# METAL ETKİLEŞİMLİ KRİSTALLEŞME YÖNTEMİ İLE POLİKRİSTAL SİLİSYUM İNCE FİLM ÜRETİMİ VE ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

# PRODUCTION OF POLYCRYSTALLINE SILICON THIN FILMS BY METAL INDUCED CRYSTALLIZATION METHOD AND INVESTIGATING THEIR ELECTRICAL PROPERTIES

**GURUR SALKIM** 

DOÇ. DR. AKIN BACIOĞLU Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi Lisansüstü Eğitim – Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin Temiz Tükenmez Enerjiler Anabilim Dalı için Öngördüğü YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak hazırlanmıştır

GURUR SALKIM' ın hazırladığı **"Metal Etkileşimli Kristalleşme Yöntemi İle Polikristal Silisyum İnce Film Üretimi Ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi"** adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **TEMİZ TÜKENMEZ ENERJİLER ANABİLİM DALI**' nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Raşit Turan Başkan

Doç. Dr. Akın BACIOĞLU Danışman

Prof. Dr. Aynur ERAY Üye

Prof. Dr. Abdullah CEYLAN Üye

Doç. Dr. Emre TAŞCI Üye

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

Prof. Dr. Menemşe GÜMÜŞDERELİOĞLU Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

#### YAYINLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI BEYANI

Enstitü tarafından onaylanan lisansüstü tezimin / raporumun tamamını veya herhangi bir kısmını, basılı (kağıt) ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda verilen koşullarla kullanıma açma iznini Hacettepe Üniversitesine verdiğimi bildiririm. Bu izinle Üniversiteye verilen kullanım hakları dışındaki tüm fikri mülkiyet haklarım bende kalacak, tezimin tamamının ya da bir bölümünün gelecekteki çalışmalarda (makale, kitap, lisans ve patent vb.) kullanım hakları bana ait olacaktır.

Tezin kendi orijinal çalışmam olduğunu, başkalarının haklarını ihlal etmediğimi ve tezimin tek yetkili sahibi olduğumu beyan ve taahhüt ederim. Tezimde yer alan telif hakkı bulunan ve sahiplerinden yazılı izin alınarak kullanılması zorunlu metinlerin yazılı izin alınarak kullandığımı ve istenildiğinde suretlerini Üniversiteye teslim etmeyi taahhüt ederim.

Yükseköğretim Kurulu tarafından yayınlanan **"Lisansüstü Tezlerin Elektronik Ortamda Toplanması,** Düzenlenmesi ve Erişime Açılmasına İlişkin Yönerge" kapsamında tezim aşağıda belirtilen koşullar haricinde YÖK Ulusal Tez Merkezi / H. Ü. Kütüphaneleri Açık Erişim Sisteminde erişime açılır.

- o Enstitü / Fakülte yönetim kurulu kararı ile tezimin erişime açılması mezuniyet tarihimden itibaren 2 yıl ertelenmiştir. <sup>(1)</sup>
- o Enstitü / Fakülte yönetim kurulunun gerekçeli kararı ile tezimin erişime açılması mezuniyet tarihimden itibaren .... Ay ertelenmiştir.<sup>(2)</sup>
- o Tezimle ilgili gizlilik kararı verilmiştir.<sup>(3)</sup>

28,09,2018 GSallen

**Gurur SALKIM** 

"Lisansüstü Tezlerin Elektronik Ortamda Toplanması, Düzenlenmesi ve Erişime Açılmasına İlişkin Yönerge"

- (1) Madde 6. 1. Lisansüstü tezle ilgili patent başvurusu yapılması veya patent alma sürecinin devam etmesi durumunda, tez danışmanının önerisi ve enstitü anabilim dalının uygun görüşü üzerine enstitü veya fakülte yönetim kurulu iki yıl süre ile tezin erişime açılmasının ertelenmesine karar verebilir
- (2) Madde 6. 2. Yeni teknik, materyal ve metotların kullanıldığı, henüz makaleye dönüşmemiş veya patent gibi yöntemlerle korunmamış ve internetten paylaşılması durumunda 3. Şahıslara veya kurumlara haksız kazanç imkanı oluşturabilecek bilgi ve bulguları içeren tezler hakkında tez danışmanının önerisi ve enstitü anabilim dalının uygun görüşü üzerine enstitü ve fakülte yönetim kurulunun gerekçeli kararı ile altı ayı aşmamak üzere tezin erişime açılması engellenebilir.
- (3) Madde 7. 1. Ulusal çıkarları veya güvenliği ilgilendiren, emniyet, istihbarat, savunma ve güvenlik, sağlık vb. konulara ilişkin lisansüstü tezlerle ilgili gizlilik kararı, tezin yapıldığı kurum tarafından verilir\*. Kurum ve kuruluşlarla yapılan işbirliği protokolü çerçevesinde hazırlanan lisansüstü tezlere ilişkin gizlilik kararı ise, ilgili kurum ve kuruluşun önerisi ile enstitü veya fakültenin uygun görüşü üzerine üniversite yönetim kurulu tarafından verilir. Gizlilik kararı verilen tezler Yükseköğretim Kuruluna bildirilir.

Madde 7. 2. Gizlilik kararı verilen tezler gizlilik süresince enstitü veya fakülte tarafından gizlilik kuralları çerçevesinde muhafaza edilir, gizlilik kararının kaldırılması halinde Tez Otomasyon Sistemine yüklenir.

\* Tez danışmanının önerisi ve enstitü anabilim dalının uygun görüşü üzerine enstitü veya fakülte yönetim kurulu tarafından karar verilir.

