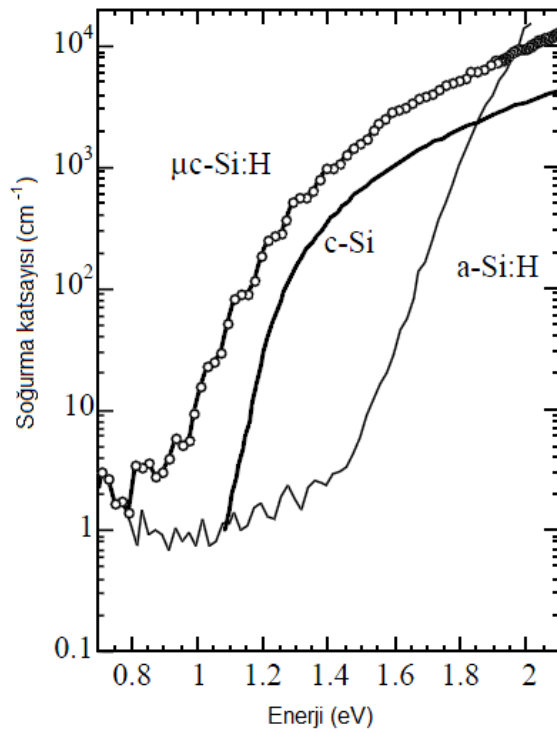
Şekil 2.12' de görüleceği gibi yüzeye gelen hidrojen atomları yüzey altı bölgelere nüfuz ederek bu bölgedeki gergin Si-Si bağlarının arasına girer ve bu bağı kırarak $\text{Si-Si} + \cdot\text{H} \rightarrow \text{Si-H} + \cdot\text{Si}$ reaksiyonunu gerçekleştirirler (Kondo ve Matsuda, 2004, Gordijn, 2005). Bu ekzotermik bir reaksiyondur. Bu ekzotermik reaksiyon sayesinde çoğunlukla gergin Si-Si bağlarına sahip olan a-Si:H film ağı hidrojenin bu bağlar arasına girmesi ve bu bağları kırması ile amorf silisyum ağının yüzey altı katmanlarda yapısal rahatlama sağlanmış olur ve bu da bir faz değişimine neden olarak amorf yapının kristalleşmesinin yolunu açar (Kondo ve Matsuda, 2004, Gordijn, 2005, Fujiwara v.d., 2002).



Şekil 2.12. Kimyasal tavlama modeli mekanizması (Fujiwara, 2002).

2.5. Mikrokristal Silisyumun Avantajları

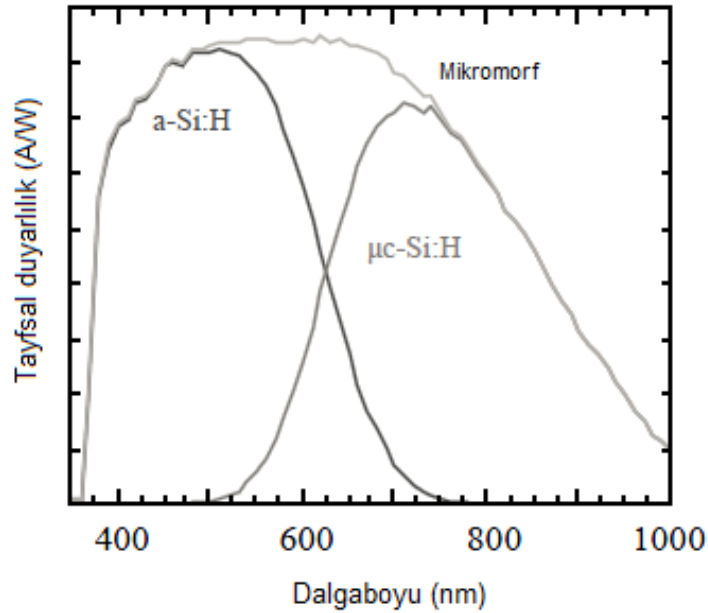
$\mu\text{c-Si:H}$ üretimi, kullanılan gazlar pahalı gazlar olmadıklarından, maliyeti düşük bir süreçtir (Yan v.d., 2003). $\mu\text{c-Si:H}$ ' un sahip olduğu doğal yüzey pürüzlülüğü gelen ışık saçılmasını arttırarak, seçici yüzey gibi davranmasını sağlar ve ışığın doğal olarak tuzaklanmasına neden olur (Shimakawa, 2004, Mohammad, 2004). Bu nedenle soğurmanın artmasını sağlar (Shah, 2003). Bu, güneş pillerinin soğurmasını artırmak için bir avantajdır ve güneş pilinin kalınlığının azalmasını sağlar (Shah, 2003).



Şekil 2.13. Mikrokristal, amorf ve kristal silisyumun soğurma katsayılarının enerjinin değişimine göre karşılaştırılması (Shah, 2003).

Mikrokristal silisyum ince film, ışık soğurulması durumunda amorf silisyuma göre daha karardır. Bu yüzden güneş pili yapmak için $\mu\text{c-Si:H}$ iyi bir malzemedir (Itoh v.d., 2000, Yan v.d., 2003). a-Si:H 'da ışık aldıkça soğurma katsayısı Staebler-Wronski etkisi ile azalır. Bu a-Si:H filmlerde yaygın görülen bir etki iken şaşırtıcı bir şekilde $\mu\text{c-Si:H}$ ' da bu etki genel olarak gözlenmez (Meier v.d., 1994). Az da olsa $\mu\text{c-Si:H}$ 'da gözlenen Staebler-Wronski (SW) etkisi ancak yapı içinde a-Si:H fazının barındırılmasından kaynaklı olabilir (Shah, 2003).

$\mu\text{c-Si:H}$ 'un yasak enerji aralığı 1.1 eV ve a-Si:H ' in ise 1,7 eV civarındadır (Shah, 2003). Böylece $\mu\text{c-Si:H}$ 'un kullanıldığı güneş pilleri uzun dalga boyuna sahip fotonlara da duyarlı hale gelir (Yan v.d., 2003). Ayrıca $\mu\text{c-Si:H}$ 'un sahip olduğu yüksek soğurma katsayısı sayesinde a-Si:H ile ard arda büyütülerek "mikromorf" diye anılan, $\text{a-Si:H} / \mu\text{c-Si:H}$, çok katlı (tandem) güneş pili yapımında ve çok eklemli güneş pilleri için kullanılabilir (Liu, 2010).



Şekil 2.14. Amorf silisyum ve mikrokristal silisyumdan oluşturulan Tandem güneş pilinin spektral tepkisi (Shah, 2003).

Bu yapının avantajı iki farklı yasak enerji aralığına sahip malzeme kullanılarak Güneş spektrumunun daha geniş bir aralıkta soğurulmasıdır (Keppner v.d., 1999). Güneş'e yakın olan katman a-Si:H tarafından soğurulmadan geçen, a-Si:H ' un yasak enerji aralığından düşük enerjili fotonlar bir sonraki katman olan $\mu\text{c-Si:H}$ tarafından soğurularak elektron-deşik çifti oluşması sağlanabilir. Böylece güneş pilinin soğurma aralığı enerjice genişletilebilir. Böylece güneş pilinde soğurmaya

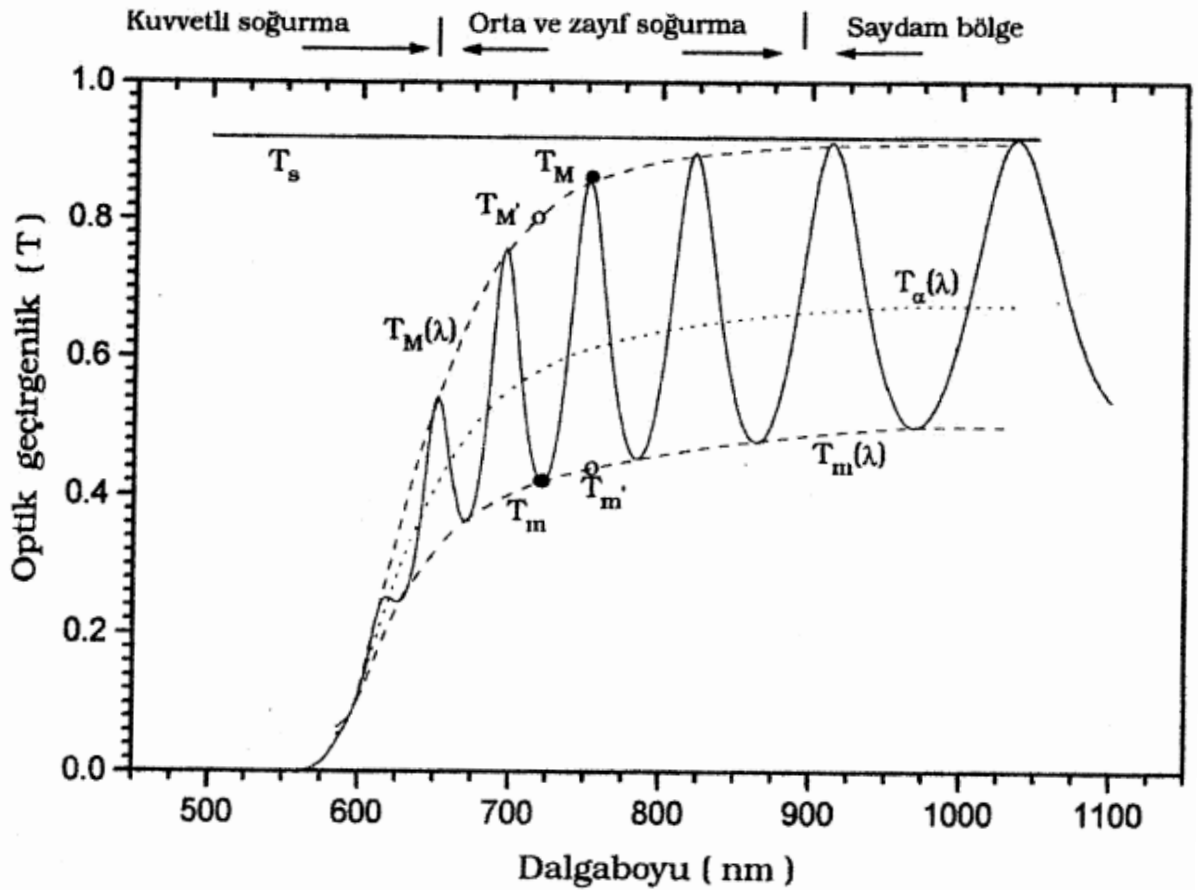
artırmak ve daha uzun süreli kullanım için a-Si:H' ın kalınlığı azaltılarak a-Si:H' da ışık soğurumu ile oluşan kusur yoğunluğu (Staebler-Wronsky etkisi) azaltılır (Liu, 2010).

3. DENEYSEL TEKNİKLER

Bu bölümde $\mu\text{c-Si:H}$ ince film örneklerin optik ve elektriksel karakterizasyonu için kullanılan ölçüm sistemlerinin ve yapı tayini için kullanılan sistemlerin temel çalışma prensiplerinden söz edilecektir.

3.1. Optik Geçirgenlik

Optik geçirgenlik deneyi ile elde edilen verilerle, incelenen filmlerin kalınlığı, optik bant aralığı, dalga boyuna bağlı kırma indisi ve soğurma katsayısı spektrumu bulunabilir. Swanepoel'in (1983) makalesine göre kalınlık geçirgenlik spektrumunun girişim saçaklarından bulunabilir. Gelen ışığın, ince film-hava ve ince film-cam ara yüzeylerinden geçergen yaratacağı çoklu yansımalar sonucu girişim deseni oluşacaktır (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Cam alttaş üzerine üretilmiş bir ince filmin optik geçirgenlik spektrumu (Swanepoel, 1983).

Eğer filmin kalınlığı, yüzey pürüzlülüğü veya asimetric büyüme nedeniyle farklılık gösteriyorsa, saçakların genel şekli korunsa da girişim zayıflaması sonucu optik

geçirgenlik zarf eğrileri birbirine yaklaşır (Swanepoel, 1983).. Bu girişim deseninin saçaklarının tepe ve çukur noktalarına teğet geçen zarf eğrisi çizdirilerek, her uç noktanın sanal (T_M' ve T_m') ve gerçek (T_M ve T_m) teğet noktaları belirlenir. Bu desenin kaçınıcı mertebeden bir girişim deseni olduğu belirlenir. Teğet noktaların değerlerinden yararlanılarak filmin kalınlığı (d) hesaplanır. Dalgaboyuna bağlı kırma indisi değerleri, film kalınlığı yardımı ile belirlenir. Kırma indisinin, $n(\lambda)$, dalgaboyu ile değişimi,

$$n(\lambda) = a \frac{1}{\lambda^2} + n_{KA} \quad (3.1)$$

ifadesi ile verilir. Burada, n_{KA} , uzun dalga boyları için kırma indisinin ulaştığı değerdir ($\lambda \rightarrow \infty$; $n(\lambda) = n_{KA}$) ve a herhangi bir katsayıdır. Uzun dalga boyu için kırma indisi bulunduktan sonra zarf eğrileri değerleriyle enerji düzeylerine göre soğurma spektrumu belirlenir (Swanepoel, 1983).

Soğurma spektrumu belirlenmesiyle $(\alpha hv)^{1/2} - hv$ grafiği çizdirilerek optik yasak enerji aralığı belirlenmeye çalışılır. Bunun için soğurmanın yüksek olduğu bölümden yararlanılır. Bu bölümde optik soğurma katsayısının enerjiye bağımlılığı,

$$(\alpha hv)^{1/2} = \text{sabit}(hv - E_g^{Tauc}) \quad (3.2)$$

şeklindedir (Pankove, 1975, Mok ve O'Leary, 2007). Bu yöntemi Tauc v.d. 1966 yılında önermiştir. İncelemesinde kullandığı a-Si:H filmlerin Tauc optik bant aralığının, film kalınlığı azaldıkça arttığı sonucuna varmıştır (Tauc v.d., 1966). Bunun kalınlık arttıkça kuantum sınırlama etkisinden kaynaklandığını belirtmiştir. Cody v.d. ise 1982' de bu yöntem yerine $(\alpha/hv)^{1/2} - hv$ grafiği çizdirilerek optik bant aralığına karar verilmesini önermiştir (Cody v.d., 1982). Cody v.d.' nin önerdiği bu değişiklik ile optik bant aralığının belirlenmesinde film kalınlığı önemsiz hale gelmiştir (Mok ve O'Leary, 2007).

3.2. Karanlık Akım Ölçümü

Yarıiletkenlerde karanlık akım ölçümü ile aktivasyon enerjisi (E_a) ve karanlık iletkenliğin (σ) sıcaklıkla değişimi bulunabilir. Aktivasyon enerjisinin bulunması ile Fermi enerji seviyesinin iletkenlik bandına göre konumu tespit edilmiş olur (Blakemore, 1974). Sıcaklığa bağlı ölçülen karanlık akım değerlerinden yararlanılarak, örneğe ait aktivasyon enerjisi hesaplanır:

$$I_d(T) = I_0 e^{-\frac{E_a}{kT}} \quad (3.3)$$

Okunan bu karanlık akım değeri ile karanlık iletkenlik ve karanlık iletkenliğin sıcaklıkla değişimi hesaplanabilir. Sıcaklığa bağlı $I_d(T)$ akımı ve elektrotlara uygulanan V gerilimi kullanılarak, $\sigma_{d||}$, karanlık iletkenlik şöyle hesaplanabilir,

$$\sigma_{d||} = \frac{I w}{V l d} \quad (3.4)$$

d , film kalınlığı, w , elektrotlar arası uzaklık, l , kontakların uzunluğudur. Bunu ve aktivasyon enerjisini kullanarak karanlık iletkenliğin sıcaklık bağımlılığını şöyle gösterebiliriz,

$$\sigma_{d||}(T) = \sigma_0 e^{-E_a/kT} \quad (3.5)$$

Burada, T , mutlak sıcaklık, E_a , aktivasyon enerjisi ve k , Boltzmann sabitidir.

3.3. Sabit Fotoakım Yöntemi (CPM)

Sabit fotoakım yöntemi (Constant Photocurrent Method, (CPM)) yarıiletken örneğin fotoiletkenlik özelliğinden yararlanır ve yarıiletken filmlerin derin yerleşik enerji düzeyleri yoğunluğunu ölçen bir tekniktir (Vanecek v.d., 1981, Ötkü v.d.,1997). Sabit fotoakım yönteminde örneğin foton enerjisine karşılık optik soğurma spektrumu $\alpha d \ll 1$ olduğu durum için belirlenir (Vanecek v.d., 1981).

Optik soğurma spektrumunun ikinci bölgesi foton enerjisine üssel olarak bağlıdır. Yarıiletken film üzerindeki paralel iki elektrot arasına homojen foton akısına sahip ışık demeti düşürülerek fotoakım ölçülür ve yüzey etkilerinden kurtulmak için ışığın dalgaboyu uzun seçilir. Böylece gelen fotonlar derinde soğurulacak şekilde, uzun dalgaboylu fotonlar ile deney yapılır. Örnekten okunan fotoakımı sabit tutabilmek için, örnek üzerine düşürülen ışık demetinin dalgaboyu değişikçe akısı da değiştirilir. Böylece yaygın enerji düzeylerindeki taşıyıcı sayısı, yani sözde-Fermi seviyeleri (quasi-Fermi levels), sabit kalır (Simmons ve Taylor, 1971).

Fotoiletkenlik, yarıiletken örnek üzerine ışık düşürülmesi ile oluşturulan fazlalık taşıyıcı elektron ve deşiklerin oluşumu, iletimi ve yeniden birleşimini içeren bir olaydır. Yarıiletken bir filmin fotoiletkenliği şöyle ifade edilir,

$$\sigma_p = e\mu_n(n + \Delta n) + e\mu_h(p + \Delta p) \quad (3.6)$$

Katkılanmamış yarıiletkenlerde $\Delta n \gg n$ olduğu için denklem şöyle yazılabilir,

$$\sigma_p = e\mu_n\Delta n + e\mu_h\Delta p \quad (3.7)$$

Ancak değerlik bandının durum yoğunluğu uzantısı iletkenlik bandının uzantısından daha geniş olduğu içindeşiklerin bu tuzaklar tarafından yakalanması olasıdır. Elektronların ömür süreleri daha uzun olduğu içindeşiklerin sürüklenme mobilitesi, elektronlarınkinden çok çok küçük olur ve denklem şu halini alır,

$$\sigma_p = e\mu_n\Delta n \quad (3.8)$$

Fazlalık taşıyıcıların oluşum hızı,

$$G = \frac{\Delta n}{\tau} \quad (3.9)$$

ile ifade edilir. G , fazlalık taşıyıcı oluşum hızı, τ , fazlalık taşıyıcı ömür süresidir. Bunu fotoiletkenlik denkleminde yerine yazarsak şunu elde ederiz,

$$\sigma_p = e\mu_n\tau G \quad (3.10)$$

Fazlalık taşıyıcı üretim hızı gelen foton akısı cinsinden yazılabilir,

$$G = \frac{\Phi(1-R)\eta(1-e^{-\alpha d})}{d} \quad (3.11)$$

Bunu fotoiletkenlik denkleminde yerine yazarsak,

$$\sigma_p = e\mu_n\tau\Phi(1-R)\eta\frac{(1-e^{-\alpha d})}{d} \quad (3.12)$$

elde ederiz. Φ , gelen foton akısı, $(1-R)$, soğurma yüzdesi, η , kuantum verimliliği, α , soğurma katsayısı, d , film kalınlığıdır. Sabit fotoakım yöntemi orta ve zayıf soğurma bölgesi için kullanıldığından $\alpha d \ll 1$ durumunda geçerlidir. $\alpha d \ll 1$, iken,

$$e^{-\alpha d} = 1 - \alpha d + (\alpha d)^2 - (\alpha d)^3 + \dots \cong 1 - \alpha d \quad ,(\alpha d \ll 1) \quad (3.13)$$

olur ve denklem,

$$\sigma_p = e\mu_n\tau\Phi(1-R)\eta\alpha \quad (3.14)$$

şeklini alır. Fotoiletkenlik dalgaboyundan bağımsız hale getirilmelidir. Zayıf soğurma bölgesinde a-Si:H için elektronu yaygın enerji seviyesine taşıyabilecek her enerji değeri için, yaygın enerji seviyesindeki elektron yoğunluğunu sabit tutacak şekilde foton akısını ayarlanır. Başka bir deyişle foton enerjisi artırıldığında ($h\nu_1 < h\nu_2$) artan fotoakım foton akısının kısılmasıyla ($\Phi_1 > \Phi_2$) dengelenir. Bu sayede her iki dalgaboyu da eşit miktarda elektronu yaygın enerji seviyesine taşıyacak. Böylece sözde-Fermi seviyeleri arası uzaklık, aynı zamanda *ayırma enerjileri* (demarcation energies) arasındaki fark, dolayısıyla etkin yeniden birleşme merkezlerinin sayısı sabit kalacaktır. Böylece bu bölgedeki yeniden birleşme olasılığı sabit tutulmuş olur ve ömür süresi (τ), yani elektronun yaygın enerji seviyesinden bu bölgeye düşene kadar ki yaygın enerji bandında geçirdiği süre, sabit tutulup dalgaboyundan bağımsız hale getirilmiş olur. Ayrıca zayıf soğurma bölgesinde R (yansıma) katsayısının dalgaboyuna göre değişimi CPM'in çalışma aralığı için çok küçük değerler olduğu için, R de sabit, dalgaboyundan bağımsız kabul edilebilir. η , ise yasak enerji aralığından büyük fotonlar için sabit kabul edilir (Kocka, 1988). Elektronların yaygın düzey mobilitesi, μ_n , zaten dalgaboyundan bağımsızdır. Bu durumda fotoiletkenlik dalgaboyundan bağımsız hale gelir. Deney boyunca fotoakımı sabit tutmak amacıyla foton akısı Φ sabit tutulur. Buna göre foton akısı ile soğurma katsayısı birbirine bir sabit ile bağlanır:

$$\frac{1}{\Phi} = B\alpha(\lambda) \quad (3.15)$$

Burada, B , sabittir. Fotoakım sabit tutularak dalgaboyuna karşılık değişen foton akısını (Φ) ölçerek, seçilen dalgaboyu aralığı için soğurma katsayısı değerleri ($\alpha(\lambda)$) hesaplanır.

Foton enerjisine bağlı elde edilen soğurma spektrumu verileri ile $\ln(\alpha(h\nu)) - h\nu$ grafiği çizdirilir ve $\alpha = \text{sabit} e^{\frac{h\nu}{E_0}}$, bağıntısı ile E_0 , Urbach parametresi elde edilir. Urbach parametresi değerlik bandı uzantısının büyüklüğünün bir ölçüsüdür (Urbach, 1953, Cody, 1992).

3.4. Raman Saçılması

Raman spektroskopisi titreşime duyarlı olan bir spektroskopi tekniğidir (Schroder, 1998). Raman spektroskopisi malzemedeki kristalleşme miktarını öğrenmek için kullanılır (Gordijn, 2005, Liu, 2010). Tek dalgaboylu lazer ışını malzeme üzerine

düşürülür ve malzemeden yansıyan ışık daha çok gönderilen ışığın dalgaboyunu içinde barındırır ama şiddet değeri çok düşükte olsa farklı dalgaboylarını da içerir (Schroder, 1998). Malzeme üzerine düşen fotonların bir kısmı Rayleigh saçılması olarak adlandırılan esnek saçılmaya uğrar ve enerjisini değıştirmeden yansırken, bir kısmı da esnek olmayan saçılmalara uğrar. Esnek olmayan saçılmalar yüzden frekansında kaymalar olarak yansır ve bu kaymalar;

$$hv_s = hv_0 \pm \Delta E \quad (3.16)$$

denklemi ile verilir. Burada hv_s , yansıyan fotonun enerjisi, hv_0 , örneğe gönderilen fotonun enerjisi ve ΔE ise örneğe gelen ışının optik fononlar ile etkileşmesi sonucu (Schroder, 1998), fonon yaratılması ya da soğurulması ile oluşan enerji kaymasıdır. Örneğe gelen foton katıda fonon oluşturur ise yansımada enerjisi düşer ve Raman Stokes saçılması gerçekleşmiş olur. Eğer gönderilen foton katıdaki fononların enerjisini soğurarak, fononları yok ederek yansır ise enerjisi artmıştır ve bu Raman anti-Stokes saçılması olarak adlandırılır (Schroder, 1998, Gordijn, 2005). Raman spektrumundaki kaymalar katı içindeki fonon yoğunluğunun göstergesidir (Gordijn, 2005).

Raman spektroskopisi kristal yapıya duyarlıdır ve farklı kristal yönelimleri, farklı Raman kaymalarına sebep olacaktır. Örneğin, mikrokristal silisyumda çekirdek çapı 100 Å' ün altında ise Stokes kayması genişleyecek ve asimetric olacaktır. Bunun yanı sıra amorf silisyumun sinyali çok daha geniş olacaktır (Schroder, 1998).

Raman spektroskopisi ile elde edilen sinyallerin altında kalan alanların oranı bulunarak kristalleşme oranı belirlenir (Gordijn, 2005). $\mu\text{c-Si:H}$ örneklerde gözlenmesi beklenen şiddeti en yüksek piklerin konumu 480 cm^{-1} , 500 cm^{-1} ve 520 cm^{-1} 'dir (Iqbal v.d., 1980). 480 cm^{-1} piki a-Si:H fazda enine optik (Transverse-optic) fononlara aittir, 500 cm^{-1} ise 10 nm'den daha küçük kristal çekirdeklerinin varlığını işaret eder (Iqbal v.d., 1980), 520 cm^{-1} piki ise kristal silisyumunda oluşan enine optik fononların varlığını işaret eder (Kroely, 2010).

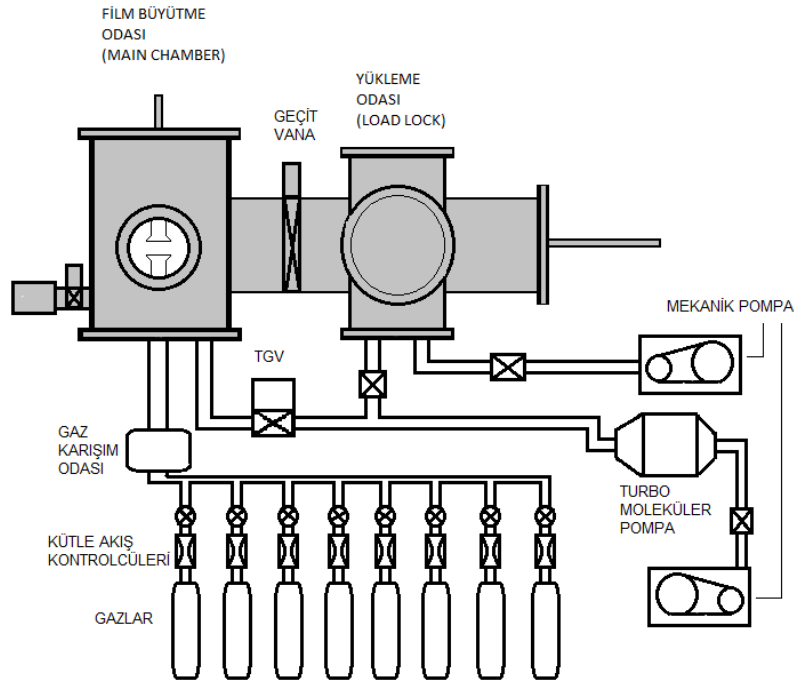
4. ÖRNEK HAZIRLAMA KARAKTERİZASYON VE ÖLÇÜM DÜZENEKLERİ

Önce ki bölümde örneklerin büyütüldüğü vakum sistemi ve karakterizasyon sistemlerinin temel çalışma prensibinden söz edildi. Bu bölümde ise örneklerin büyütülmesi için kullanılan sistem ile optik ve elektriksel karakterizasyon için kullandığımız sistemlerin düzenleniminden ve ölçüm tekniklerinden söz edilecektir.

4.1. PECVD

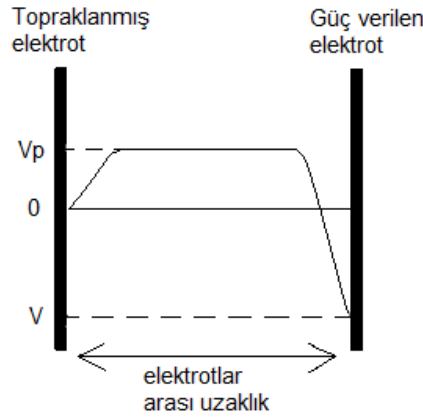
Plazma destekli kimyasal buhar ile film büyütme, film büyütme teknikleri arasında oldukça çok kullanılan bir tekniktir. Bu yöntemle hazırlanan filmlerin yüzey homojenitesi ve tekrarlanabilirliği diğer yöntemlere göre daha yüksek olduğundan PECVD yöntemi film büyütme için tercih edilen bir yöntemdir.

Tez çalışmasında kullanılan $\mu\text{-Si:H}$ ve a-Si:H örnekler plazma destekli kimyasal buhar ile film büyütme yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır. Kullanılan PECVD sistemi Şekil 4.1' den de görüleceği üzere bir film büyütme kazanı bir de yükleme odasından oluşmaktadır. Film büyüme kazansı yatay konumlandırılmış karşılıklı iki elektrot içerir. Dışarıdan uygulanan elektrik sinyali ile elektrotlar bir sığaç gibi davranırlar. İki elektrottan üstteki topraklanmıştır ve alttaş topraklanmış elektrotta tutturularak film büyütülür.



Şekil 4.1. 2006 yılında yapılan PECVD sisteminin şeması.

Örnekler 1"x1" boyutlarında Corning 7059 cam ve p-tipi silisyum dilim (Bor katkılı, Cz 110, 1-30 Ω cm) alttaşları üzerine büyütülmüştür. Alttaşlar film büyütülmeden evvel bir temizlik aşamasından geçmiştir. (1) Yağ tabakasından arındırılmaları amacıyla 4 – 5 molarlık NaOH çözeltisinde 1 saat bekletilip sonra saf su ile yıkanmıştır. (2) yüzey oksit tabakasından arınmaları için derişik HCl asit içinde 5 dakika bekletilmiştir ve daha sonra ultrasonik temizleyici kullanılarak saf su içinde 5 dakika süreyle yıkanmıştır. Sistem öncelikle mekanik pompa ile sonra turbo moleküler pompa ile pompalanarak vakuma alınır. a-Si:H büyütebilmek için sadece silan (SiH_4) gazı kullanmak yeterli iken $\mu\text{c-Si:H}$ ince film büyütme işleminde kristalleşmeyi sağlayabilmek için silan gazı hidrojen gazı ile değişik oranlarda seyreltilerek vakum kazanına verilir. Film büyütme işlemi esnasında alttaş sıcaklığını ayarlayabilmek için ısıtıcıya akım sürülür. Gazların akış hızı kütle akış kontrolcöleri (mass flow controller) tarafından kontrol altına alınıp film büyütme kazanının basıncı sabitlendikten sonra RF (13.56 MHz) gücü uygulanarak ortamdaki gaz tanecikleri hızlandırılmış elektronlarca uyarılarak ve iyonize edilerek plazma oluşturulur ve film büyütme işlemi başlatılmış olur.

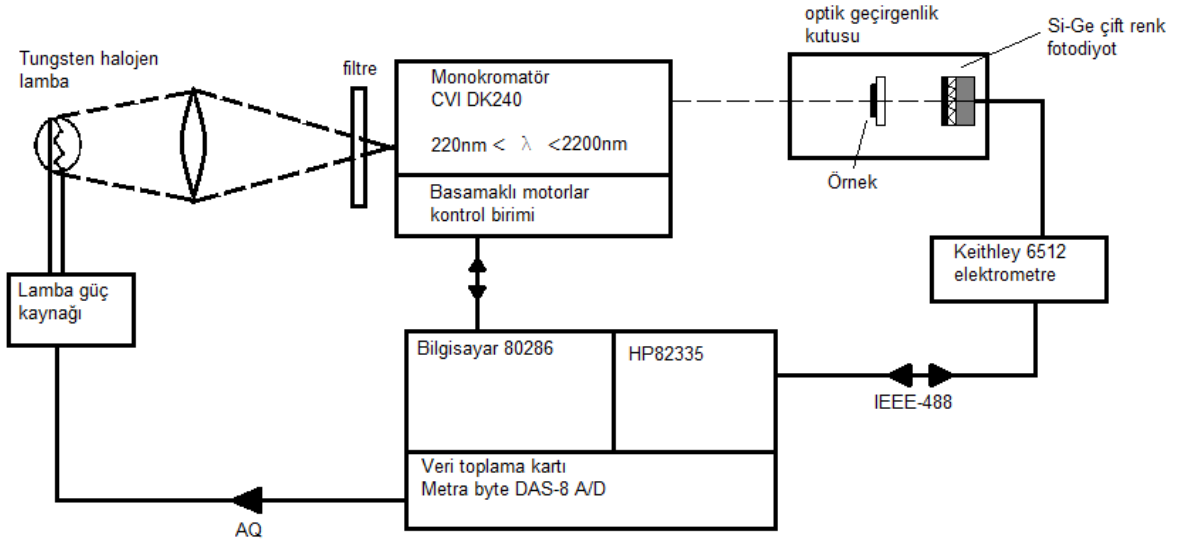


Şekil 4.2. Elektrotlar arasında oluşturulan plazma ve elektrotların potansiyeli.

Film büyümesi sırasında elektrotların sahip olduğu potansiyeller Şekil 4.2' deki gibidir. Elektronlar plazma içinde oluşturulan radikallere göre daha küçük kütleye sahip olduklarından uygulanan RF sinyal ile elektrotlara çabuk ulaşırlar. Bu yüzden plazma sahip olduğu iyonlar ve elektronlardan dolayı bir potansiyele sahip iken topraklanmış elektrot sıfır potansiyelde, karşıt elektrot ise yüksek kütleli iyonlara göre daha çabuk oraya varan elektronlardan dolayı negatif bir potansiyelde kalır (Liu, 2010, Kondo ve Matsuda, 2004).

4.2. Optik Geçirgenlik Ölçüm Düzenegi

Optik geçirgenlik ölçüm düzenegi Şekil 4.3'te gösterildiği gibidir. Kuartz halojen lambanın aydınlatma şiddeti, lambaya akım süren DC güç kaynağının bağlı olduğu bilgisayarca kontrol edilir. Lambadan elde edilen beyaz ışık CVI Digikrom 240 monokromatör yardımıyla çıkışta istenilen dalgaboyunda ışık olarak alınır. Bu deneyde tez için üretilen örneklerin yeterince kalın olmaması nedeni ile optik geçirgenlik girişim saçakları istenilen sayıda olmamıştır. Saçak sayısını artırabilmek için daha uzun dalgaboylarında deney yapmak gerekliliği doğar. Öte yandan $\mu\text{-Si:H}$ yasak enerji aralığı da a-Si:H ile kıyaslandığında daha küçülmelidir. Bu nedenle optik geçirgenlik ölçümleri standart olarak hem Si (400 – 1120 nm) hem de Ge (1080 – 1700 nm) p-i-n fotodiyotlar ile yapılmıştır. Bu sayede kalınlık belirlemek için elde edilen saçakların sayısının artması ve daha iyi bir şekilde kalınlık hesaplanması yapılmıştır. Deney süresince lambanın aydınlatma şiddeti değiştirilmemiştir. İlk olarak örnek takılmadan aydınlatmada dedektörden okunan kısa devre akımı verileri bilgisayara kaydedilmiş, daha sonra örnek takılınca aydınlatmada dedektörden okunan kısa devre akımı verileri bilgisayara ayrı bir dosya olarak kaydedilmiştir ve bu kısa devre akımlarının birbirine oranı mikrokristal silisyum filmin optik geçirgenlik verileri olarak belirlenmiştir.

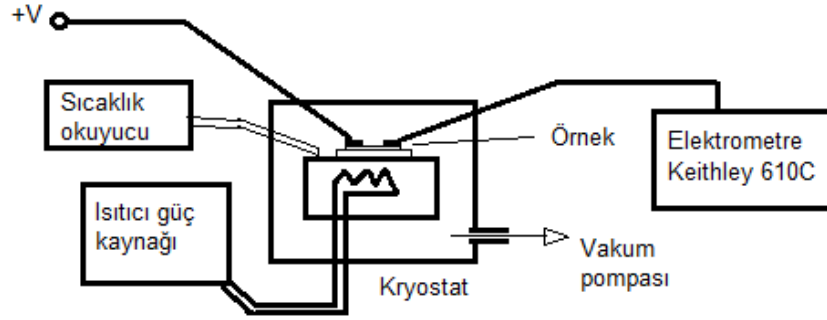


Şekil 4.3. Optik geçirgenlik ölçüm düzenegi şeması.

4.3. Karanlık Akım Ölçüm Düzenegi

Karanlık akım ölçümü düzenegi Şekil 4.4'teki gibidir. Bu deneyde üzerine vakumda buharlaştırma tekniği ile birbirine koştut kontak atılmış örneği krayostatın örnek tutucusuna yerleştirilir. Örnek yüzey üzerindeki paralel iki elektrottan alınan

elektriksel bağlantılar sağlanır. Vakum ortamında güç kontrolcüsü ile ısıtarak, karanlık bir ortamda belirli bir sıcaklıkta bir süre tavllanır. Tavlama işleminden sonra örnek soğutulmaya başlanır ve aynı anda örneğe gerilim uygulanarak elektrotlar arasından karanlık akım ölçümü yapılır. Karanlık akım ölçümü tavlama sıcaklığından başlanarak azaltılan belirli sıcaklık aralıkları ile kaydedilir.

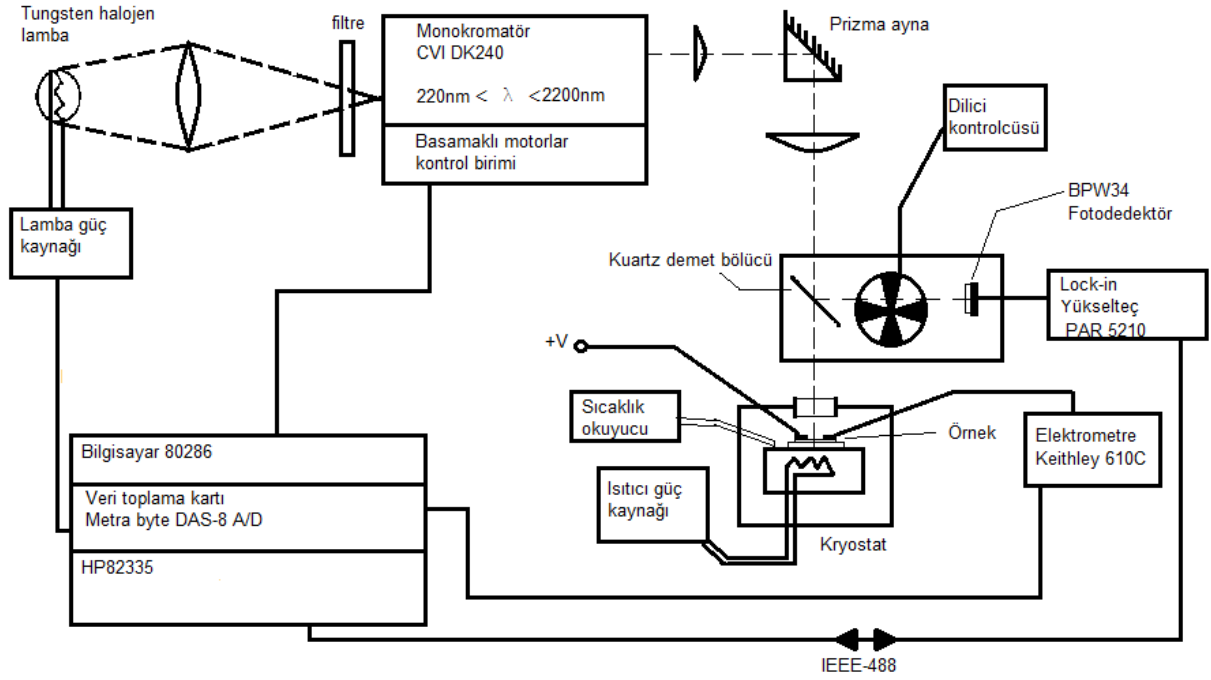


Şekil 4.4. Karanlık akım ölçüm düzeneği şeması.