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

- 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,
- kullandığım verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversitede veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

28/09/2018

4 Salken

Gurur SALKIM

ÖZET

## METAL ETKİLEŞİMLİ KRİSTALLEŞME YÖNTEMİ İLE POLİKRİSTAL SİLİSYUM İNCE FİLM ÜRETİMİ VE ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

#### **Gurur SALKIM**

## Yüksek Lisans, Temiz Tükenmez Enerjiler Ana Bilim Dalı Tez Danışmanı: Doç. Dr. Akın BACIOĞLU Eylül 2018, 57 sayfa

Elektron demeti buharlaştırma tekniğiyle 14 nm kalınlığında alüminyum (AI) metali atılmış cam alttaban üzerine, Plazma Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme (PECVD) sisteminde, 100 nm kalınlığında hidrojenlendirilmiş amorf silisyum (a-Si:H) kaplanmıştır. Kaplama işlemi sonunda oluşan cam / AI / a-Si:H yapısındaki örnekler, 250 - 500 °C ve 1 - 24 saat aralığında değişen tavlama sıcaklığı ve sürelerinde, atmosfer ortamında tavlanarak pc-Si yapısı üretilmiştir.

Polikristal silisyum örneklerin, Raman Spektroskopisi ve Taramalı Elektron Mikroskobu ile yapısal analizleri yapılarak, kristal oluşumu incelenmiştir. Deneysel sonuçlara göre 400°C'nin altındaki tavlama sıcaklıklarında kristalleşmeye rastlanmamıştır. 400°C ve üzeri sıcaklıklarda yapılan tavlamalarda ise farklı kristalizasyon oranlarında kristalleşmenin oluştuğu gözlenmiştir. Ayrıca tavlama sıcaklığı ve süresi kadar dış ortam koşullarının, özellikle basıncın da kristalizasyonun başlaması üzerinde önemli etkisi olduğu sonucuna varılmıştır. Kristal oluşumunun, elektriksel dirence etkisi de araştırılmıştır. Doğru akım IV ölçüm sonuçlarından, polikristal oluşumuna paralel olarak. örneklerin özdirençlerinin tavlama süresi ve sıcaklığı ile keskince arttığı gözlenmiştir.

i

**Anahtar Kelimeler:** Metal Etkileşimli Kristalleşme, Alüminyum Etkileşimli Kristalleşme, Polikristal Silisyum.

### ABSTRACT

## PRODUCTION OF POLYCRYSTALLINE SILICON THIN FILMS BY METAL INDUCED CRYSTALLIZATION METHOD AND INVESTIGATING THEIR ELECTRICAL PROPERTIES

## Master of Science, Department of Renewable Energy Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Akın BACIOĞLU September 2018, 57 pages

A 14 nm - thick aluminum film is coated on a glass substrate by using an e-Beam Evaporation system, Then onto the top of the aluminum layer, hydrogenated amorphous silicon (a-Si:H) thin film is deposited by using Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) method, at a thickness of 100 nm. The deposited samples with the structure of glass / Al / a-Si:H are annealed in ambient conditions to grow polycrystalline silicon (pc-Si) structure, at different temperatures ranging from 250 to 500 °C and at different durations, from 1 to 24 hours.

To evaluate the crystal ratio and polycrystalline formation, mainly Raman Spectroscopy and Scanning Electron Microscopy are carried out. The results show that none of the annealed samples below 400°C exhibits crystal formation. The crystallization is observed to start for the samples annealed at and above 400°C. It is also concluded that not only the temperature and annealing periods are critical but also the ambient conditions, particularly pressure, has an important effect on the onset of the crystal formation. The change of electrical resistivity by polycrystal formation is also studied. From the direct current IV measurements, it is found that the resistivity of the samples is increased sharply by both annealing temperature and time, which is parallel to the observation on the onset of the polycrystal formation.

**Keywords:** Metal Induced Crystallization, Aluminum Induced Crystallization, Polycrystalline Silicon.

### TEŞEKKÜR

Bu tezin oluşmasında ve tamamlanmasında her zaman sabırla bana destek olan ve yardımlarını esirgemeyen tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Akın Bacıoğlu'na

Bu çalışma kapsamında örnek üretiminde Bilkent Üniversitesi Nanoteknoloji Araştırma Merkezi'nin olanaklarını cömertçe sunan Sayın Prof. Dr. Ekmel Özbay'a

Raman saçılması ölçümleri için Orta Doğu Teknik Üniversitesi Güneş Enerjisi Araştırma Merkezi'nin olanaklarını cömertçe sunan Sayın Prof. Dr. Raşit Turan'a

Örnek üretiminde yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen arkadaşım Ahmet Akbaş'a

Tez çalışmam süresince destek ve dostluğunu hiçbir zaman esirgemeyen arkadaşım Volkan Türker'e

Desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, bugünlere ulaşmamda büyük emekleri olan annem, babam ve kardeşime

ve

Bana her zaman güvenen, daima cesaret veren ve desteğini her zaman hissettiğim canım eşim Gonca'ya

İçtenlikle teşekkür ederim.