4.4. Sabit Fotoakım Yöntemi

Sabit fotoakım ölçümü deney düzeneği Şekil 4.5'deki gibidir. Örnek karyostat içine yerleştirildi. Örneğin elektriksel bağlantıları üzerine daha önceden ısı buharlaştırma yöntemi ile büyütülmüş paralel elektrotlara karyostat içindeki bağlantı uçlarının dokundurulması ile alınır. Fotoakım oluşturulabilmesi için örnek üzerine düşürülen homojen dağılıma sahip monokromatik ışık demeti optik olarak hizalanarak film üzerindeki paralel iki elektrot arasına düşürülür ve uygulanan sabit gerilim değerinde en yüksek fotoakımı sağlayacak şekilde hizalanır. Oda sıcaklığında, film üzerindeki iki paralel elektrot arasında oluşturulan fotoakım Keithley 610C elektrometre ile okunur.

Fotoakım oluşturmak amacı ile monokromatörden çıkan ışık demeti filme ulaşmadan önce bir demet bölücünden geçer ve ışık demetinin belli bir oranı BPW34 fotodiyot üzerine, ışık dilici ile dilinerek, düşürülür. Fotodiyot üzerine düşürülen dilinmiş ışığın oluşturduğu fotoakım Kilitli yükselteç ile okunur.



Şekil 4.5. Sabit fotoakım ölçüm düzeneği şeması.

Deney süresince değişmez tutulacak fotoakımı belirlemek için monokromatörün ışık kaynağının şiddeti en büyük seviyeye getirilir. Işık şiddeti en büyük değerinde iken ölçüm yapılacak dalgaboyu aralığı taranarak örnek üzerinde oluşan en düşük fotoakım değeri belirlenir. Belirlenen fotoakım değeri lambanın spektrumuna, monokromatörün kırınım ağının spektrumuna ve örneğin davranışına bağlıdır.

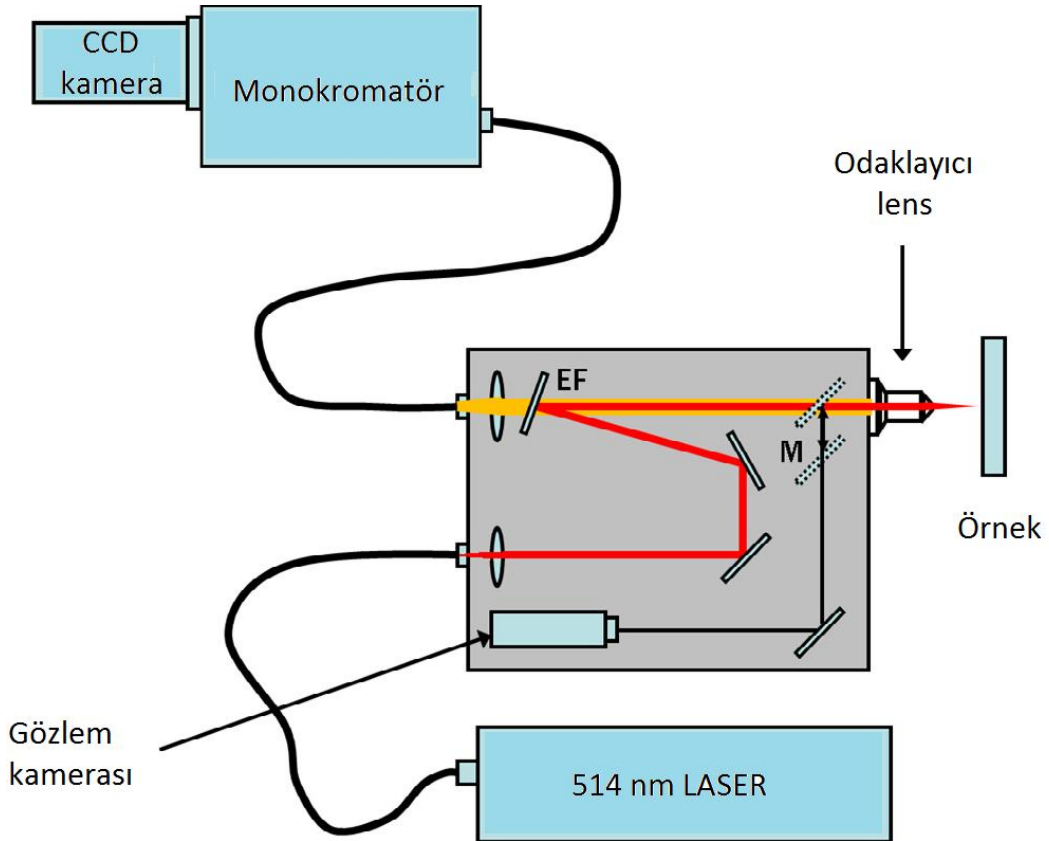
En düşük fotoakım değeri belirlendikten sonra deneye başlanır. Deneyde ölçüm almak için kullanılan program ilk olarak monokromatöre istenilen dalgaboyuna gitmesi için komut verir. Sonrasında o dalgaboylu ışık demeti için örnek üzerinden okunan fotoakım değeri belirlenen en düşük fotoakım değerinden farklı ise program ışık kaynağının şiddetini artırılması ya da azaltılması yönünde komut vererek belirlenen akım değeri yakalanmaya çalışılır. Eğer o dalgaboyu için ölçülen akım en düşük akım değerinden daha düşük ise fotoakımı artırabilmek için foton akısı artırılmaya çalışılır. Ölçülen akım değeri belirlenmiş en düşük akım değerine belirlenen hata aralığı içinde yaklaştığı zaman art arda 10 kez ölçüm alınır. Bu hata aralığı örneklerin fotoiletkenlikleri farklı olduğundan her örnek için farklı hata aralığı değeri girildi. Eğer art arda alınan ölçümlerde bu hata aralığının dışına çıkmış ise ölçüm kaydedilmeden fotoakım yeniden ayarlanmaya çalışılır. Eğer alınan ölçümlerde hata aralığının dışına çıkmamış ise Kilitli yükselteç

tarafından dedektördeki kısa devre akımı ölçülür ve bilgisayara aktarılır. Ölçüm yüksek dalgalılarından başlanılarak kısa dalgalılarına doğru alınır.

Program her dalgalı için ölçtüğü kısa devre akım değerinden, foton akısını ve böylece bağıl soğurma katsayısını hesaplar ve bir kütüğe yazar.

4.5. Raman Saçılması

Hazırlanan örneklerin kristalleşme oranını belirlemek için ihtiyaç duyulan Raman saçılması deneyi Sabancı Üniversitesi Nanoteknoloji Araştırma ve Uygulama merkezi'nde (SUNUM) yaptırılmıştır (Renishaw inVia Reflex Model Raman Spectrometer). Raman spektrumu ölçümü için demet kalınlığı $\sim 2\mu\text{m}$ olan 514nm dalgalı Ar lazer kullanılmıştır. Cam üzerine büyütülmüş örneklerden yansıtıcı geometri kullanılarak, 200 cm^{-1} ile 700 cm^{-1} aralığı, $\sim 1.2\text{ cm}^{-1}$ 'lik kayma adımlarıyla taranmıştır.



Şekil 4.6. Geri yansıtıcı Raman spektroskopisine örnek (Brambilla v.d., 2013).

5. DENEY VERİLERİ VE TARTIŞMA

Önceki bölümlerde ince film örneklerin elektriksel ve optik özelliklerinin belirlenmesi için kullanılan yöntemler kuramsal açıdan incelendi ve bu yöntemlerde kullanılan deney düzenekleri ile deneysel ayrıntılar verildi. Bu bölümde ise Corning 7059 cam ve p-tipi silisyum dilim (Bor katkılı, Cz 110, 1-30 Ωcm) alttaşları üzerine kesintisiz seyreltme yöntemi ile büyütülmüş $\mu\text{c-Si:H}$ ve a-Si:H filmlerin daha önce anlatılan karakterizasyon yöntemleriyle belirlenen deneysel sonuçları kullanarak üretilen örneklerin elektriksel ve optik özellikleri üzerine tartışılacaktır.

5.1. Örneklerin Fiziksel Özelliklerinin Belirlenmesi

Tez çalışması boyunca, $\mu\text{c-Si:H}$ ince film örnekleri elde edebilmek için farklı kazan basıncı, alttaş sıcaklığı, RF güç ve akış hızları parametreleri ile birçok deneme yapılmıştır. Bu örnekler Corning 7059 cam ve p-tipi silisyum dilim (Bor katkılı, Cz 110, 1-30 Ωcm) alttaşları üzerine kesintisiz seyreltme yöntemi izlenerek büyütülmüştür. Bu filmlerin büyütülmesi için SiH_4 ve H_2 gaz karışımları kullanılmıştır. Bu karışımın seyreltme oranı akış hızlarına göre şöyle belirlenmiştir,

$$d_H = \frac{f[\text{H}_2]}{f[\text{H}_2] + f[\text{SiH}_4]} \quad (5.1)$$

Örnekler farklı seyreltme oranlarında büyütmesi sırasında H_2 akış hızı tüm örnekler sabit tutulmuştur (100 sccm). SiH_4 gazı akış hızı ise 1 sccm ile 17 sccm arasında değiştirilerek seyreltme oranı %99 ile %85 arasında ayarlanmıştır. Film büyütme işleminde seyreltme parametresinin yanı sıra incelenen bir diğer parametre de örnek büyütme için uygulanan RF güç değeridir. Mikrokristal silisyum büyütebilmek için yapılan güç incelemelerinde sabit bir seyreltme değeri için RF güç değeri 10 W ile 30 W arasında, 5 W aralıklarla incelenmiştir. Çizelge 5.1'de tez için örnek büyüme koşullarını görebiliriz.

Çizelge 5.1. Tez çalışması için örnek büyütme koşulları.

Örnek adı	d_H (%)	Alltaş sıcaklığı (°C)	RF gücü (W)	Basınç (mTorr)	Hazırlama süresi (dk)	Büyütme hızı (nm/dakika)
D01	0	300±20	10±2	200±20	60±5	
E1	91	300±20	10±2	200±20		
E2	93	300±20	10±2	200±20		
E3	94	300±20	10±2	200±20		
E4	96	300±20	10±2	200±20		
E5	98	300±20	10±2	200±20		
E6	99	300±20	10±2	200±20		
E23	99±4	150±20	20±2	1900±50	180±5	
E28	98±4	150±20	20±2	1900±50	180±5	1,5±0,1
E29	94±5	150±20	20±2	1900±50	180±5	4,7±0,1
E30	91±4	150±20	20±2	1900±50	180±5	3,9±0,1
E31	85±5	150±20	20±2	1900±50	60±5	4,2±0,1
E32	99±4	150±20	15±2	1900±50	180±5	
E33	99±4	150±20	25±2	1900±50	180±5	
E34	99±4	150±20	30±2	1900±50	180±5	

5.1.1 Raman Saçılması ile Malzeme Karakterizasyonu

Örneklerimizde eğer varsa kristalleşme oluşumunu ve kristalleşme oranını belirlemek için Raman saçılması kullanılmıştır. Raman saçılması yöntemi için Sabancı Üniversitesi' ndeki sistem kullanılmıştır. Raman saçılması incelemesi yapılan örnekleri PECVD sisteminde üretilen $\mu\text{-Si:H}$ örneklerin, en uygun üretim koşullarının belirlenmesi için alttaş sıcaklığı (150°C ve 300°C), hidrojen seyreltme oranları ve RF gücü taranan örnek kümeleri Raman saçılması deneyi için seçilmiştir. Raman saçılması incelemesi 200 cm^{-1} ile 700 cm^{-1} dalga sayısı değerleri arasında yapılmıştır.

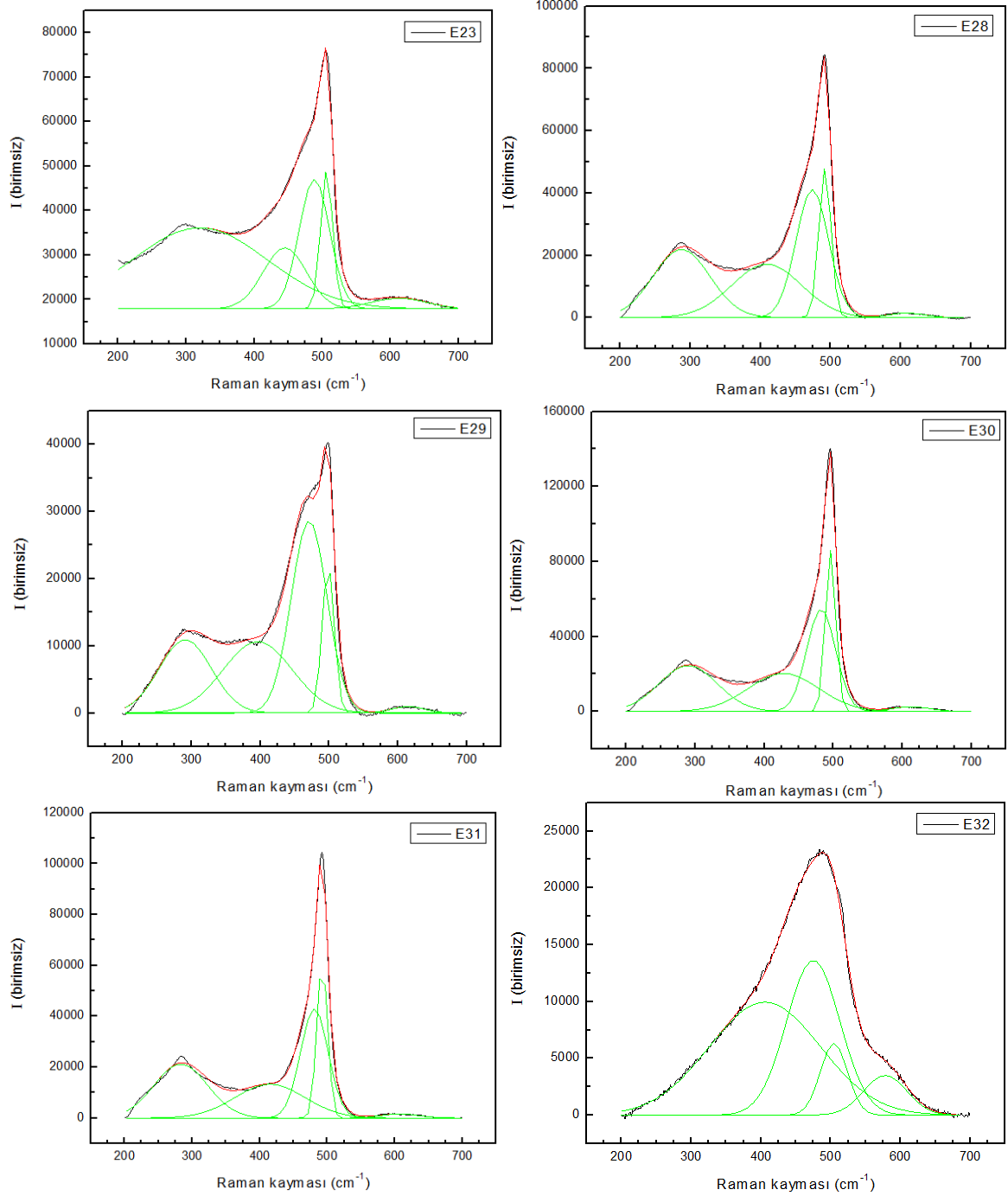
Raman saçılması yöntemi ile elde edilen verilerle çizdirilen grafiklerden kristalleşme oranı belirlenmesi amaçlanmaktadır. Bu yüzden çizdirilen grafiğin şekline en uygun eğriyi elde edebilmek için çoklu Gauss fonksiyonu ile fonksiyon ataması işlemi kullanılmıştır. Kristalleşme oranı bu fit edilen fonksiyonların merkez noktaları belirlenerek altlarında kalan alanların oranları ile tespit edilmiştir.

$$X_c = \frac{I_c + I_m}{I_c + I_m + I_a} \quad (5.2)$$

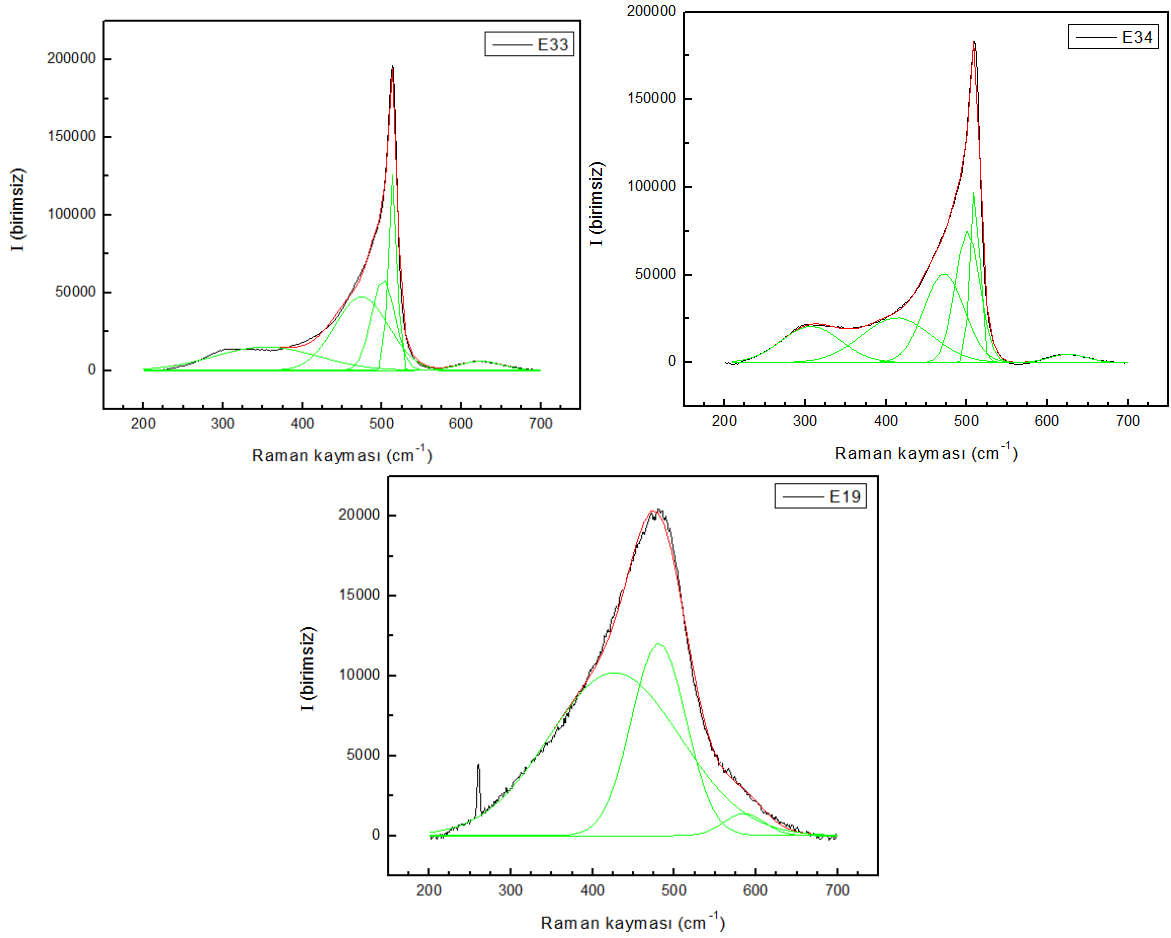
Burada I_c ve I_m farklı büyüklükteki kristal fazların Raman kayması spektrumundaki belirlenen merkez noktaların altında kalan alanları temsil etmektedir, I_a ise amorf fazın alanını temsil ediyor. Itoh v.d. (2000) bu fazlardan elde edilen sinyallerin Raman kaymaları dalga sayısı değerleri 520 cm^{-1} (k_c), 510 cm^{-1} (k_m) ve 480 cm^{-1} (k_a) olarak vermiştir (Iqbal v.d., 1980, Itoh v.d., 2000, Li v.d., 2010). Bizim elde ettiğimiz Raman saçılması verilerine göre çizdirdiğimiz grafiklerde her örnek için yaptığımız fonksiyon ataması işleminde gauss fonksiyonlarının merkez noktaları farklı değerlerdedir. Kristalleşme gördüğümüz örneklerde fonksiyon atama işlemi sırasında kendi belirlediğimiz modların merkez noktaları ve altında kalan alanlar ile kristalleşme oranları Çizelge 5.1.1' de verilmiştir. Şekil 5.1'de ise fonksiyon ataması işleminin elde edilen spektrumlar ile uyumunu ve merkez noktaları hangi dalga sayısına denk gelecek şekilde fonksiyon atadığımızı görebiliriz.

Çizelge 5.1.1. Kristalleşme görülen örneklerin Raman saçılma sinyallerine uygun fit etme işleminden elde edilen sinyallerin merkez dalga sayıları, bu sinyaller altında kalan alanları ve kristalleşme oranları çizelgesi.