v

## İÇİNDEKİLER

### <u>Sayfa</u>

ÖZETi
ABSTRACT iii
TEŞEKKÜRv
ŞEKİLLER DİZİNİviii
ÇİZELGELER DİZİNİxi
SİMGELER VE KISALTMALAR xii
1. GİRİŞ1
2. TEMEL BİLGİLER
2.1. Hidrojenlendirilmiş Amorf Silisyum6
2.2. Polikristal Silisyum7
2.3. İnce Film Polikristal Silisyum Üretim Yöntemleri8
2.3.1 Katı Fazlı Kristalleştirme (SPC)8
2.3.2 Lazer Etkileşimli Kristalleşme (LIC)9
2.3.3. Metal Etkileşimli Kristalleşme (MIC)10
2.3.3.1. Kristalleşme Mekanizması11
2.3.3.2. Alüminyum Etkileşimli Kristalleşme (AIC)13
3. DENEYSEL TEKNİKLER ve KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ15
3.1 Plazma Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi (PECVD)15
3.2. Elektron Demeti (e-beam) ile Buharlaştırma Sistemi
3.3. Tavlama
3.4. Raman Spektroskopisi18
3.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)20
4. ÖRNEK ÜRETİMİ VE DENEYSEL SONUÇLAR
4.1 Alttaban Temizliği22
4.2 Alüminyum İnce Filmin Biriktirilmesi22
4.3. Hidrojenlendirilmiş Amorf Silisyum (a-Si:H) İnce Filmin Büyütülmesi22
4.4. Örneklerin Tavlaması23
4.5. Raman Saçılması Verileri ve Kristal Oranının Belirlenmesi
4.6. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile Kristalleşmenin Belirlenmesi40
4.7. Elektriksel Karakterizasyon44
5. SONUÇLAR

KAYNAKLAR	51
ÖZGEÇMİŞ	57

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Hidrojenlendirilmiş amorf silisyum yapısı [1]6
Şekil 2. Polikristal Silisyum Yapısı [45]8
Şekil 3. Ötektik sistemde gerçekleşen kristalleşme mekanizması [15]
Şekil 4. Silisit oluşturarak gerçekleşen kristalleşme mekanizması [15]12
Şekil 5. MIC sürecine genel bakış [62]13
Şekil 6. a-Si:H ince filmlerin üretilmesinde kullanılan PECVD sistemi [73]16
Şekil 7. Elektron Demeti Buharlaştırma sisteminin şematik gösterimi [74]17
Şekil 8. Tavlama deneylerinde kullanılan kuvars tüplü fırının şeması
Şekil 9. Raman Saçılma Mekanizması18
Şekil 10. Taramalı Elektron Mikroskobu'nun (SEM) şematik gösterimi [78]20
Şekil 11. Örnek üretim adımları şeması. Cam üzerine Alüminyum ince film büyütülmesi. Ardından PECVD sistemi ile ince a-Si:H büyütülmesi
Şekil 12. Kristal oluşumu gözlenmeyen örneklerden bir kısmının Raman spektrumları ve gauss eğrileri ( siyah çizgi Raman saçılması deneyinden gelen veriye, yeşil çizgiler gauss fonksiyon atamalarına ve kırmızı çizgi bu atamaların süper pozisyonuna aittir)
Şekil 13. 400°C sıcaklıkta 3 saat tavlanan örneğin Raman saçılma spektrumu ve gauss eğrileri (siyah çizgi Raman saçılması deneyinden gelen veriye, yeşil çizgiler gauss fonksiyon atamalarına ve kırmızı çizgi bu atamaların süper pozisyonuna aittir)
Şekil 14. 500°C sıcaklıkta 7 saat tavlanan örneğin Raman saçılma spektrumu ve gauss eğrileri (siyah çizgi Raman saçılması deneyinden gelen veriye, yeşil çizgiler gauss fonksiyon atamalarına ve kırmızı çizgi bu atamaların süper pozisyonuna aittir)
Şekil 15. 400 ve 450°C sıcaklıkta tavlanan örneklerden bir kısmının Raman

saçılma spektrumları ve gauss eğrileri (siyah çizgi Raman saçılması deneyinden

- Şekil 26. 350°C'de 9 saat tavlanmış örnekten alınan SEM görüntüsü......41

Şekil 29. 500°C'de 7 saat tavlanmış örnekten alınan SEM görüntüsü	43
Şekil 30. Kristal oluşumu gözlenmeyen örneklerin karanlık I-V eğrileri	45
Şekil 31. 450°C sıcaklıkta 5 saat tavlanan örneğin karanlık I-V eğrisi	46
Şekil 32. 500°C sıcaklıkta 1 saat tavlanan örneğin karanlık I-V eğrisi	46
Şekil 33. 400°C sıcaklıkta farklı sürelerde tavlanan örneklerin özdirençlerindek	<b>k</b> i
süreye bağlı değişim	47
Şekil 34. Farklı sıcaklıklarda 7 saat tavlanan örneklerin özdirençlerindeki sıcaklığa	а
bağlı değişim	48

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1. Örneklerin tavlama sıcaklıkları ve süreleri24
Çizelge 2. Tavlama deneyleri sonrasında ~520 cm-1 dalgasayısında pik veren kristal oluşumu gözlenen örnekler ("✔" işareti ile gösterilmiştir), kristal oluşumu
Çizelge 3. Örneklerin Raman spektrumlarından elde edilen sinyallerin fit işleminden sonra belirlenen modların merkez dalga sayıları, bu modlar altında
kalan alanlar ve kristal oranları (FWHM: Full Width Half Maximum - Yarı Genişlik)31 Çizelge 4. Karanlık I-V ölçümlerinden hesaplanan özdirençler

## SİMGELER VE KISALTMALAR

Si	Silisyum
Н	Hidrojen
a-Si	Amorf Silisyum
a-Si:H	Hidrojenlendirilmiş Amorf Silisyum
pc-Si	Polikristal Silisyum
a-Ge	Amorf Germanyum
AI	Alüminyum
Ag	Gümüş
Au	Altın
Cu	Bakır
Sn	Kalay
Ni	Nikel
Pd	Palladyum
SiH <sub>4</sub>	Silan
SPC	Katı fazlı kristalizasyon
MIC	Metal Etkileşimli Kristalleşme
X <sub>c</sub>	Kristalizasyon Oranı
PECVD	Plazma Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme
e-beam	Elektron Demeti
PVD	Fiziksel Buhar Biriktirme
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
RF	Radyo Frekans