Ör. adı	$k_c(\text{cm}^{-1})$	$k_m(\text{cm}^{-1})$	$k_a(\text{cm}^{-1})$	$I_c(\text{birimsiz})$	$I_m(\text{birimsiz})$	$I_a(\text{birimsiz})$	$X_c(\%)$
E19			480,9± 1,2			1x10 ⁶ ± 8,9x10 ⁴	0
E23	506,3± 3,3		488,3± 4,2	6,9x10 ⁵ ± 2,3x10 ⁴		1,6x10 ⁶ ± 1,9x10 ⁵	30± 3
E28	491,7± 2,3		473,8± 2,2	1,1x10 ⁶ ± 2,4x10 ⁴		2,4x10 ⁶ ± 1,2x10 ⁵	30± 2
E29	498,6± 2,5		470,9± 4,1	4,8x10 ⁵ ± 1,7x10 ⁴		1,8x10 ⁶ ± 1,5x10 ⁵	21± 2
E30	495,9± 2,2		482,4± 6,7	1,6x10 ⁶ ± 3,0x10 ⁴		2,8x10 ⁶ ± 9,4x10 ⁴	37± 1
E31	492,6± 3,5		480,9± 1,1	1,2x10 ⁶ ± 2,3x10 ⁴		2,2x10 ⁶ ± 7,1x10 ⁴	36± 1
E32	504,6± 4,4		475,0± 3,3	3,1x10 ⁵ ± 8,3x10 ⁴		1,3x10 ⁶ ± 1,7x10 ⁵	19± 6
E33	513,3± 1,8	501,4± 5,7	474,3± 4,3	1,7x10 ⁶ ± 3,6 x10 ⁴	2,2x10 ⁶ ± 1,1x10 ⁵	4,0x10 ⁶ ± 1,1x10 ⁵	49± 2
E34	510,1± 2,9	500,8± 1,2	471,7± 2,7	1,5x10 ⁶ ± 2,5x10 ⁴	2,8x10 ⁶ ± 4,0x10 ⁵	3,2x10 ⁶ ± 9,9x10 ⁵	58± 12

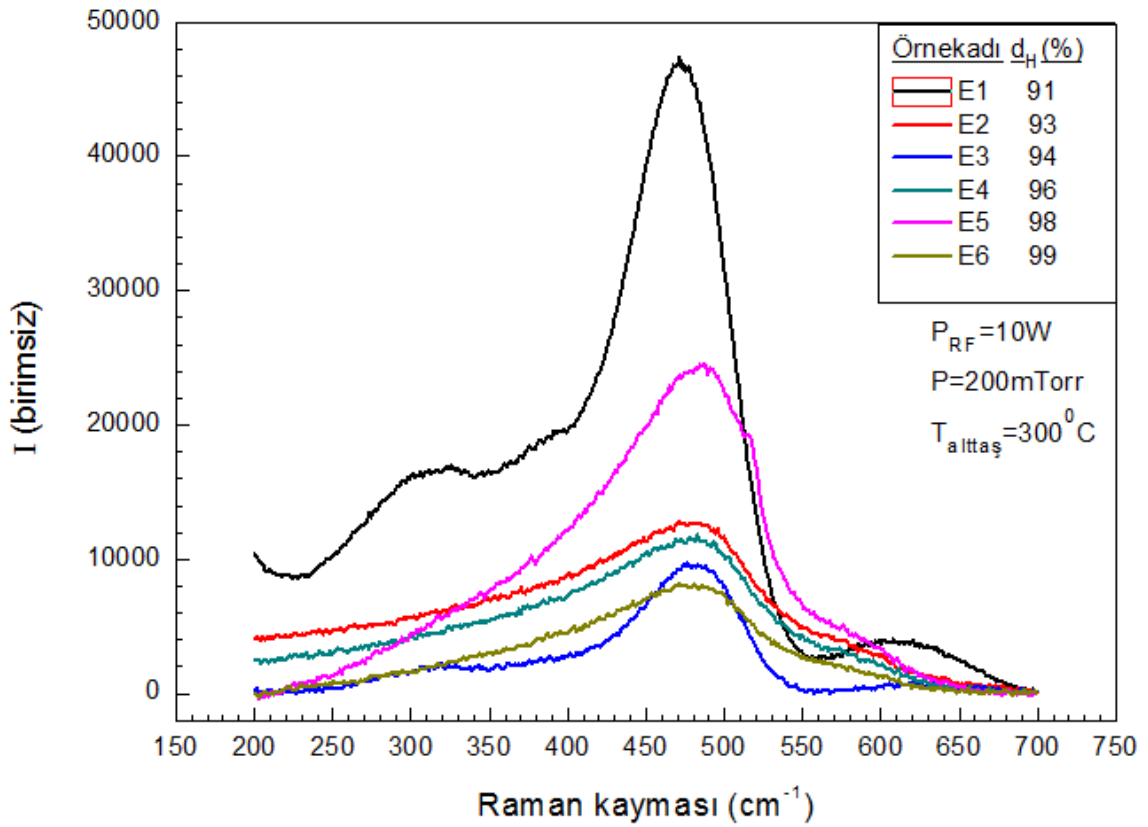


Şekil 5.1. Aynı basınç, altış sıcaklığında, fakat farklı seyreltme ve farklı RF güç uygulamaları ile büyütülmüş örneklerin Raman spektrumlarına uygulanan fonksiyon atama işlemi sonucu ölçümden gelen veriler ile oluşturulan grafiklerin uyumu (yeşil çizgiler, fonksiyon atamalarına, kırmızı çizgiler bu atamaların süper pozisyonuna aittir ve siyah çizgiler Raman saçılmasından gelen sonuçlardır).



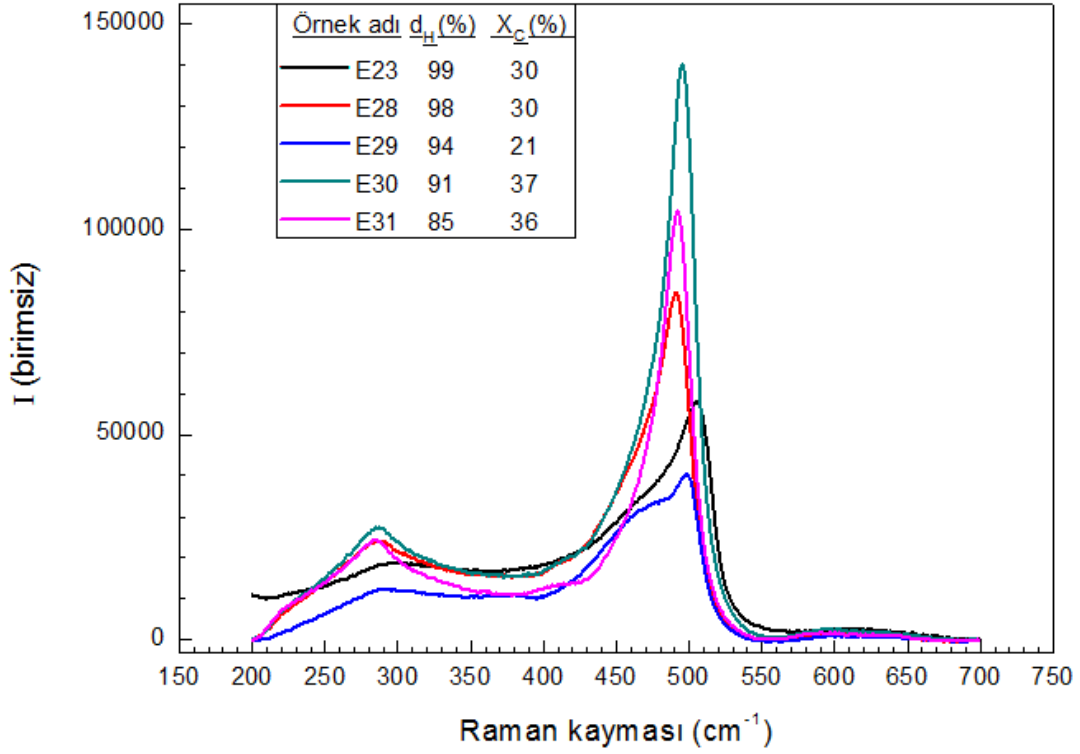
(Şekil 5.1.'in devamıdır.)

Şekil 5.2'de farklı seyreltme oranlarında ($d_H = f[H_2]/(f[H_2] + f[SiH_4])$), 200 mTorr basınç altında, 300°C alttaş sıcaklığında ve 10 W RF gücü ile büyütülen örnek serimizin Raman saçılması karşılaştırmasını görebiliriz (yeşil çizgiler, fonkiyon atamalarına, kırmızı çizgiler bu atamaların süper pozisyonuna aittir ve siyah çizgiler Raman saçılmasından gelen sonuçlardır). 10 W RF güç ile büyütülen serideki örneklerden elde edilen Raman saçılması sinyalinin tepe noktası hepsi için $\sim 480 \text{ cm}^{-1}$ ' dir. Bu da bize 10 W'ta büyütülen seri için hiçbirinde kristalleşmeye rastlanmadığını göstermektedir. Ancak bu serinin yanı sıra Şekil 5.1' de Raman saçılması grafiği görülen 1900 mTorr' da, %99 seyreltme ve yine 10 W'ta büyütülen E19 adlı örnekte de kristalleşme gözlenememiştir. Buna göre kristalleşme için sıcaklık, ortam basıncı ve alttaş sıcaklığının yanı sıra büyütme sırasında uygulanan RF gücü de filmin yapısının nasıl olacağını belirleyen önemli bir etkidir. Kristalleşme için Şekil 2.8' deki enerji diyagramı gibi bir eşik vardır diyebiliriz.



Şekil 5.2. Farklı seyreltme değerlerinde ve 10 W RF gücü uygulanarak büyütülen örneklerden elde edilen Raman saçılması spektrumlarının değişiminin karşılaştırılması.

Şekil 5.2'deki Raman saçılması karşılaştırmalarından görülüyor ki seyreltme oranı değiştiğinde şiddetler de farklılaşmaktadır. Her ne kadar şiddet bağlı olsa da, ölçümlerin aynı sistemde ard arda alınması nedeniyle bu şiddet farklılıklarının film kalınlığından kaynaklandığı düşünülebilir. En yüksek saçılma şiddeti %91 seyreltme oranı ile büyütülen örnekte ölçüldüğünden ve seyreltme silan akışındaki artış ile azaldığından bu film diğerlerine göre daha kalın olmuştur denilebilir. Buna göre film büyümesi için ortamda silan gazının kısmi basıncı artması ile film büyüme hızının artışı sağlanıyor diyebiliriz. Ancak 10 W RF güç ile büyütülen hiçbir örnekte kristalleşmeye ait 510 cm^{-1} ve 520 cm^{-1} dalga sayısı civarındaki sinyal gözlenmemesi kesintisiz seyreltme ile büyütümede gerçekleşmesi beklenen yüzey difüzyonu ve kimyasal tavlama süreçlerinin yeterince etkin olmadığı bir göstergesidir. Aşındırma modeli her ne kadar etkindir diyebilirsek de, bu işlemin de kristalleşme için gerekli olarak alt yüzeydeki bağların deforme edilmesi ve amorf yapının rahatlatılması sürecini yeterince gerçekleştiremediğini söyleyebiliriz.

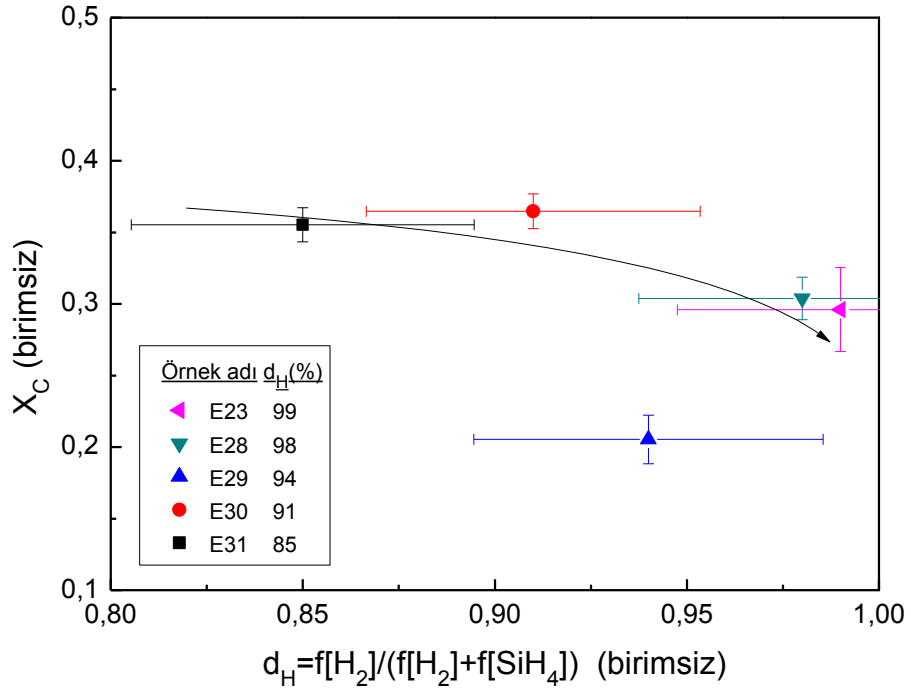


Şekil 5.3. Farklı seyreltme oranlarında, 20 W RF gücü uygulanarak büyütülmüş örneklerin Raman saçılması spektrumlarının değişiminin karşılaştırılması.

Şekil 5.3' de farklı seyreltme oranlarında ($d_H = f[H_2]/(f[H_2] + f[SiH_4])$), 1900 mTorr basınç ortamında 150°C alttaş sıcaklığı ile 20 W RF gücü uygulanarak büyütülmüş örneklerin Raman saçılması grafiklerinin karşılaştırması verilmiştir. Çizelge 5.1.1'den, Şekil 5.3'deki çizelgeden ve Şekil 5.4'den de görülmektedir ki 20 W RF gücü ile büyütülen örneklerde literatürde bahsedildiğinin aksine seyreltme oranını arttıkça kristalleşme oranı kısmen azaldığı görülmektedir. Kristalleşme oranının değişiminin seyreltme oranı değişimi ile düzgün davranışa sahip olmamasının yanı sıra kristalleşme oranları değerlerinin değişiminin birbirleri arasındaki fark da görece çok fazla değildir.

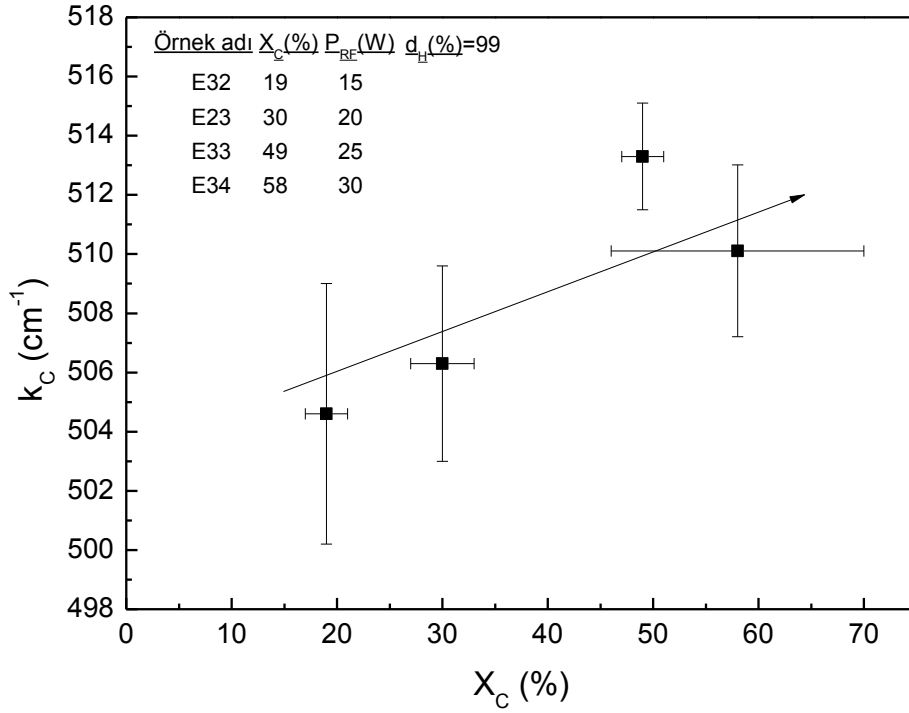
Bu durum film büyütümü esnasında seyreltmeyi artırmak için silan gazı akışının azaltılmasından kaynaklı olabilir. Çünkü silan gazının azaltılması ile yüzey difüzyonu ve film hacmi oluşumu için gerekli silan kökçeleri (SiH_3 , SiH_2 , SiH) yeteri kadar üretilmemiş olabilir. Bu yüzden de kristalleşmeyi sağlayan yüzey difüzyonu gerçekleşme oranı düşmüş ve kimyasal tavlama gerçekleşmesi için hidrojenin arasına girerek yapı içindeki rahatlamaya neden olacak Si-Si bağlarının oluşumu azalmış olabilir, dolayısıyla bu örneklerde aşındırma süreci ön plana çıkarak hem

film kalınlığının azalmasına hem de kristalleşme oranının düşmesine sebebiyet vermiş olabilir.



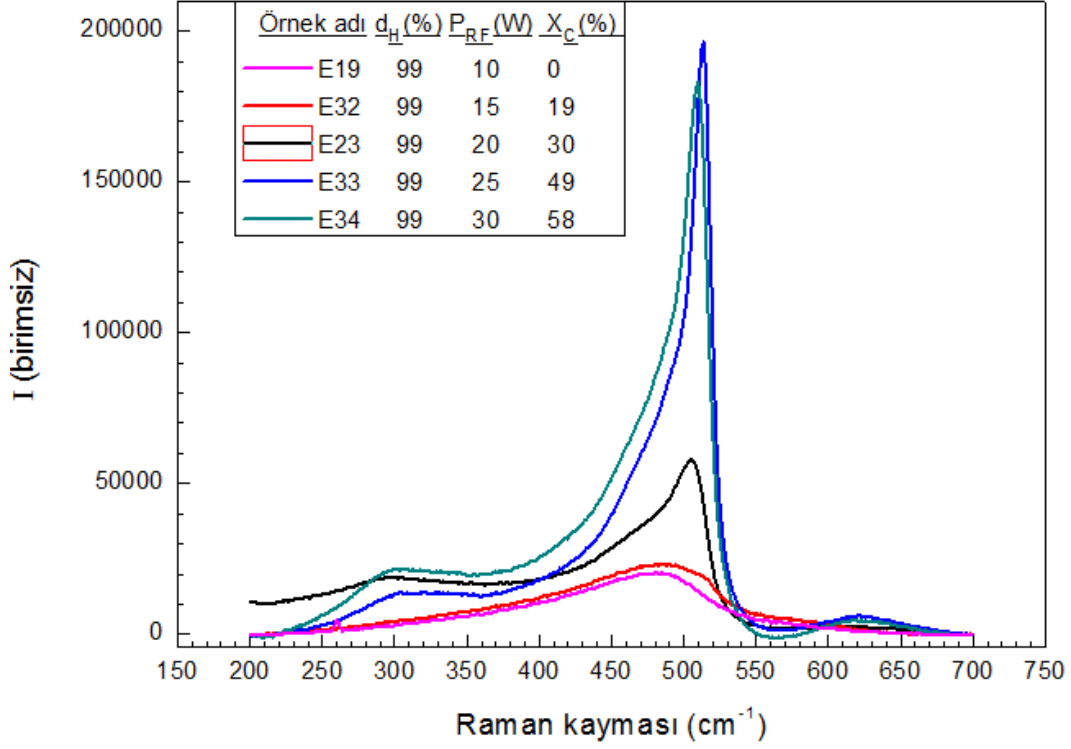
Şekil 5.4. Farklı seyreltme oranlarına göre kristalleşme oranının değişimi.