### 1. GİRİŞ

Güneş ışığı yeryüzünde mevcut bulunan en önemli enerji kaynaklarından biridir. Bu nedenle güneş enerjisini etkin bir şekilde toplayabilen, aktaran veya depolayan sistemleri tasarlamak ve geliştirmek araştırmacılar için büyük bir ilgi kaynağı olmuştur. Güneş enerjisi teknolojilerinden belki de en çok ilgi çeken teknoloji fotovoltaik teknolojisidir. Edmond Becquerel tarafından keşfedilen fotovoltaik etki yaklaşık iki asırdır bilinmesine rağmen fotovoltaikler üzerine ciddi teknolojik gelişimler 1950'lerde başlamıştır [1], [2]. 1954 yılında Bell Laboratuvarları'nda ilk silisyum tabanlı güneş gözesinin [3] geliştirilmesinden bu yana fotovoltaik teknolojiler üzerine bir çok çalışma yapılmıştır. Geliştirildiği ilk yıllardaki yüksek üretim maliyeti nedeniyle güneş gözelerinin kullanımı uzay teknolojileri ile sınırlı kalmıştır. Ancak 1973 yılında dünya çapında yaşanan petrol krizinden sonra alternatif enerji kaynaklarına duyulan ihtiyacın artmasıyla güneş gözelerine olan ilgi de artmıştır [4]. Günümüze kadar geçen süreç içerisinde güneş gözelerinin hem verimini yükseltmek hem de maliyetlerini düşürmek adına yapılan bir çok çalışma bulunmaktadır. Fotovoltaik sektörünü domine eden kristal silisyum tabanlı güneş gözelerinin maksimum verim limitlerine ulaşması nedeniyle güneş gözelerinin maliyetini azaltmak üzere yapılan çalışmalar daha çok önem kazanmıştır [4], [5].

Amorf silisyum gibi ince film teknolojileri, yüzey alanı başına yığın silisyumdan çok daha düşük üretim maliyetleri sergiler, ancak enerji dönüşüm verimliliği kristal silisyum tabanlı teknolojilere kıyasla çok daha düşüktür. Kristal silisyum ince film teknolojisi, ince film teknolojilerinin ucuz maliyet potansiyelini kristal silisyum teknolojisinin yüksek verimlilik potansiyeli ile birleştirdiği için umut vadeden bir teknoloji gibi görünmektedir [6]. Cam gibi ucuz yüzeyler üzerine büyütülebilen silisyum ince filmler, güneş gözelerinde ve diğer geniş alanlı elektronik cihazlarda maliyet azaltımı için büyük bir potansiyel sunmaktadır. Ancak cam alttabanların yumuşama sıcaklığı, ince film üretiminde işlem sıcaklıklarını sınırlamaktadır. Bu nedenle düşük sıcaklıklarda polikristal silisyum (pc-Si) ince filmlerin üretilmesi artan bir ilgi kazanmıştır [7].

Polikristal silisyum ince filmler, ince film transistörler, güneş gözeleri, ekranlar ve sensörlerdeki geniş uygulamaları nedeniyle yarıiletken endüstrisinin dikkatini çekmektedir [8]–[10]. İnce film polikristal silisyum güneş gözeleri, silisyum güneş gözeleri için en umut verici alternatiflerden biri olarak kabul edilmektedir [11]. Polikristal silisyum (pc-Si) filmler genellikle amorf silisyum (a-Si) ince filmlerin kristallesmesiyle üretilir. Geleneksel pc-Si film biriktirme vöntemleri ile karşılaştırıldığında a-Si ince filmlerden daha iri taneli pc-Si ince filmler üretilebilmektedir. Sonuç olarak amorf silisyumun kristalleşme sıcaklığını düşürmek için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir [10]. Eksimer lazer tavlama, düşük alttaban sıcaklıklarında büyük tanecikli polikristal silisyum filmleri elde etmenin en umut verici yollarından biridir. Bununla birlikte, yüksek maliyetleri ve homojen olmayan tane boyutu, geniş kullanımını engelleyen önemli engeldir [10], [12]. Katı fazlı kristalizasyon (SPC), amorf silisyumun kristalleştirilmesi için yaygın kullanılan bir yöntemdir. Ancak kristalleşme sıcaklığı geniş alanlı cam alttabanlar ile kullanım için çok yüksektir. Cam alttabanlar söz konusu olduğunda, tüm işlem aşamalarının 550°C'nin altındaki sıcaklıklarda sınırlandırılması gerekir. Bu nedenle düşük sıcaklıklarda kristalizasyon çözülmesi gereken bir konu olarak karşımıza çıkmaktadır [13].

Kristalizasyon sıcaklığını azaltmak için Metal Etkileşimli Kristalleşme (MIC) polikristal silisyum ince film üretimi için alternatif bir kristalizasyon işlemi olarak karşımıza çıkmaktadır. Amorf yarıiletkenler ile temas eden metallerin, amorf yarıiletkenlerin kristalleşme sıcaklıklarını 120°C'ye kadar indirebildiği rapor edilmiştir [14].