Ayrıca seyreltme oranı azaldıkça kristalleşmeyi temsil eden fonksiyon ataması pikinin daha küçük dalga sayılarına doğru kaydığını görüyoruz (Şekil 5.3). Iqbal ve Veprek.'in (1982) ileri sürdüğü gibi mikrokristal yapıda kristal boyutları küçüldükçe Raman saçılma spektrumundan gelen kristal fazın (k_C) sinyalinin tepe noktası daha küçük dalga sayısı değerlerine doğru, 520 cm^{-1} 'den $\sim 485 \text{ cm}^{-1}$ 'e kadar (Iqbal ve Veprek, 1982) kayar. Tez çalışması için üretilen $\mu\text{c-Si:H}$ örneklerde Raman spektrumunda kristalleşmeyi temsil eden sinyalin daha küçük dalga sayısına doğru kayması bize bunu işaret ediyor olabilir. Ancak seyreltme oranı düştükçe %94 seyreltme oranı ile büyütülmüş örnek haricinde, kristal faza ilişkin Raman saçılması sinyal şiddetinin arttığını görülmektedir. Seyreltmenin azalması için $f[\text{SiH}_4]$ artırıldığı düşünülürse üretilen filmlerin daha kalın olması ve daha çok sinyal toplanması beklenir. Sinyal şiddetinin artış nedeni bu olabilir.

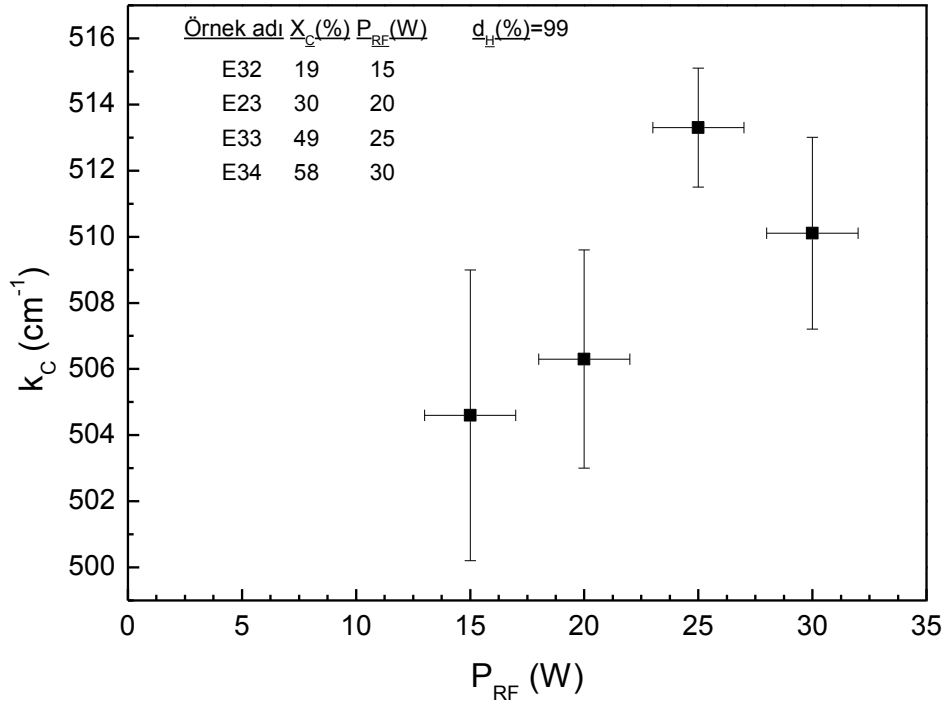


Şekil 5.5 Mikrokristal oluşumu gözlenen örneklerde, kristalleşme oranı değişimi ile birlikte Raman saçılması sinyalinin görüldüğü dalga sayısındaki değişim grafiği.

Şekil 5.6'da 1900 mTorr basınç, 150°C alttaş sıcaklığı ile %99 seyreltme oranı koşullarında farklı RF güç değerlerinde büyütülmüş örneklerin Raman saçılması karşılaştırması verilmiştir. Bu grafiğe göre, film hazırlamak için uygulanan RF gücü değeri arttıkça, kristalleşmeyi gösteren Raman saçılma sinyalinin şiddeti artmaktadır. RF gücü değeri arttıkça kristalleşme sinyali amorf fazın sinyaline göre daha belirgin hale gelmektedir. Ayrıca uygulanan RF güç değeri arttıkça kristalleşmeyi temsil eden sinyal merkezi daha büyük dalgasayılarına doğru kaymaktadır. Bu, Çizelge 5.1.1, Şekil 5.1'deki örneklere yapılan fonksiyon atama işlemini gösteren grafiklerden ve Şekil 5.7'den de takip edilebilir. Şekil 5.7' deki kristalleşme pikinin dalga sayısı değerinin RF gücüne bağlı değişimi, kristalleşmesinin RF gücüne bağlı olduğu kadar kristal büyüklüklerinin de RF gücüne bağlı olduğu yapılabılır. Bu sonuç Iqbal ve Veprek'in (1982) sonuçları ile benzerdir. Bununla birlikte Şekil 5.8' den de görülebileceği gibi kristalleşme oranı da uygulanan RF gücü ile birlikte artış göstermektedir.



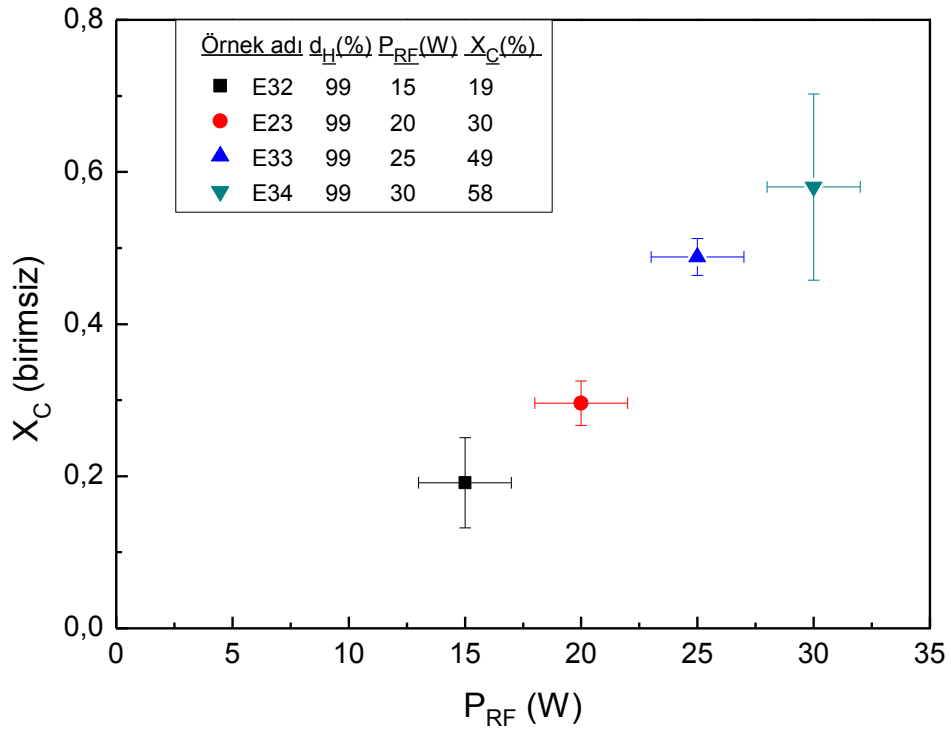
Şekil 5.6. %99 seyreltme oranlarında, farklı RF güç değerlerinde büyütmüş örneklerin Raman saçılma spektrumlarının değişiminin karşılaştırılması.



Şekil 5.7. Örneklerden Raman saçılması ile gözlenen kristalleşme piki dalga sayısının uygulanan RF gücü değerine bağlı değişimi.

Uygulanan RF gücü ile kristalleşmede gözlenen bu artış literatür ile uyumluluk gösterirken, hem kristalleşme oranındaki artışın güce bağlı değişiminde hem de

kristalleşmeyi gösteren pikin şiddetinde 30 W'a çıktıktan sonra kısmen bir düşüş gerçekleşmektedir (Şekil 5.5 ve Şekil 5.8). Matsuda (1983) bunun nedeni olarak, plazmadan gelerek film yüzeyine çarpan iyonların etkisi olabileceğini söylemektedir. Matsuda 1983 yılında yayınladığı makalede belirttiği üzere yüzeye çarpan hidrojen iyonları miktarı belirli bir kritik değeri aştıktan sonra büyütülen filmin kristalleşme kalitesi bozulur ve film mikrokristal yapıdan amorf yapıya doğru gider (Matsuda, 1983). Yani film büyümesi sırasında yüzeye çarpan iyonik yapılar mikrokristal silisyum oluşumu için çekirdek büyümesini engeller. Yüzeye çarpan hidrojen iyonu miktarı arttıkça kristal büyüklüğü azalmaktadır ve kritik bir değerden sonra da yapı amorf oluşmaktadır (Matsuda, 1983). Ancak bizim 30 W'ta büyütülmüş örnekte gözlediğimiz, kristalleşme ve kristal fazı Raman saçılması pik şiddetindeki, bu azalmayı böyle yorumlayabilmemiz için daha fazla veriye ihtiyacımız vardır.



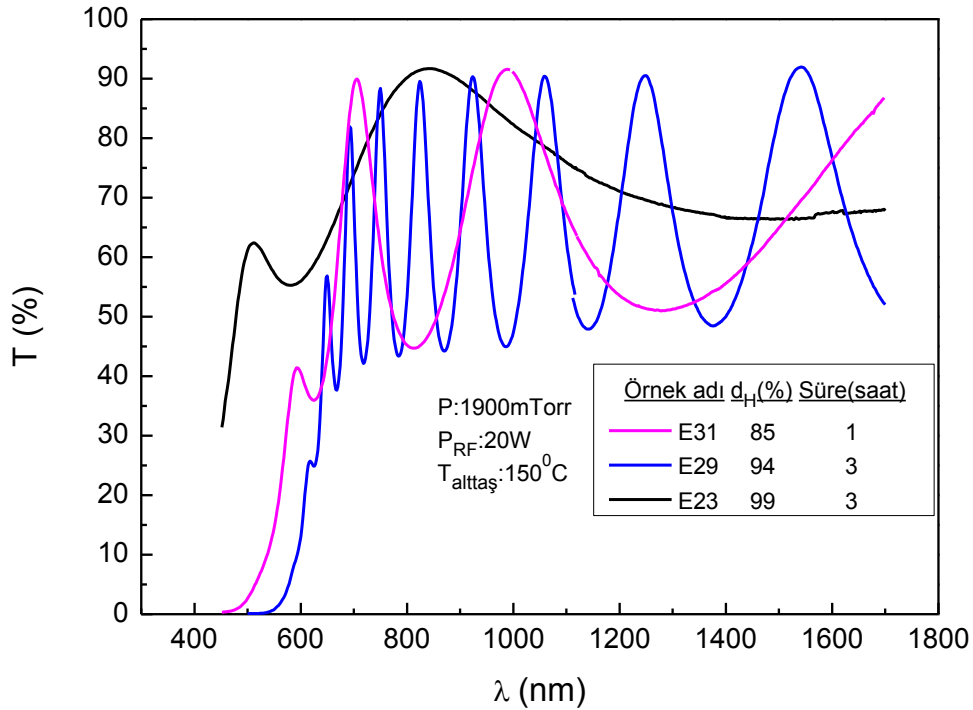
Şekil 5.8. Uygulanan RF gücü değişimine göre kristalleşme oranının değişimi.

Uygulanan RF gücü ile kristalleşme oranındaki artış, kristalleşme için güç parametresinin önemini vurgulamaktadır. 10W güç ile büyütülen örneğimizde kristalleşme gözlenmezken, bu güç değerinden sonraki güç değerlerinde kristalleşme gözlenmesi, mikrokristal yapı oluşumu için gerekli olan yüzey difüzyonu, aşındırma ve kimyasal tavlama işlemlerinin yeterli olasılıkta

gerçekleştiğini söyleyebiliriz. Yüksek RF güç değerlerinde ancak amorf kristal faz geçmek için gereken gergin Si-Si bağlarının hidrojen ile kırılarak yapının rahatlaması sağlanabilir ve faz geçişi için gerekli eşik enerjisi ancak yüksek güç değerlerinde aşılabilir (Kocka v.d., 2007).

5.1.2 Optik Geçirgenlik Verileri

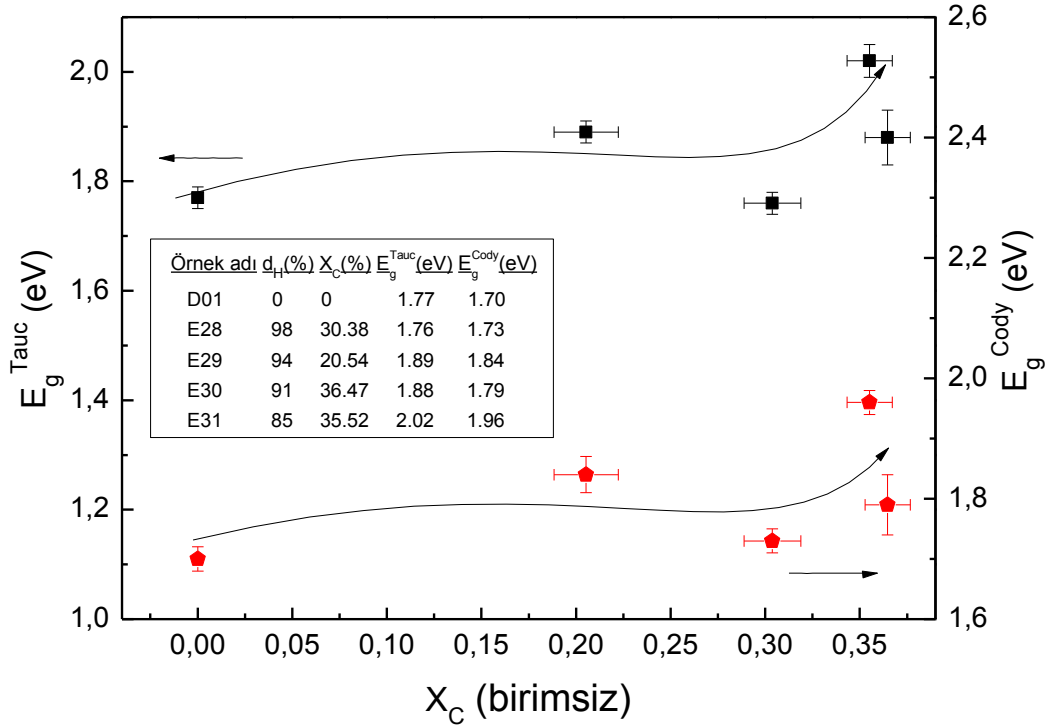
Corning 7059 cam üzerine büyütülmüş örneklerin dalgaboyuna bağlı optik geçirgenliği ölçülerek örneklerin kalınlığı, dalgaboyuna bağlı kırma indisi ve soğurma katsayısı Swanepoel yöntemi ile hesaplanmıştır. Ancak filme monokromatör tarafından gönderilen ışık demetinin dalgaboyu film kalınlığı mertebesinde değilse saçaklar elde edilemez. Şekil 5.11'den görüleceği üzere bizim büyüttüğümüz örneklerin bir çoğunda da bu özelliklerin belirlenmesini sağlayacak saçakların oluşumuna olanak tanıyan kalınlık değerlerine ulaşamamıştır. Bu yüzden Tauc ve Cody yöntemleriyle soğurma katsayısının foton enerjisine bağlı değişiminden yararlanarak E_g^{Tauc} ve E_g^{Cody} değerlerinin her örnek için hesaplanması mümkün olmamıştır.



Şekil 5.9. 20 W RF güç uygulanarak, farklı seyreltme oranlarında büyütülen örneklerin optik geçirgenliklerindeki değişim.

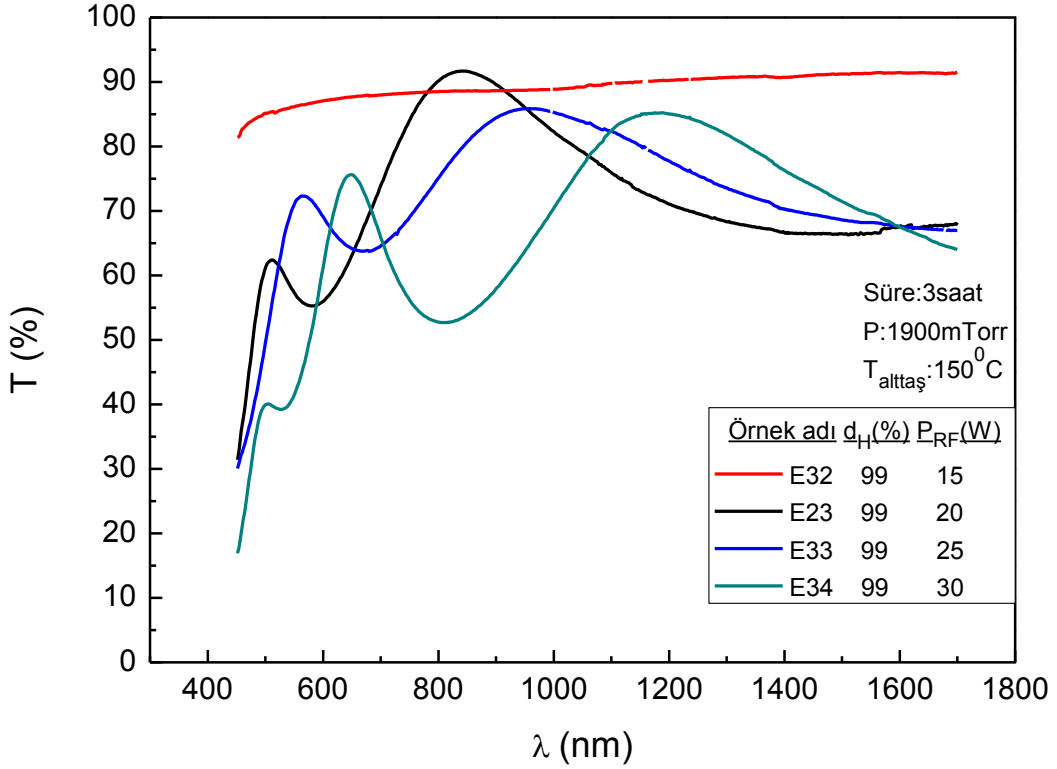
Şekil 5.9' da farklı seyreltme oranlarında büyütülmüş μ c-Si:H örneklerin optik geçirgenlik spektrumları verilmiştir. Seyreltme oranı arttıkça spektrumun kuyruğu

kısa dalgaboylarına doğru kaymaktadır. Bu kayma yarıiletken ince film için yasak enerji aralığının büyüdüğünü gösterir. Bu grafikten gördüğümüz bir diğer önemli özellik de film büyüme hızının, seyreltme oranının azalışı ile artmasıdır. Ortamdaki silan akış oranı arttıkça filmin büyüme hızı da artır. Böylece filme ait kalınlık, kırma indisi ve soğurma katsayısının belirlenebilmesi için gerekli olan saçaklar da elde edilebilir.



Şekil 5.10. Kristalleşme oranına göre Cody ve Tauc optik bant aralığının değişimi.

Şekil 5.10, seyreltme oranı değişimi ile optik geçirgenlik spektrumundan saçak elde edilebilen örneklerin kristalleşme oranına göre E_g^{Tauc} ve E_g^{Cody} değerlerinin değişimini göstermektedir. Kristalleşme oranı arttıkça yasak enerji aralığı yaklaşık aynı kalıp sonra tekrar artmıştır. Nanokristal oluşumu nedeni ile E_g^{Tauc} ve E_g^{Cody} değerleri hafifçe artış göstermektedir. Kristalleşme oranı arttıkça örnek kalınlığı da azalmaktadır. O nedenle yüzey etkileri de belirginleşir. Yüksek kristalleşme durumundaki yasak enerji aralığının artışının bir nedeni de bu olabilir. Şekil 5.8'in içindeki çizelgeden görülebileceği gibi Cody yöntemi ile belirlenen yasak enerji bant aralığı Tauc yöntemi ile belirlenen yasak enerji bant aralığına göre hep daha küçüktür. Bunun nedeni Cody yöntemi ile yasak enerji aralığının belirlenmesinde kalınlığın etkisinin engellenmesi olarak gösterilebilir (Mok ve O'Leary., 2007)

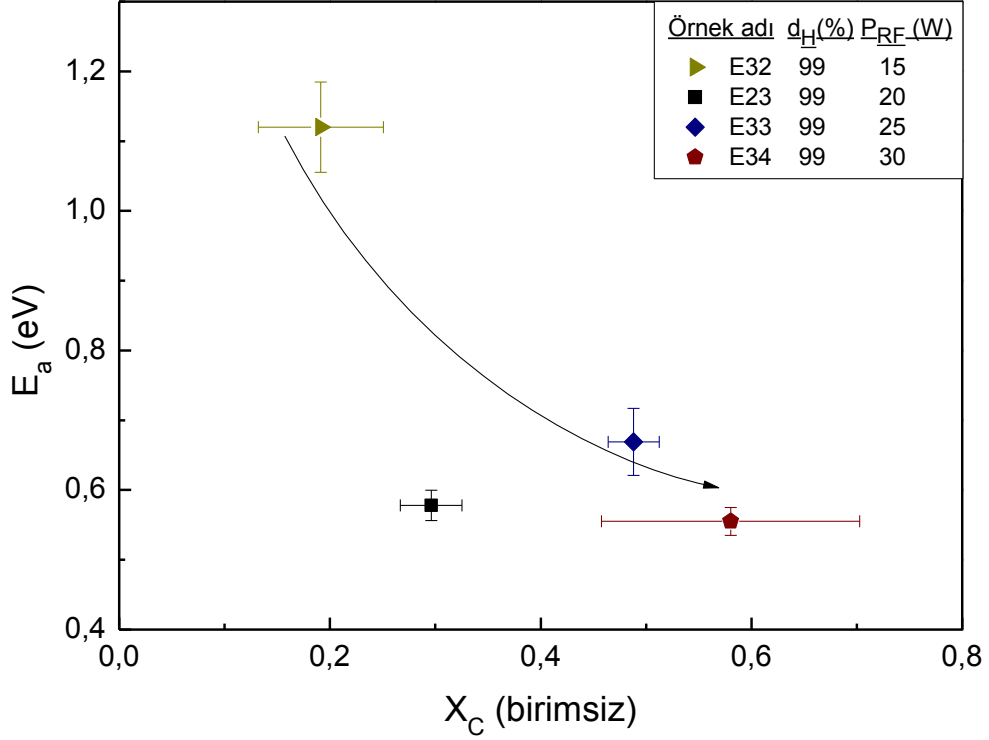


Şekil 5.11. Aynı seyreltme oranında, farklı RF güç uygulanarak büyütülmüş ince film örneklerin optik geçirgenlik spektrumlarının karşılaştırılması.

Film büyüme hızının seyreltme oranı ile olan ilişkisinin aksine Şekil 5.11' deki grafikten görülebileceği gibi film büyütme için uygulanan RF güç değeri arttıkça film büyüme hızı da onunla birlikte artar. Ancak her ne kadar güç değeri artırıldığında film büyüme hızı artsa da, film kalınlığı için aynı film büyütme süresi içinde seyreltme oranı değişimi kadar etkili değildir. Ayrıca artan RF güç değeri ile spektrumun kuyruğu sağa doğru kaymaktadır. Bu da bize yasak enerji aralığının azaldığını göstermektedir.

5.1.3 Karanlık Akım Ölçümü ve Kristalleşme

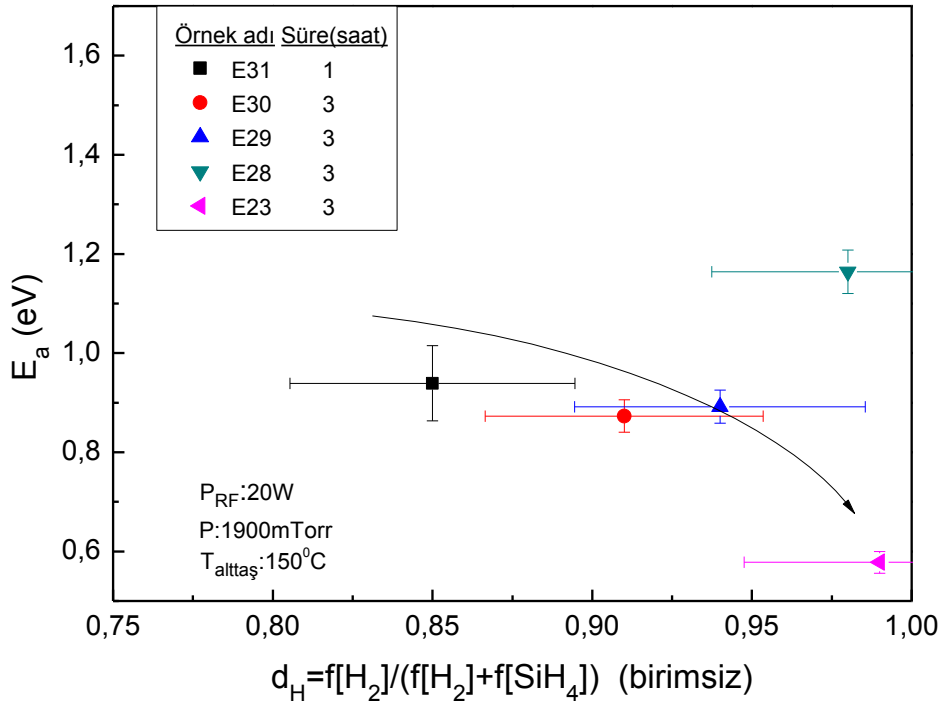
Corning 7059 cam üzerine büyütülmüş ince filmlerin, vakum ortamında, karanlıkta sıcaklığa bağlı olarak ölçülen akım değerlerinin sıcaklığa bağlı çizilen ($\ln[I/I_0] - 1000/T(K)$) grafiğın bulunan eğim ile aktivasyon enerjisi hesaplanır. Aktivasyon enerjisi, yarıiletkende iletim bandı ile Fermi enerji seviyesi arasındaki farkı vererek, iletkenlik bandına göre Fermi enerjisinin konumunu belirtir.



Şekil 5.12. Farklı güç değerlerinde ve aynı seyreltme oranında büyütülmüş örnek serisinin, kristalleşme oranı değişimine bağlı aktivasyon enerjisinin değişimi.

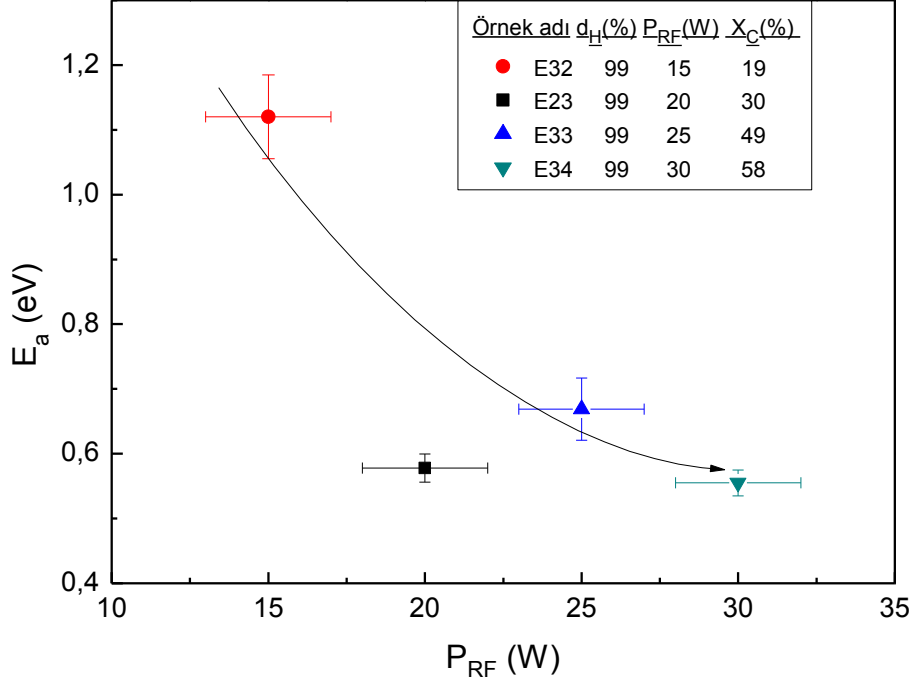
Şekil 5.12’de örneklerin, kristalleşme oranına bağlı aktivasyon enerjilerinin değişimi çizilmiştir. Grafikte kristalleşme oranının artışı ile aktivasyon enerjisinin azaldığı görülmektedir. Aktivasyon enerjisi iletim bandına göre Fermi enerjisinin konumunu gösterdiğinden saf yarıiletkenler için Fermi enerjisi yasak enerji aralığının ortasında olarak kabul edilir. Buna göre $E_F = E_g/2$ olarak kabul edilirse, örneklerin yasak enerji bant aralığı kristalleşme oranının artışı ile azalır diyebiliriz. Özellikle E23, E33 ve E34 adlı örneklerimizin aktivasyon enerjisi sırası ile 578, 669 ve 555 meV’ tur ve bu değerler literatürde saf mikrokristal silisyum için bahsi geçen değerlerle uyum içindedir (Matsui v.d., 2002, Gordijn, 2005). E32 örneğinin aktivasyon enerjisi değeri ise diğerlerine göre oldukça büyüktür. Bu da nanokristalleşmenin bir göstergesidir. Bu örneklerin kalınlıkları girişim saçaklarının oluşumunu sağlayacak mertebede olmadığından kırma indisi, yüksek enerji bölgesindeki soğurma katsayısı ve yasak enerji aralığı hesaplanamamıştır. Bu örneklerin aynı seyreltme oranında, fakat farklı RF güçlerinde büyütülmüş olması diğer filmlerle karşılaştırılırsa hidrojen atomunun yoğunluğunun film büyütme ortamdaki önemini göstergesidir. Mikrokristal silisyum büyütebilmek için gerekli

olan hidrojen seyreltmesi, aynı zamanda mikrokristal çekirdeklerin yüzeyindeki ve çekirdekler arası bölgedeki kopuk bağların pasivize edilmesi için de gereklidir.



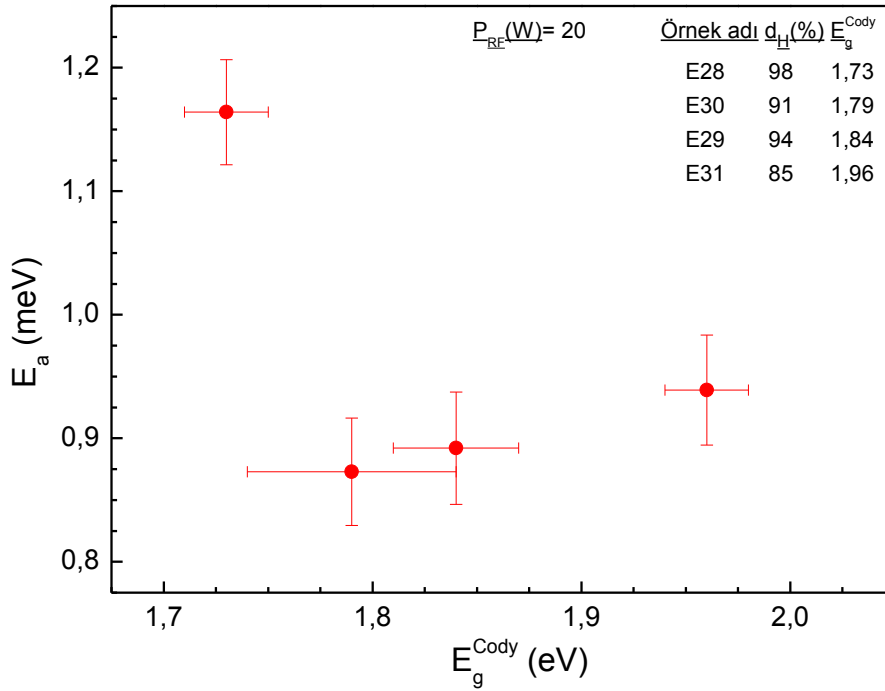
Şekil 5.13. Seyreltme oranı değişimine göre aktivasyon enerjisinin değişimi.

Şekil 5.13'deki seyreltme oranı arttıkça aktivasyon enerjisi azalır. Düşük hidrojen seyreltmesi değerlerinde büyütülen örneklerin aktivasyon enerjisi mikrokristal silisyum için literatürde bahsedilen değerler (Matsui v.d., 2002, Gordijn, 2005) ile örtüşmese de, yüksek seyreltme oranında büyütülmüş örneğin (E23) aktivasyon enerjisi değeri literatür ile uyum içindedir. Bu örneklerimiz kalınlığı optik yöntemle hesaplanamayacak kadar ince olduğundan örneklerimizin yüzeye paralel karanlık iletkenlik değerleri belirlenememiştir. Ayrıca Şekil 5.14'de uygulanan RF gücü ile aktivasyon enerjisinin değişimi verilmektedir. Aktivasyon enerjisinin, katkılanmamış yarıiletkenler için yasak enerjisi aralığı yarısı kadar olduğunu düşünürsek, uygulanan RF gücü ile birlikte örneklerimizin yasak enerji aralığının küçüldüğünü söyleyebiliriz.



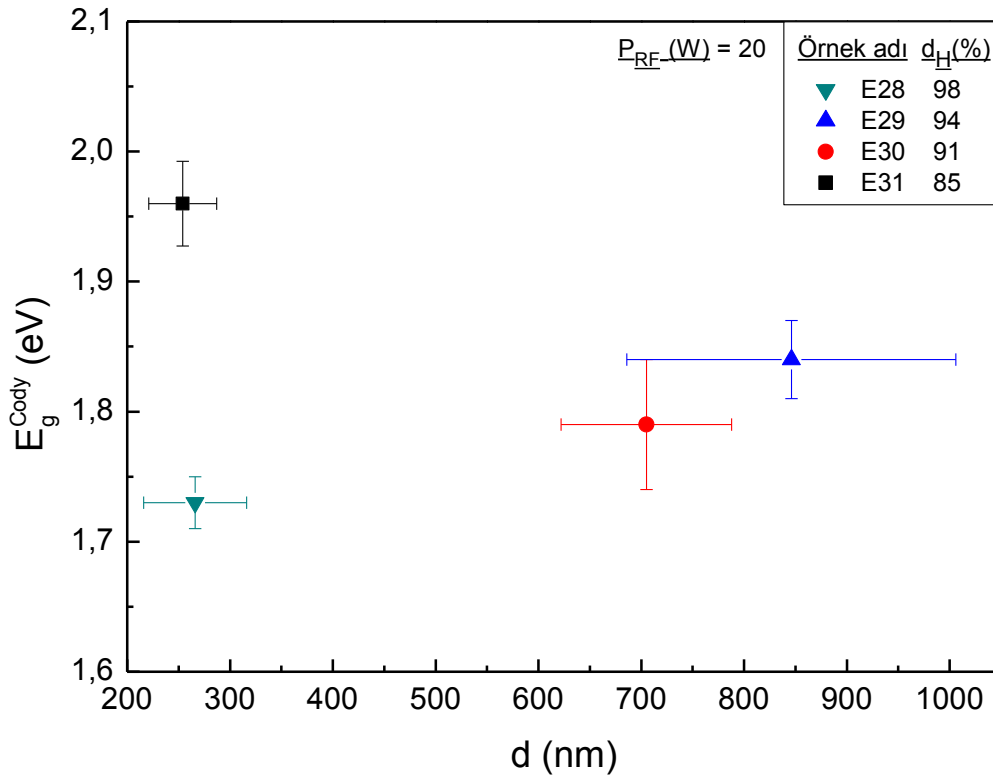
Şekil 5.14. RF gücü uygulaması ile örneklerin aktivasyon enerjisi değişimi.

Şekil 5.15'de aktivasyon enerjisi ile E_g^{Cody} değerlerinin nasıl değiştiğini görülmektedir. Grafikte E28 (%98) örneği haricinde, Cody yöntemi ile belirlenen E_g^{Cody} değerinin aktivasyon enerjisi ile saf yarıiletkenler için öngörülen ilişkiye daha iyi uyum sağladığını söylenebilir.



Şekil 5.15. Cody optik bant aralığının aktivasyon enerjisi ile karşılaştırılması.

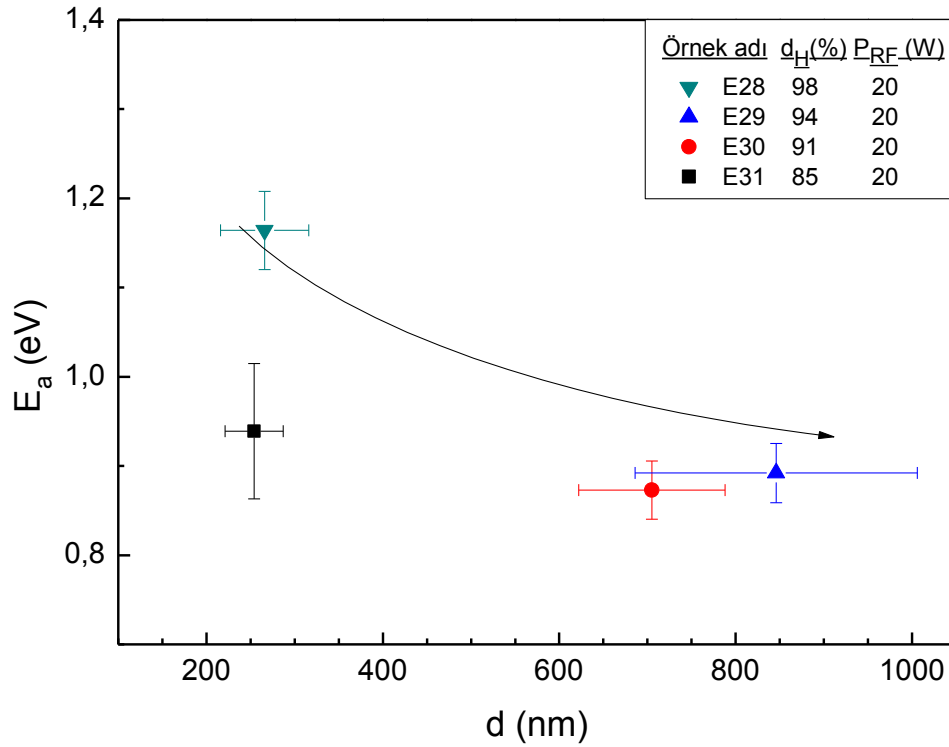
Her ne kadar E28 (%98) örneğinin aktivasyon enerjisi yüksek olsa da optik bant aralığı grafikte gösterilen diğer örneklere göre daha düşüktür ve literatürdeki a-Si:H ince film optik bant aralığı ile uyumludur. Diğer örneklerin optik bant aralıkları hem μ c-Si:H 'un hem de a-Si:H'un optik bant aralığı değerlerine göre daha yüksektir. Sonuç olarak bu örnekler için amorf fazdan nanokristal faza geçiş sağlanmış örneklerdir denilebilir. Şekil 5.16'da ince film kalınlığına göre Cody optik bant aralığı enerjisinin değişimi görülmektedir. Film kalınlığı düşük olan E31 (%85) örneğinde yüzey etkileri diğer film kalınlıklarına göre daha çok hissedilmektedir. Ancak artan film kalınlığı ile birlikte artan Cody bant aralığının artışı a-Si:H'un değerine göre çok yüksektir. Bu yüksek değerleri yüzey etkileri ile açıklamak mümkün değildir. Çünkü yüzey kalınlığı pürüzlülüğüne göre artık baskın bir değere gelmiştir. Bundan dolayı artan kalınlık değerlerindeki yasak enerji aralığının büyümesinde baskın olan etken, oluştuğunu düşündüğümüz nanokristal sütunların kuantum boyut etkisine dayandırılabilir.



Şekil 5.16. Film kalınlığı ile Cody optik bant aralığının enerjisinin değişimi.

Kalınlık artışı ile birlikte Şekil 5.16'daki Cody optik enerji aralığının artmasının aksine Şekil 5.17'de aktivasyon enerjisinin değerinin artan kalınlık değeri ile birlikte azaldığı görülmektedir. Buradan optik ölçümlerle elde edilen yasak enerji aralıkları

değerlerindeki artışa neden olan kuantum boyut etkilerinin elektriksel ölçümde de etkin olduğu çıkarımı yapılabilir. Kontakların yüzey konfigürasyonlu düzenlenimi ile alınan karanlık akım ölçümleriyle hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri düşük kalınlıklarda hem yüzey etkilerinden hem de kuantum boyut etkilerinden etkilenirler. Ayrıca artan kalınlıkla birlikte aktivasyon enerjisi azalış değerlerine bakıldığında ve saf yarı iletkenler için yasak enerji aralığının yarısı olduğunu kabul edildiğinde nc-Si:H oluşumunu desteklediği görülmektedir.