Kristalizasyon sıcaklığını azaltmak için Metal Etkileşimli Kristalleşme (MIC), ince film polikristal silisyum üretimi için alternatif bir yöntem olarak araştırılmıştır. MIC, üzerine metal biriktirilmiş bir alttaban üzerine amorf silisyum filmlerin büyütülmesini içeren bir prosestir. Bu ikili metal/a-Si tabaka bir fırın içerisinde bir dakika ile birkaç saat arasındaki süreler boyunca a-Si'un kristalleşmesine yol açan düşük sıcaklıklarda tavlanır. Sonuç olarak tavlama koşullarına bağlı olarak silisyum kristalleri oluşur. MIC prosesinde, 550°C ve altındaki sıcaklıklarda kristalizasyon oluşumu için alüminyum, nikel, altın, gümüş vb. metaller kullanılır. a-Si'un düşük sıcaklıklarda kristalleşmesi için çok sayıda metal araştırılmıştır. Bu metaller a-Si'u kristalleştirmek için takip ettikleri mekanizmaya göre ikiye ayrılmaktadır. Nikel,

Bakır ve Palladyum gibi metallerde kristalleşme, metalin kendisi tarafından değil, a-Si boyunca hareket eden Silisit fazı tarafından gerçekleşmektedir. Alüminyum gibi metaller ise bir katalizör gibi davranır ve a-Si ile ikili ötektik bir sistem oluşturarak kristalleşme sıcaklığını düşürmektedirler[14], [15].

İnce film polikristal silisyum güneş gözesi uygulamalarında Metal Etkileşimli Kristalleşme'nin uygulanabilirliğinin esasları şu şekilde belirtilebilir: kristalleşmeden sonra metalin konumu, kristalleşen silisyum katmanına metalin katılımı ve sürekli bir kristal silisyum tabakasının elde edilme olasılığı. Ötektik oluşturan sistemlerde Si büyümesine aracılık eden metal, büyümekte olan kristal fazdan püskürtülmüş gibi görünmektedir, çünkü kararlı bir metal/silisit oluşturulamaz. Yapılan geçirimli elektron mikroskobu (TEM) incelemeleri [16], [17], Si çekirdeklenmesinin ve büyümesinin alüminyum katmanı içinde gerçekleştiği zaman alüminyumun orijinal pozisyonundan çıkarıldığını göstermiştir. Metal değişiminin benzer bir etkisi, Altın/pc-Si etkileşimi üzerine yapılan çalışmada tartışılmıştır [16], [18]. Nikel kullanılarak gerçekleştirilen MIC işlemi, genellikle bir a-Si tabakasının üstünde Ni biriktirilmesiyle yapılmaktadır. damlacıklarının Bu, yanal disk formunda kristalleşmeyle sonuçlanmaktadır [15]. İnce film transistörler gibi küçük alan aygıtlarının aksine, güneş gözeleri gibi geniş alanlı aygıtlar için disklerin kenarında kalan NiSi<sub>2</sub> fazı bir problem olacağından pc-Si ince filmleri oluşturmak için ötektik sistem oluşturan metallerin kullanılması fotovoltaik uygulamalar için daha uygun bir adaydır [15], [16].

Ülkemizde, Metal Etkileşimli krsitalleşme yöntemi ile ilgii yapılan çalışmalar bulunmaktadır. İlk olarak 2013 yılında yayınlanan bir tez çalışmasında altın nanoparçacıklar kullanılarak a-Si'dan pc-Si yapısı elde edilmeye çalışılmıştır [19]. Farklı sıcaklıklarda 12 saat süreyle yapılan tavlama deneylerinde, 550°C'de kristal oluşumu gözlenmiştir. Yine aynı yıl içerisinde gerçekleştirilen başka bir tez çalışmasında, cam / Al / a-Si yapısı elde edilmeye çalışılmıştır [20]. 500°C sıcaklıkta 30 dk süre ile tavlama yapılan örnekte pc-Si yapısı elde edilmiştir. 2016 yılında yayınlanan bir Doktora çalışmasında, cam / SiN<sub>x</sub> / Al / a-Si yapısı ile MIC yöntemi çalışılmış ve a-Si'un kristalizasyonu incelenmiştir [21]. SiN<sub>x</sub> (Silisyum Nitrür) tampon tabakasının optimizasyonunun çalışıldığı Tez çalışmasında 500°C