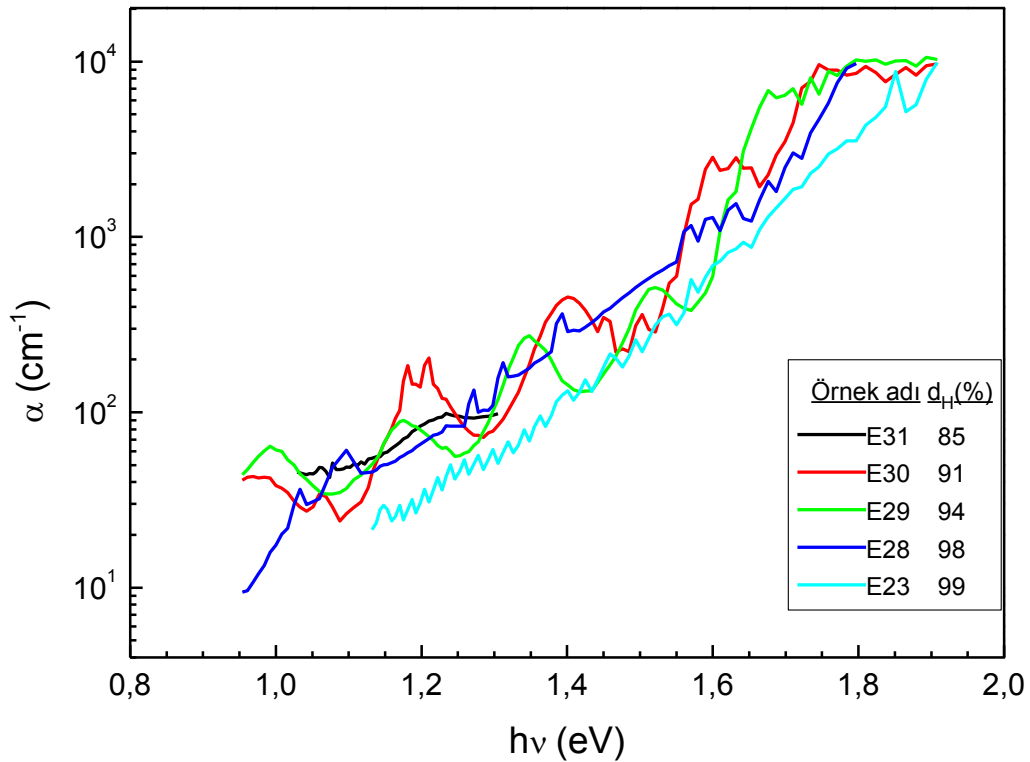
Şekil 5.17. Aktivasyon enerjisinin kalınlığa bağlı değişimi.

5.1.4 Sabit Fotoakım Yöntemi Verileri (CPM)

μ c-Si:H örnekleri karakterize etmek için başvurulan bir diğer yöntem de sabit fotoakım yöntemidir. Bu yöntem ile örneklerin soğurma spektrumları belirlenerek örgü düzeni parametresi olan Urbach parametresi hesaplanmıştır (Wyrsh v.d.,1991). Çizelge 5.1.2' de sabit fotoakım incelemesi yapılan örneklerin Urbach parametresi değerleri verilmiştir.

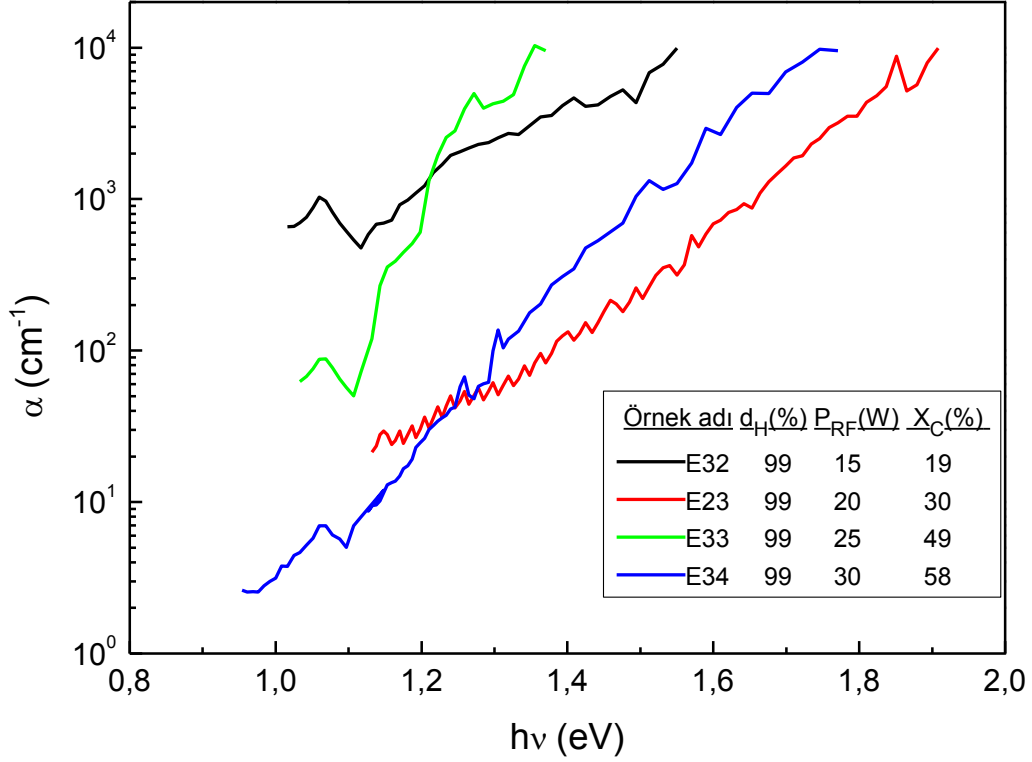
Çizelge 5.1.2 $\mu\text{c-Si:H}$ ince film örneklerin üretilme koşulları ve bu koşullara göre örneklerin kristalleşme oranı, Urbach parametresi değerleri.

Ör. Adı	d_H (%)	P_{RF} (W)	T_A ($^{\circ}\text{C}$)	X_C (%)	E_0 (meV)
E23	99 \pm 4	20 \pm 2	150 \pm 20	30 \pm 3	105 \pm 7
E28	98 \pm 4	20 \pm 2	150 \pm 20	30 \pm 2	68 \pm 5
E29	94 \pm 5	20 \pm 2	150 \pm 20	21 \pm 2	64 \pm 5
E30	91 \pm 4	20 \pm 2	150 \pm 20	37 \pm 1	83 \pm 4
E31	85 \pm 5	20 \pm 2	150 \pm 20	36 \pm 1	129 \pm 5
E32	99 \pm 4	15 \pm 2	150 \pm 20	19 \pm 6	90 \pm 3
E33	99 \pm 4	25 \pm 2	150 \pm 20	49 \pm 3	44 \pm 3
E34	99 \pm 4	30 \pm 2	150 \pm 20	58 \pm 12	80 \pm 4



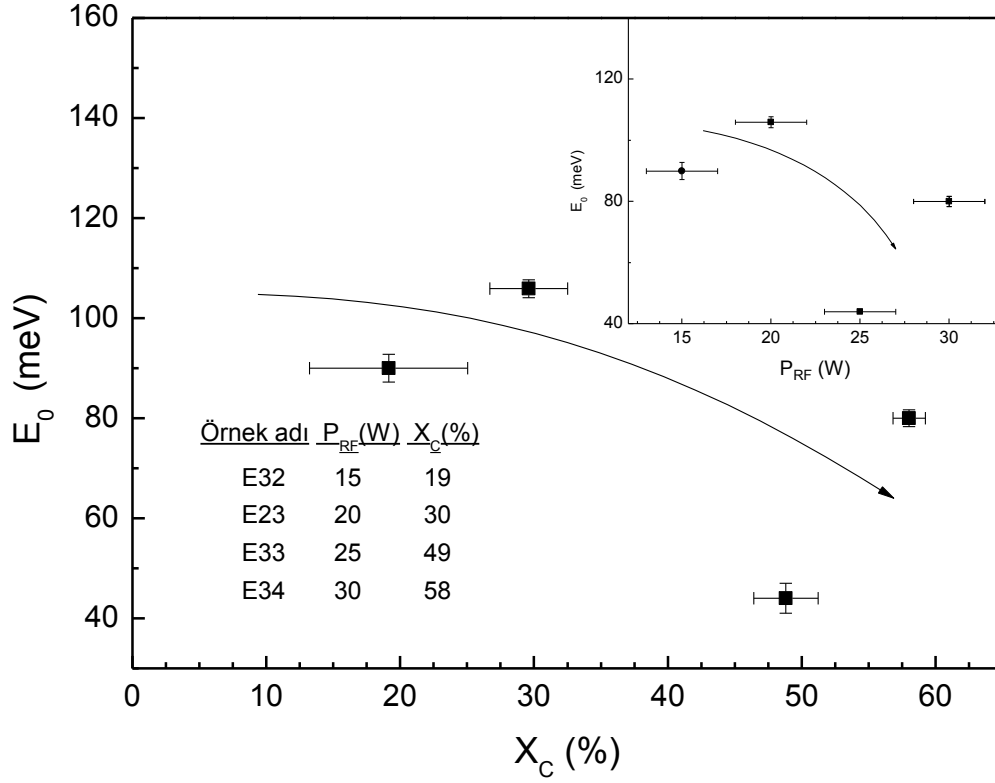
Şekil 5.18. 20W RF güç uygulanarak, farklı seyreltme oranlarında büyütülmüş örneklerin CPM ile elde edilmiş soğurma spektrumları.

Şekil 5.18’de farklı seyreltme oranlarında büyütülmüş örneklerin soğurma spektrumu karşılaştırması görülmektedir. Seyreltme oranı arttıkça, E23 örneği haricinde, Urbach kenarının daha azaldığı görülmektedir. Urbach parametresindeki bu azalış seyreltme oranı artışı ile birlikte daha düzeli bir yapıya doğru geçiş olduğu söylenebilir.



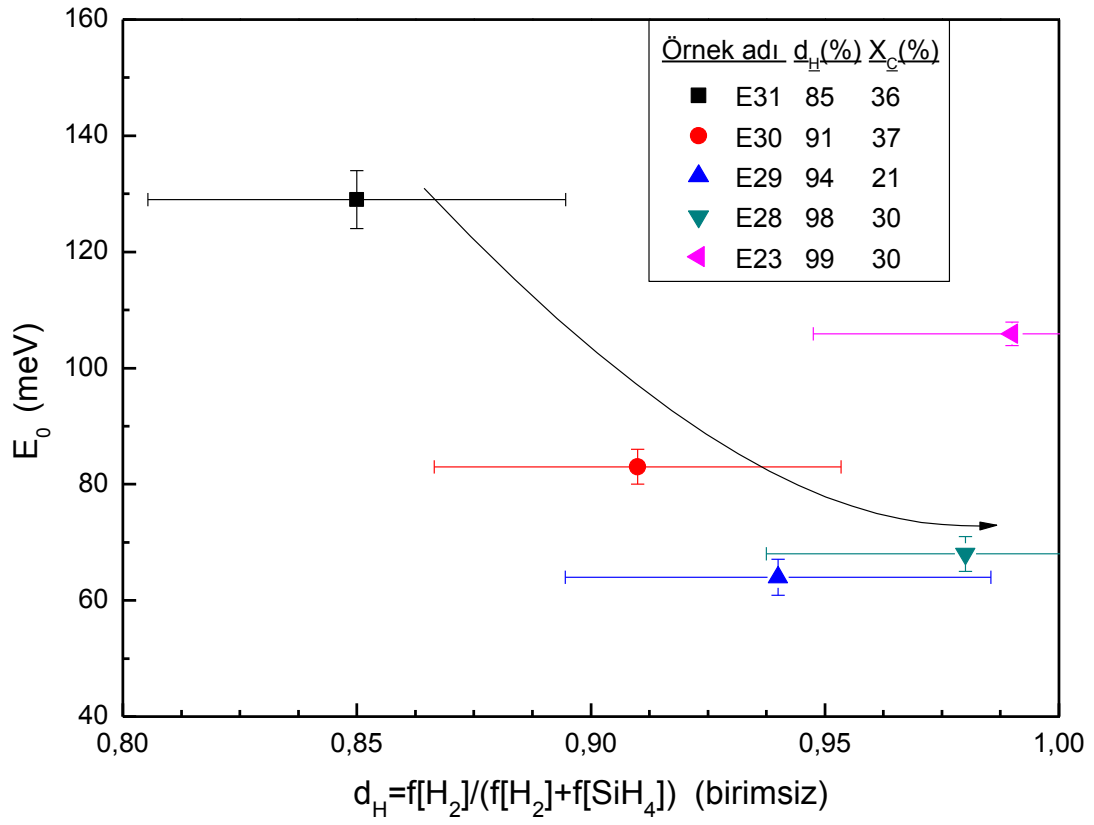
Şekil 5.19. Aynı seyreltme oranında, farklı RF güç uygulanarak büyütülmüş örneklerin soğurma spektrumu.

Şekil 5.19’da %99 seyreltme oranında farklı RF güç değerlerinde büyütülen örneklerin soğurma spektrumları görülmektedir. Uygulanan RF güç değeri arttıkça Urbach kenarı daha daralıyor ve Urbach parametresi değeri azalıyor. Buna göre örgü düzensizliğinin ölçüsü olan Urbach parametresindeki değişimi göz önünde bulundurarak örgüdeki düzensizliğin RF güç artışı ile birlikte azaldığını söyleyebiliriz. Şekil 5.20’den bunu görebiliriz. Çünkü daha önceki bölümde gördük ki uygulanan RF gücü ile kristalleşme oranı artmaktadır ve bu grafikte de artan kristalleşme oranı ile Urbach parametresi azalmaktadır. Ayrıca artan seyreltme oranı ile Urbach parametresinin azaldığı Şekil 5.21’den görülebilir.



Şekil 5.20. Urbach parametresinin, %99 seyreltme oranı ile farklı RF gücü değerlerinde büyütülmüş örneklerde, kristalleşme oranına bağlı değişimi.

Şekil 5.20'den kusur yoğunluklarının karşılaştırmasına bakıldığında ise kusur yoğunluğunun artan RF gücü ile azalma yönünde bir değişim göstermektedir. Buna göre örgü düzensizliğinin bir ölçüsü olan Urbach parametresinin değişimine bakılarak üretilen mikrokristal silisyum filmlerin örgü düzensizliği RF güç değeri arttıkça azalmaktadır ve yapı daha düzenli fazları içerisinde barındırmaktadır. Yani yapıda nanokristal formda iken baskın olan amorf kısımdır ve Urbach parametresi değeri yüksek olabileceği düşünülebilir. Nanokristallerin birleşmesi ve mikrokristalleri oluşturması ile amorf kısmın etkisi azalır ve Urbach parametresinin de değeri düşer diyebiliriz Şekil 5.21'e baktığımızda seyreltme oranı arttıkça Urbach parametresi azalmaktadır. Çünkü ince film üretimi sırasında seyreltilmiş ortamdaki hidrojen atomu miktarı arttıkça yapı içindeki kopuk bağ kusurları hidrojen atomları ile daha iyi doyurularak, daha düşük kusur yoğunluğu olan yapılar elde edilebilir.



Şekil 5.21. Seyreltme oranına bağlı olarak Urbach parametresinin değişimi.

6. SONUÇLAR

$\mu\text{c-Si:H}$ örneklerin hazırlanması için PECVD yöntemi kullanılarak 1900 mTorr kazan basıncında, 150°C alttaş sıcaklığında, 3 saatlik süre zarfında farklı RF gücü (10 – 30 W) ve seyreltme oranlarında (% 85 - 99) hazırlanmıştır. $\mu\text{c-Si:H}$ üretimi için vakum kazanındaki silan (SiH_4) gazı, hidrojen (H_2) gazı ile seyreltilmiştir. Bu seyreltme işleminde hidrojen gazının akışı (100 sccm) sabit tutulurken silan gazı akışı (1 – 17 sccm) değiştirilmiştir, ($d_H = f[\text{H}_2]/(f[\text{H}_2] + f[\text{SiH}_4])$).

Üretilen mikrokristal/amorf örneklerin kristalleşme oranını bulmak ve mikrokristal faz oluşumunu belirleyebilmek için Raman saçılması deneyleri yapılmıştır. 10 W RF gücü ile üretilen örneklerde, kazan basıncı 200mTorr ve alttaş sıcaklığı 300°C'de sabit tutulacak biçimde, H_2 seyreltme oranı %91'den 99'a taranmıştır. 10 W için kristalleşme gözlenememiştir. Uygulanan RF gücünün daha büyük değerlerinde de örnekler hazırlanmıştır. RF gücünün 20 W değeri için H_2 seyreltmesi, $d_H = \%85 - 99$ aralığında tarandığında, mikrokristal oluşumu gözlenmiştir. Ancak, literatürün aksine, kristalleşme oranı, $X_C = \%37 - 21$ aralığında nisbeten azalmıştır. Öte yandan, H_2 seyreltmesinin %99 sabit değeri için, RF gücü 15 W'tan 30 W'a, 5 W aralıklarla değiştirilerek bir seri örnek üretilmiştir. Kristalleşme oranının %19 - 58 aralığında RF gücü artışı ile düzgün arttığı gözlenmiştir. Bu çalışma için üretilen örneklerin hazırlama koşulları göz önüne alındığında kristalleşme oranı değişimi için en belirgin kontrolün seyreltme oranı değişimi ile değil RF gücü değişimi ile yapıldığı sonucuna varılmıştır.

20 W RF gücü ile büyütülen örneklerde, beklenenin aksine, artan seyreltme oranı ile birlikte kristalleşme oranı azalmaktadır. Bu çalışma için mikrokristal örneklerin üretiminde tercih edilen seyreltme yöntemi, H_2 akışı sabit tutularak SiH_4 akış hızının değiştirilmesidir. Seyreltme oranının artırılması ile kristalleşmenin azalmasının, seçilen seyreltme yöntemine bağlı olduğu sonucuna varılmıştır. SiH_4 konsantrasyonundaki hızlı azalma nedeniyle diğer kökçelerin (SiH_3 , SiH_2 , SiH) konsantrasyonu da azalır; H_2 gazının büyüyen örneği aşındırması süreci ön plana çıkar.

Ayrıca Raman saçılması ölçümünde mikrokristal faza ait pikin dalgasayısının kristalleşme oranının artışı ile (yani seyreltme oranı azalması), 506 cm^{-1} 'den 492 cm^{-1} 'e kaydığı görülmüştür. Kristal piki dalgasayısındaki bu azalma Iqbal ve

Veprek (1982) tarafından mikrokristallerin büyüklüklerinin azalması ile gerçekleştiği şeklinde yorumlanmıştır. Kristal faza ait pikin dalgasayısının bu azalışına göre seyreltme oranı azaldıkça mikrokristal sütunların boyutları küçülür ve yapı mikrokristal fazda nanokristal faza geçiş yapar.

Seyreltme oranı (%99) sabit tutularak, farklı RF gücü değerlerinde büyütülmüş örneklerin kristalleşme oranını incelediğimizde % 19 - 58 aralığında uygulanan RF gücü ile düzgün bir şekilde arttığı görülmüştür. Bu durum amorf fazdan kristal faza geçiş için bir eşik enerjisi olduğunu göstermektedir. Sabit seyreltme oranında artan RF gücü ile kristalleşme oranındaki bu artış, artan RF gücü ile yüzey difüzyonu, kimyasal tavlama süreçlerinin gerçekleşme olasılıklarının artıp, aşındırma süreci ile birlikte kristalleşmeyi sağlayabilecek seviyeye geldiğini göstermektedir. Artan RF gücü ile birlikte plazmadan alttaş yüzeyine daha çok ve daha yüksek enerjili parçacıkların ulaşması sağlanmaktadır. Bu da yüzey difüzyonu, kimyasal tavlama ve aşındırma süreçleri arasında bir denge kurulmasını sağlayarak kristalleşmenin artmasını sağlamaktadır. Ayrıca artan RF gücü ve kristalleşme oranı ile birlikte kristalleşme pikinin dalgasayısının da 505 cm^{-1} 'den 511 cm^{-1} 'e kaydığı gözlenmiştir. Bu kayma nanokristal fazdan mikrokristal faza geçiş ya da kristal sütunların boyutlarının artışı ile açıklanmıştır.

20 W RF gücü ile büyütülen $\mu\text{c-Si:H}$ örneklerin kristalleşme oranını artırmak için seyreltme oranı artırılmıştır. Seyreltme oranının artırılabilmesi için SiH_4 gazının akışı hızı, 17 sccm'den 1 sccm'e, düşürülmüştür. Seyreltme oranı arttıkça film büyüme hızı azalmıştır. Azalan film büyüme hızı ile üretilen ince film örneklerin kalınlıkları azalmıştır. Sadece % 98'den 85'e seyreltme oranında büyütülen örneklerin kalınlıkları hesaplamaya yetecek kadar saçak sayısı elde edilebilmiştir. Kalınlık, seyreltme oranı azalışıyla birlikte artmaktadır. Çünkü film büyümesi için daha çok silan kökçeleri oluşmaktadır ve aşındırma süreci gerçekleşme olasılığı düşmektedir. Böylece yüzey difüzyonu süreci gerçekleşme olasılığı artmaktadır. Kalınlığı belirlenebilen örneklerin optik bant aralıkları T_{auc} ($E_g^{T_{auc}}$) ve Cody (E_g^{Cody}) yöntemleriye belirlenmiştir. $E_g^{T_{auc}}$ 'un 1,77 – 2,02 eV aralığında değiştiği E_g^{Cody} 'nin ise 1,70 – 1,96 eV aralığında değiştiği gözlenmiştir. Bu değişimler yüzey etkileri, nanokristal oluşumu ve amorf-mikrokristal fazların ilişkisi temelinde tartışılmıştır ve sonuç olarak yüzey etkilerinin etkin olmadığı görülmüştür.

Sıcaklığa bağılı karanlık iletkenlik ölçümleri 300 – 450 K aralığında yapılmıştır. Sabit seyreltme oranında (%99), farklı RF güçlerinde büyütülen örneklerin aktivasyon enerjisi değerlerinin artan kristalleşme oranı ile 1,1 eV'tan 0,55 eV'a, azaldığı gözlenmiştir. Aktivasyon enerjisinin saf yarıiletkenlerde yasak enerji aralığının yarısı kadar olduğunu düşünülerek, kristalleşme oranı aktivasyon enerjisi tartışması yapılmıştır ve yüksek aktivasyon enerjisinin nanokristal fazın varlığından kaynaklandığı sonucuna varılmıştır.

Nanokristal sütunların boyutları küçüktür ve nc-Si:H'un yasak enerji aralığı, kuantum boyut etkisi yüzünden μ c-Si:H ve a-Si:H'un yasak enerji aralıklarına göre çok daha büyüktür (~2,1eV). Kristalleşme oranının düşük olduğu örneklerde yasak enerji aralığında ve aktivasyon enerjisinde gözlenen artış nanokristal oluşum ve kuantum boyut etkisine atfedilmiştir. Aktivasyon enerjisi aynı zamanda artan RF gücü ile de azalmaktadır. Bu da bize artan RF gücü ile ilk olarak amorf fazdan nanokristal faza, daha sonra RF güç artımının devam etmesi ile de nanokristal fazdan mikrokristal faza geçiş olduğunu göstermektedir Öte yandan aktivasyon enerjisinin, sabit RF gücünde, seyreltme oranı değişimine bağılılığı da incelenmiştir. Sabit 20 W RF gücü ile büyütülen örneklerin aktivasyon enerjisinin, seyreltme oranı artışı ile ~1.2 eV'tan ~0,9 eV'a azaldığı Şekil 5.13'te görülmektedir. Bu örneklerde aynı zamanda artan seyreltme oranı ile Cody yasak enerji aralıklarının da 1,96 eV'tan 1,73 eV'a kadar düştüğü gözlenmiştir. Buradan, 20 W RF gücü ile üretilen örneklerde, seyreltme oranı azaldıkça yapının nc-Si:H faza doğru gittiği sonucu çıkartılmıştır.

Sabit fotoakım yöntemi ile fotoiletkenlik gösteren örneklerin soğurma katsayısı spektrumları belirlenmiştir. Sabit %99 seyreltme oranı ve farklı RF gücü ile büyütülen örneklerin Urbach parametresi değerinin artan kristalleşme oranı (aynı zamanda RF gücü) ile (~100 meV'tan ~50 meV'a) azaldığı gözlenmiştir. Urbach parametresi yapıdaki düzensizliğin bir ölçüsü olduğundan, kristalleşme oranındaki artış ile Urbach parametresinin küçülmesi beklenen bir sonuçtur. Sabit RF gücü (20 W) ile farklı H₂ seyreltme oranlarında büyütülen örneklerde ise Urbach parametresinin artan seyreltme oranı ile azaldığı gözlenmiştir.

7. KAYNAKLAR

- Asano A., 1990, Effect of Hydrogen Atoms on the Network Structure of Hydrogenated Amorphous and Microcrystalline Silicon Thin Films, *App. Phys. Lett.*, 56 (6), 533-535.
- Bergmann R.B., 1999, Crystalline Si Thin Film Solar Cells: a Review, *Appl. Phys. A*, 69, 187-184.
- Blakemore J.S., 1974, *Solid State Physics 2nd*, W.B. Saunders Company.
- Brambilla A., Philippidis A., Nevin A., Commelli D., Valentini G., Anglos D., 2013, Adapting and Testing Portable Raman Spectrometer for SERS Analysis of Amino Acids and Small Peptides, *J. Molec. Struc.*, 1044, 213- 127.
- Brenot R., Vanderhaghen R., Drevillon B., Roca i Cabarrocas P., 1999, Real-Time Measurement of the Evolution of Carrier Mobility in Thin-Film Semiconductors During Growth, *App. Phys. Lett.*, 74 (1), 58-60.
- Brenot R., Vanderhaghen R., Drevillon B., Roca i Cabarrocas P., 2000, Measurement of Transversal Ambipolar Diffusion Coefficient in Microcrystalline Silicon, *J.Non-Crys. Sol.*, 266-269, 336-340.
- Brüggemann R., Badran R.I., Xiong S., 2007, Relation Between the Dark and Photoelectronic Properties of Microcyrstalline Silicon, *J. Optoelect. and Advanced Mat.*, 9 (2), 348-351.
- Cody G.D., Brooks B.G., Abeles B., 1982, Optical Absorption Above the Optical Gap of Amorphous Silicon Hydride, *8(1-3)*, 231-240.
- Cody G.D., 1992, Urbach Edge of Crystalline and Amorphous Silicon a Personal Review, *J. Non-Crys. Sol.*, 141, 3-15.
- Diehl F., Schröder B. and Oechsner H.,1998, Light Scattering Optical Absorption in Hot-Wire Microcrystalline Silicon, *J. App. Phys.* 84, 3416.
- Finger F., Müller J., Malten C., Carius R., Wagner H., 2000, Electronic Properties of Microcrystalline Silicon Investigated by Electron Spin Resonance and Transport Measurements, *J. Non-Crys. Sol.*, 266-269 (1), 511-518.
- Fujiwara H., Kondo M., Matsuda A., 2002, Microcrystalline Silicon Nucleation Sites in the Sub-surface of Hydrogenated Amorphous Silicon, *Surface Science*, 497, 333-340.
- Funde A.M., Ali Bakr N., Kamble D.K., Hawaldar R.R., Amalnerkar D.P., Jadkar S.R., 2008, Influence of Hydrogenated Dilution on Structural Electrical and Optical Properties of Hydrogenated Nanocrystalline Silicon Thin Films Prepared by PECVD, *Sol. Energ. Mat. and Sol. Cells*, 92, 1217-1223.
- Gordijn A., 2005, *Microcrystalline Silicon for Thin-Film Solar Cells*, Doktora Tezi, Utrecht Universitesi.
- Green M., 2003, *Third Generation Photovoltaics Advanced Solar Energy Conversion*, Springer, A.B.D., 160.
- Iqbal Z., Webb a.P. and Veprek S., 1980, Polycrystalline Silicon Films Deposited in a Glow Discharge at Temperatures Below 250°C, *App. Phys. Lett.*, 36 (2), 163-165.

- Iqbal Z. and Veprek S., 1982, Raman Scattering Hydrogenated Microcrystalline and Amorphous Silicon, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 15, 377-392.
- Itoh T., Yamamoto K., Ushikoshi K., Nonomura S., Nitta S., 2000, Characterization and Role of Hydrogen in nc-Si:H, *J. Non-Cryst. Solids*, 266-269, 201-205.
- Keppner H., Meier J., Torres P., Fischer D., Shah A., 1999, Microcrystalline Silicon and Micromorph Tandem Solar Cells, *App. Phys. A*, 69 169-177.
- Kocka J., Vanecek M. and Triska A., 1988, Energy and Density of Gap States in a-Si:H, *Amorphous Silicon and Related Materials*, Editor: Fritzsche H., world Scientific Publishing Co., 297-327.
- Kocka J., Fejfar A., Fojtik P., Luterova K., Pelant I., Rezek B., Stuchlikova H., Stuchlik J, Svrcek V., 2001, Charge Transport in Microcrystalline Si – the Specific Features, *Sol. Energy Mat. And Solar Cells*, 66 (1-4), 61-71.
- Kocka J., Stuchlik J., Ha Stuchlikova, Svrcek V., Fojtik P., Mates T., Luterova K. and Fejfar A., 2001, Amorphous/microcrystalline Silicon Superlattices – the Change to Control Isotropy and Other Transport Properties, *App. Phys. Lett.*, 79 (16), 2540-2542.
- Kocka J., Mates T., Ledinsky M., Stuchlik J., Fejfar A., Gunnarson K., 2007, Controlled Growth of Nanocrystalline Silicon on Permalloy Micro-patterns, *App. Phys. A*, 88, 797-800.
- Kondo M., Yamasaki S., Matsuda A., 2000, Microscopic Structure of Defects in Microcrystalline Silicon, *J. Non-Cryst. Sol.*, 266-269, 244-547.
- Kondo M., 2003, Microcrystalline Materials and Cells Deposited by RF Glow Discharge, *Sol. Energ. Mat. & Sol. Cells*, 78, 543-566.
- Kondo M. and Matsuda A., 2004, *Thin-Film Solar Cells Next Generation Photovoltaics and Its Applications*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2004, Berlin, Editor: Hamakawa Y., 69-87p.
- Konenzny S.J., Bussac M.N., Zuppiroli L., 2008, Charge Transport Mechanisms in Microcrystalline Silicon, *Appl. Phys Lett.*, 92, 012107-3.
- Kroely L., 2010, Process and Material Challenges in the High Rate Deposition of Microcrystalline Silicon Thin Films and Solar Cells by Matrix Distributed Electron Cyclotron Resonance Plasma, *Doktora Tezi, Laboratoire de Physique des Interfaces et des Couches Minces*.
- Kroll U., Fischer D., Meier J., Sansonnens L., Howling A. and Shah A., 1999, Fast Deposition of a-Si:H Layers and Solar Cells in a Large-Area (40x40 cm²) VHF-GD Reactor, *MRS Proc.*, 557, 121.
- Kudrna J., Trojanek F., Maly P., Pelant I., 2001, Carrier Diffusion in Microcrystalline Silicon Studied by the Picosecond Laser Induced Grating Technique, *App. Phys. Lett.* 79, 626.
- Li W., Xia D., Wang H., Zhao X., 2010, Hydrogenated Nanocrystalline Silicon Thin Film Prepared by RF-PECVD High Pressure, *J. Non-Cryst. Solids*, 356, 2552-2556.
- Lips K., Kanschat P., Fuhs W., 2003, Defects and Recombination in Microcrystalline Silicon, *Solar Energy Mat. & Solar Cells*, 78, 513-541.

- Liu Y., 2010, Very High Frequency Plasma Deposited Amorphous/Nanocrystalline Silicon Tandem Solar Cells on Flexible Substrate, Doktora Tezi, Utrecht Universitesi.
- Markvart T., 1994, Solar Electricity, Editör: Markvart T., John Wiley, Birleşik Krallık, 280.
- Matsui T., Muhida R., Kawamura T., Toyama T., Okamoto H, Yamazaki T., Honda S., Takakura H. And Hamakawa Y., 2002, Microstructural Dependence of Electron and Hole Transport in Low Temperature Grown Polycrystalline Silicon Thin Film Solar Cells, *App. Phys. Lett.*, 81(25), 4751-4753.
- Matsuda A., 1983, Formation Kinetics and Control of Microcrystalline in $\mu\text{c-Si:H}$ From Glow Discharge Plasma, *J. Non-Cryst. Solids*, 59 & 60, 767-774.
- Matsuda A., 1999, Growth Mechanizm of Microcrystalline Silicon Obtained From Reactive Plasmas, *Thin Solid Films*, 1-6, 337.
- Matsuda A., Takai M., Nishimoto T., Kondo M., 2003, Control of Plasma Chemistry for Prepering Highly Stabilized Amorphous Silicon at High Growth Rate, *Sol. Energy Mat. & Sol. Cells*, 78, 3-26.
- Matsuda A., 2004, Microcrystalline Silicon Growth and Device Application, *J. Non-Cryst. Solids*, 1-12, 338-340.
- Meier J., Flückiger R., Keppner H., Shah A., 1994, Complete Microcrystalline p-i-n Solar Cell-Crystalline or Amorphous Cell Behavior, *Appl. Phys. Lett.*, 65 (7), 860-862
- Meier J, Vallat-Sauvain E., Dubail S., Kroll U., Dubail. J., Golay S., Feitknecht L., Torres P., Fay S., Fisher D., Shah A., 2001, Microcrystalline/Micromorph Silicon Thin Film Solar Cells Prepared by VHF-GD Technique, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 66, 73.
- Mohammad E., 2004, Microcrystalline Silicon Thin Films Prepared by Hot-Wire Chemical Vapour Depositon, Murdoch Universitesi.
- Mok T.M. and O'Leary S.K., 2007, the Dependence of the Tauc and Cody Optical Gaps Associated with Hydrogenated Amorphous Silicon on the Film Thickness: α | Experimental Limitations and the Impact of curvature in the Tauc and Copy Plots, *J. App. Phys.*, 102 (113525), 2007.
- Ötkü Ö. Kodolbaş A.O., Güngör T. Tolunay H., 1997, a-Si:H ve a-Si_{1-x}C_x:H Alaşımlarının Elektronik ve Optik Karakterizasyonu, TBAG, Proje No: TBAG-1266.
- Pankove J. I., 1975, Optical Processes in Semiconductors, Dover Publication, New York, 422.
- Poruba A., Fejfar A., Remes Z., Springer J., Vanacek M. and Kocka J., 2000, Optical Absorption and Light Scattering in Microcrystalline Silicon Thin Films and Solar Cells, *J. App. Phys.*, 88, 148-160.
- Rath J.K., Tichelaar F.D., Meiling H., Schropp R.E.I., 1998, Hot-Wire CVD Poly Silicon Films for Thin Film Devices, *Mate. Res. Soc. Symp. Proc.*, 507, 879.
- Rath J.K., 2003, Low Temperature Polycrystalline Silicon: a Review on Deposition, Physical Properties Solar Cell Applications, *Sol. Energy Mat. & Sol. Cells*, 76, 431-487.

- Rath J.K., Franken R.H.J., Gordijn A., Schropp R.E.I., Goedheer W.J., 2004, Growth Mechanism of Microcrystalline Silicon at High Pressure Condition, 338-340, 56-60.
- Rath J.K., Klerk L.A., Gordijn A., Schropp R.E.I., 2006, Mechanism of Hydrogen Interaction with the Growing Silicon Film, 90,3385-3393.
- Rezek B., Stuchlik J., Fejfar A., Kocka J., 1998, Local Characterization of Electronic Transport in Microcrystalline Silicon Thin Films with Submicron Resolution, Applied Phys. Lett., 74(10), 1475-1477.
- Schroder D.K., 1998, Semiconductor Material Device Characterization, John Wiley & Sons, A.B.D., 651-653.
- Schropp R.E.I. ve Zeman M., 1998, Amorphous and Microcrystalline Silicon Solar Cells: modeling, materials and device technology, Kluwer Academic Pub., A.B.D., 207.
- Shah A.V., Meier J., Vallat-Sauvain E., Wyrsh N., Kroll U., Droz C., Graf U., 2003, Material and Solar Cell Research in Microcrystalline Silicon, Sol. Energ. Mat. & Sol. Cells, 78, 469-491.
- Shimakawa K., 2004, Electronic and Optical properties of Hydrogenated Microcrystalline Silicon: Review, J. of Mat. Scien.: Mat. in Electr., 15, 63-67.
- Simmons J.G. and Taylor W., 1971, Nonequilibrium Steady-State Statistics and Associated Effects for Insulator and Semiconductors Containing an Arbitrary Distribution of Traps, Phys. Rev. B, 4(2), 502-512.
- Staebler D.I. ve Wronski C.R., 1977, Reversible Conductivity Changes in Discharge Produced Amorphous Si, Appl. Phys. Lett., 31, 292.
- Street R.A., 1991, Hydrogenated Amorphous Silicon, Cambridge University Press, New York.
- Stutzmann M., Brandt M., Bayerl W., 2000, Spin-Dependent Process in Amorphous and Microcrystalline Silicon: a Survey, J. Non-Crys. Sol., 266-269, 1-22.
- Svrcek V., Pelant I., Kocka J., Fojtik P., Rezek B., Stuchlikova H., Fejfar A., Stuchlik J. and Poruba A., Tousek J., 2001, Transport Anisotropy in Microcrystalline Silicon Studied by Measurement of Ambipolar Diffusion Length, J. Appl. Phys., 89, 1800.
- Swanepoel R., 1983, Determination of the Thickness and Optical Constant of Amorphous Silicon, J. Phys. E: Sci. Instrum., 16, 1214.
- Tauc J., Grigorovici R., Vancu A., 1966, Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium, Phy. Status Sol. B, 15(2), 627-637.
- Urbach F., 1953, the Long-Wavelength Edge of Photographic Sensitivity and of the Electronic Absorption of Solids, Phys. Rev., 92, 1324.
- Vallat-Sauvain E., Kroll U., Meier J., Shah A., Pohl J., 2000, Evolution of the Microstructure in Microcrystalline Silicon Prepared by Very High Frequency Glow-Discharge Using Hydrogen Dilution, J. Appl. Phys., 87 (6), 3137-3142.

- Vanecek M., Kocka J, Stuchlik J., Triska A., 1981, Direct Measurement of Gap States and Band Tail Absorption by Constant Photo Current Method in Amorphous Silicon, *Sol. State Comm.*, 39(11), 1199-1202.
- Vanecek M., Poruba A., Remes Z., Beck N., Nesladek M., 1998, Optical Properties of Microcrystalline Materials, *J. Non-Crys. Sol.* 227-230, 967.
- Vanecek M., Poruba A., Remes Z., Rosa J., Kamba S., Vorlicek V., Meier J., Shah A., 2000, Electron Spin Resonance and Optical Characterization of Defects in Microcrystalline Silicon, *J. Non-Crys. Sol.*, 266-269, 519-523.
- Van Sark W., 2002, Methods of Deposition of Hydrogenated Amorphous Silicon for Device Applications, *Advances in Plasma-Grown Hydrogenated Films*, Editor: Francombe M.H., Academic Press, San Diego, ABD.
- Veprek S., Marecek V., 1968, The Preparation of Thin Layers of Ge and Si by Chemical Hydrogen Plasma Transport, *Solid-State Elec.*, 11(7), 683-684.
- Vetterl O., Finger F., Carius R., Hapke P., Houben L., Kulth O., Lambertz A., Muck A., Rech B., Wagner H., 2000, Intrinsic Microcrystalline Silicon: a New Material for Photovoltaics, *Sol. Energy Mat. Sol. Cells*, 62, 73.
- Will D., Lerner C., Fuhs W. and Lips K., 1997, Transport and Recombination Channels in Undoped Microcrystalline Silicon Studied by ESR and EDMR, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 467, 361.
- Wyrsh N., Finger F., McMahon T.J., Vanacek M., 1991, How to Reach More Precise Interpretation of Subgap Absorption Spectra in Terms of Deep Defect Density in a-Si:H, *J. Non-Cryst. Sol.*, 137&138, 347-350.
- Yan B., Yue G, Yang J., Banerjee A., Guha S., 2003, Hydrogenated Microcrystalline Silicon Single-Junction and Multi-Junction Solar Cells, *Mat. Res. Soc. Proc.*, 762, A4.1.1-A4.1.12.

ÖZGEÇMİŞ

Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı : Timuçin Eren
Doğum Yeri : Ankara
Medeni Hali : Bekar
E-posta : timere05@hacettepe.edu.tr

Eğitimi

Lise : Kaya Bayazıtöđlu Lisesi
Lisans : Hacettepe Üniversitesi Fizik Mühendisliği Bölümü
Yüksek Lisans : Hacettepe Üniversitesi Fizik Mühendisliği Bölümü

Yabancı Dil ve Düzeyi

-

İş Deneyimi

-

Deneyim Alanları

-

Tezden Üretilmiş projeler ve Bütçesi

-

Tezden Üretilmiş Yayınlar

-

Tezden Üretilmiş Tebliğ ve/veya Poster Sunumu ile Katıldığı Toplantılar

-