Tüm dünyada farklı gruplar tarafından yapılan çok sayıda araştırma sonucunda, çeşitli metal/amorf yarıiletken sistemlerin MIC özellikleri hakkında birçok makale ve tez yayınlanmıştır. Bu yayınlardan Alüminyum metali ve amorf silisyum kullanılarak yapılan MIC çalışmaları incelendiğinde çoğunlukla tavlama sıcaklığının, tavlama süresinin, a-Si kalınlığının ve Al kalınlığının MIC prosesine etkisinin araştırıldığı görülmüştür. Bu çalışmalarda gerçekleştirilen tavlama deneyleri genellikle Azot  $(N_2)$ , Hidrojen  $(H_2)$  ve Argon (Ar) atmosferlerinde yapılmaktadır [22]–[26]. Metalin amorf silisyuma etkisinin incelendiği bu yayınlarda kristalleşmenin gerçekleştirildiği atmosferin etkisine hiç odaklanılmamıştır. Bununla birlikte atmosfer (hava) koşulları altında yapılan tavlama deneylerinin sınırlı sayıda olduğu görülmüştür [27]-[30]. Bu durum ilk defa 2005 yılında Dimova-Malinovska [30] tarafından farkedilerek, atmosferin (hava) kristalleşmeye etkisi araştırılmıştır. cam / Al / a-Si yapıdaki örneklerin 500°C sıcaklıkta N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> ve atmosfer (hava) ortamlarında gerçekleştirilen tavlama deneyleri sonucunda tüm örneklerde kristalleşme gerçekleşmiştir. Bununla birlikte, H<sub>2</sub> ortamında gerçekleştirilen tavlama işleminde kristalleşmenin (N<sub>2</sub>) ve atmosfer (hava) ortamlarındakine göre daha hızlı tamamlandığı görülmüştür [30]. Dimova-Malinovska ve arkadaşları tarafından 2007 yılında yayınlanan başka bir makalede ise cam / ZnO:Al / Al / a-Si yapısındaki örneklere farklı atmosfer ortamlarında tavlama yapılarak elde edilen pc-Si ince filmler yapısal olarak incelenmiştir [28]. Örneklerin tavlanması  $N_2$ , N<sub>2</sub>+H<sub>2</sub> ve atmosfer (hava) ortamlarında 480°C (2 saat) + 530°C (4 saat) olmak üzere toplamda tavlama süresi 6 saat olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Tavlama sonrası yapılan Raman analizlerinde en düşük kristal oranının atmosfer (hava) ortamında, en yüksek kristal oranının ise N<sub>2</sub>+H<sub>2</sub> ortamında yapılan tavlama işleminde elde edildiği görülmüştür [28]. 2008 yılında yapılmış başka bir yayında tavlama atmosferinin Alüminyum Etkileşimli Kristalleşme'ye etkisi incelenmiştir [29]. Söz konusu makalede N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> ve atmosfer (hava) ortamlarında 400 ve 500°C sıcaklıklarda cam / AI / a-Si örneklere tavlama yapılmıştır. 500°C sıcaklıkta yapılan tavlama deneylerinde bu üç ortam koşulunda da kristalleşme gözlenmesine rağmen, 400°C sıcaklıkta yapılan tavlamalarda sadece N<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub> ortamlarında gerçekleştirilen deneylerde kristalleşme gözlenmiştir [29]. Bu durum sonucunda atmosfer ortamında gerçekleştirilen deneylerde düşük sıcaklıklarda kristalleşme elde edilememesi dikkat çekici bir sonuç olarak karşımıza çıkmıştır. Bu kapsamda atmosfer ortamı altında düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilecek tavlama deneyleri Tez çalışmasının motivasyonu olmuştur.

Bu tez çalışmasında Metal Etkileşimli Kristalleşme (MIC) yöntemi kullanılarak atmosfer (hava) ortamında gerçekleştirilecek tavlama deneyleri ile hidrojenlendirilmiş amorf silisyumdan (a-Si:H) polikristral silisyum (pc-Si) üretilmesi amaçlanmıştır. Tez kapsamında örnek üretimi için Plazma Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme (PECVD) yöntemi ve elektron demeti (e-beam) buharlaştırma yöntemi kullanılmıştır. Üzerine ince film boyutlarında olacak şekilde e-beam buharlaştırma yöntemi ile alüminyum (Al) metali biriktirilmiş bir cam alttaban üzerine, PECVD sisteminde hidrojenlendirilmiş amorf silisyum büyütülmüştür. Üretilen örnekler atmosfer (hava) ortamında farklı sıcaklık ve sürelerde tavlanarak polikristal silisyum yapısı elde edilmeye çalışılmıştır.

Farklı parametrelerde tavlanan örneklerin karakterizasyonu için Raman saçılması ölçümü ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) incelemeleri yapılarak kristalleşmenin gerçekleştiği sıcaklıklar belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre atmosfer (hava) ortamında 375°C ve altında gerçekleştirilen tavlama deneylerinde kristalleşmenin olmadığı, 400°C ve üzerindeki sıcaklıklarda gerçekleştirilen tavlamalarda kristalleşmenin olduğu görülmüştür.

### 2. TEMEL BİLGİLER

Bu bölümde, hidrojenlendirilmiş amorf silisyum, polikristal silisyum, poliskristal silisyum üretim tekniklerinden ve metal etkileşimli kristalleşme mekanizmasının genel özelliklerinden bahsedilecektir.

#### 2.1. Hidrojenlendirilmiş Amorf Silisyum

Amorf yapı, örgü içindeki atomların komşu atomlarıyla birlikte düzensiz ve rastgele olacak şekilde birbirleri ile bağlanmasından meydana gelmektedir. Bu yapıda bağlanma biçimi, bir kaç komşu atom boyunca kristal yapıdaki gibi düzenli bir biçimde tekrar etmesine karşın uzak komşuluklarda farklılık göstermeye başlar [31][32].



Şekil 1. Hidrojenlendirilmiş amorf silisyum yapısı [33]

Amorf silisyum (a-Si) ilk kez 1970'lerde yoğun olarak araştırılmıştır [34]. Amorf silisyum (a-Si) filmler, vakum altında buharlaştırma [35], [36], katot kopartma [37], elektrolikit biriktirme [38], tek kristal silisyuma iyon bombardımanı [39] ve ışınımlı deşarj ayrıştırma [40] gibi çeşitli yöntemlerle hazırlanabilmektedir. Ancak amorf silisyum (a-Si) genellikle Plazma Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme (PECVD) sisteminde, 250-300°C sıcaklıkta silan (SiH<sub>4</sub>) gazının RF plazması kullanılarak biriktirilir. a-Si'un bir kristal gibi uzun erimli düzenli bir yapıya sahip olmamasına

rağmen, elektronik sınıfı (electronic grade) amorf silisyumda çoğu silisyum atomunun komşu dört silisyum atomu ile bağı vardır (Şekil 1). Şaşırtıcı bir şekilde, bu bağlar, uzun erimli düzen eksikliğine rağmen, kristal silisyum yapısına yakın bir bağ uzunluğuna ve bağlar arasında bir açıya sahiptir. Silisyum orbitallerin yaklaşık %10'u diğer silisyum atomları ile bağ oluşturmaz, ancak bunların hemen hepsi atomik hidrojenle bağ oluşturur. Bu da boşta kalan kopuk bağların yoğunluğunu azaltır [33]. Bu hidrojen atomları kopuk bağların pasivasyonunu sağlayarak güneş gözelerinde kullanmak üzere elektronik özelliklerinin iyileştirilmesi için gereklidir [41]. Malzeme, yaklaşık %10 hidrojen içerdiğinden hidrojenlendirilmiş amorf silisyum (a-Si:H) olarak anılır [33].

1970'ler ve 1980'lerde PECVD yöntemi ile biriktirilen hidrojenlendirilmiş amorf silisyum (a-Si:H) ince film fotovoltaik teknolojisinin temelini oluşturmuştur [42]. Amorf silisyumdan üretilen fotovoltaik modüller endüstriyel olarak üretilen ilk güneş gözeleridir. Amorf silisyum güneş gözelerinin ucuz üretim maliyetine karşın düşük modül verimlilikleri nedeniyle fotovoltaik endüstrisinde kullanımı sınırlı kalmıştır [43].

#### 2.2. Polikristal Silisyum

Polikristal silisyum, tane sınırları olarak adlandırılan kristalografik olarak defektli bölgeler tarafından birbirine bağlanmış, tanecikler veya kristalitler olarak isimlendirilen kristal silisyum adacıklardan oluşur. Burada tanecik sınırları, farklı yönelimlere sahip iki kristal silisyum adacığının, malzemenin devamlılığında bir bozulma olmadan buluştuğu arayüzlerdir [44]. Polikristal silisyum güneş gözeleri, tek kristal silisyum güneş gözeleri ile karşılaştırıldığında daha düşük üretim maliyetlerine sahiptir. Buna karşın polikristal silisyum güneş gözeleri daha düşük bir verime sahiptir. Şekil 2'de polikristal yapısına örnek bir çizim gösterilmiştir.



Şekil 2. Polikristal Silisyum Yapısı [45]

Silisyum tabanlı fotovoltaik teknolojiler 2017 yılında toplam üretiminin yaklaşık %95'ini oluşturmuştur. Polikristal silisyum güneş gözeleri ise toplam üretimde diğer fotovoltaik teknolojiler arasında lider konumda bulunmaktadır. 2017 yılında toplam üretimin yaklaşık %62'si polikristal silisyum güneş gözelerine aittir [5].

#### 2.3. İnce Film Polikristal Silisyum Üretim Yöntemleri

İnce film teknolojilerinin ucuz maliyet potansiyelini, kristal silisyum teknolojisinin yüksek verimlilik potansiyeli ile birleştiren Polikristal Silisyum İnce Film Teknolojisi fotovoltaik teknolojiler için umut vadetmektedir [6]. Geniş tane büyüklüğüne ve düşük sıcaklıklarda düşük kusur yoğunluğuna sahip olan yüksek kaliteli polikristal silisyum ince filmlerin hazırlanması için, Katı Fazlı Kristalleştirme (SPC), Lazer Etkileşimli Kristalleşme (LIC) ve Metal Etkileşimli Kristalleşme (MIC) gibi farklı yöntemler kullanılmaktadır.

#### 2.3.1 Katı Fazlı Kristalleştirme (SPC)

Katı fazlı kristalleştirme (SPC), amorf silisyumdan polikristal silisyum filmlerin üretilmesinde kullanılan pratik bir yöntem olarak tanımlanmaktadır [46]. Kristal büyütme teknikleri arasında SPC, 1970'lerin sonlarından itibaren geniş bir ilgi görmüştür. SPC işlemi cam bir alttaban üzerine depolanan amorf silisyum filmin uzun bir süre boyunca tavlanmasıyla gerçekleşir [47]. Tavlama işlemi basit fırınlar içerisinde gerçekleştirilebilmektedir. Ayrıca, yüksek sıcaklıklarda kısa bir sürede kristalleşmenin meydana gelmesi için hızlı ısıl tavlama (RTA) yöntemi kullanılabilir [46]. SPC Filmin bu kristalleşme süreci silisyum taneciklerinin oluşmasına yol açar. İnce film tüm süreç boyunca katı fazda kalır, bu nedenle işlem katı-faz kristalizasyonu olarak adlandırılır [47].

SPC, çekirdeklenme ve tanecik büyümesi olmak üzere iki süreç boyunca ilerler [48]. Yarı dengeli bir faz olarak kabul edilen a-Si, ani bir termal işleme maruz kaldığında belirli bir süre boyunca kuluçka olarak adlandırılan birinci dereceden bir dönüşüm geçirecektir. Kuluçka süresi, tavlama durumuna (sıcaklık) ve amorf silisyumu büyütme yöntemine bağlı olarak geleneksel fırın tavlama işleminde bir ile birkaç on saat arasında değişmektedir [46], [47]. Bu zaman zarfında, amorf yapı boyunca rastgele küçük kümeler oluşacaktır. Klasik teoriye göre, çekirdeklenmenin başlaması için gereken enerji bariyeri nedeniyle kritik bir kümelenme boyutu vardır. Kritik boyutu aşan küme hayatta kalabilir ve bir çekirdek haline gelmek için büyümeye devam edebilir. Bununla birlikte, küme boyutu kümelerin çoğunda gerçekleşen kritik boyuttan daha küçük olduğundan, kümeler küçülecek ve yok olacaktır. Aynı şekilde çekirdeklenme, boyut olarak büyümeye başlayan hayatta kalan kümelenmelerin evrimi yoluyla gerçekleşir. Bu kararlı çekirdekler oluşturulduktan sonra tanecik büyüme süreci, komşu taneciklerin tanecik sınırlarında birbirlerine çarpana kadar büyüyeceği süre boyunca egemen olacaktır. Kristalleşme süreci, tüm a-Si malzeme tamamen polikristal silisyum haline dönüştürüldüğünde sona erer [46]. Ayrıca, cam üzerine SPC tekniği ile üretilen ince film kristal silisyum güneş gözelerinden elde edilen en yüksek verim değeri %10,4 olarak kayıtlara geçmiştir [49].

#### 2.3.2 Lazer Etkileşimli Kristalleşme (LIC)

Lazer etkileşimli kristalleşme yöntemi, başta elektronik endüstrisinde ince film transistörlerin (TFT) üretiminde olmak üzere amorf silisyumdan ince film polikristal silisyum elde etmek için kullanılan bir yöntemdir [41], [47]. Bu yöntemde kristalleşme için lazer ışığı atımları kullanılarak silisyum, odaklanmış lazer demetinin boyutu ile kısıtlanmış bir bölgede eritilir. Sadece küçük bir silisyum

hacmi çok kısa bir süre için sıvı olduğundan, alttabanın kendisi düşük sıcaklıkta kalır [47]. Bu nedenle lazer etkileşimli kristalleşme metodu, cam gibi ucuz ve düşük sıcaklıklarda kullanılabilen alttabanlar için uygun bir yöntemdir.

Öte yandan bir başka katı faz kristalleşme yöntemi olan lazer etkileşimli kristalleşme işlemi ise şu şekilde gerçekleşmektedir: Film yüzeyi atımlı ışımaya maruz bırakılır (atım süresi ~30 ns) ve lazer enerjisinin çoğu yüzeye çok yakın tabaka üzerinde soğurularak yüzey sıcaklığında hızlı bir artışa neden olur. Gelen enerji yeterince yüksek olduğunda, yüzey erimesi gerçekleşir ve daha sonra termal difüzyon gerçekleştikçe alttabana doğru ilerleyecek bir sıvı-katı arayüz oluşturur. Erime derinliği genellikle gelen lazer enerjisi ile orantılıdır [41]. Gelen lazer ışığının gücüne bağlı olarak, filmin aydınlatma altında olan kısmı ya sıvı fazda (tamamen erimiş) ya da sıvı+katı fazda (kısmen eritilmiş) olabilir. Bu da farklı tanecik boyutlarında kristalleşmeye yol açar [47].

Lazer etkileşimli kristalleşmenin temel faydası, ucuz cam veya esnek alt tabakaların kullanılmasıdır. Bu nedenle güneş gözesi uygulamaları için, özellikle son yıllarda yapılan bir çok araştırma mevcuttur [50]–[53].

#### 2.3.3. Metal Etkileşimli Kristalleşme (MIC)

Metal etkileşimli kristalleşme (MIC), düşük maliyetli güneş gözeleri için polikrisital silisyum (pc-Si) ince filmlerin üretilmesinde yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir [54]–[56]. Amorf silisyumun MIC yöntemi ile kristalleştirilmesinde, alüminyum gibi doğada bulunurluğu yüksek ve düşük maliyetli metal elementler kullanıldığında tavlama sıcaklığı ve süresi azaltılarak güneş gözelerinin üretiminde toplam maliyet düşürülebilir [56].

1969 yılında F. Oki ve arkadaşları, amorf germanyumun (a-Ge) Al, Ag, Au ,Cu veya Sn gibi bir metalle etkileştiğinde sürpriz bir şekilde düşük sıcaklıklarda kristalleşebildiğini gözlemlemişlerdir [57]. Kısa süre sonra (1970), Bosnell ve Voisey amorf silisyumun kristalleşme sıcaklığının da bir metalle etkileştiğinde düştüğünü rapor etmiştir [58]. Her iki çalışmada da amorf yarıiletkenler ve metaller vakumda buharlaştırma tekniği ile elde edilmiş ve elektron kırınım tekniği ile analiz edilmiştir. Daha sonra, bu dikkat çekici etkinin detaylı elektron mikroskobu

araştırmaları Herd ve Ottaviani tarafından yürütülmüş [59]–[61] ve bu olay metal kontak etkileşimli kristalleşme olarak adlandırılmıştır [59].

#### 2.3.3.1. Kristalleşme Mekanizması

Metal Etkileşimli Kristalleşme (MIC), amorf silisyum (a-Si) veya amorf germanyumdan (a-Ge) kıyasla düşük sıcaklıklarda polikristal silisyum (pc-Si) veya polikristal germanyum (pc-Ge) elde etme yöntemidir [62]. Normalde polikristal oluşturmak için yüksek sıcaklıklar (>1000°C) gerekmektedir fakat MIC yöntemi sayesinde üretimi kolay ve ucuz olan a-Si'dan 150-200°C gibi düşük sıcaklıklarda polikristal üretilebilmektedir [14], [63]. Metal/a-Si sisteminin hem bilimsel hem de teknolojik olarak cazibesi, a-Si'un bazı metallerle temas halindeyken pc-Si'a dönüştüğünde katı fazlı kristalizasyon için yaygın olarak rapor edilen sıcaklıktan çok daha düşük sıcaklıklarda (düşük limit olarak yaklaşık 600°C) gerçekleşmesine dayanır [16], [64], [65]. Buna ek olarak dönüşüm metal/Si sisteminin ötektik sıcaklıklarının oldukça altındadır.

a-Si/metal sistemi, kullanılan metallere göre ikiye ayrılmaktadır. Bir tarafta, Al/Si, Au/Si ve Ag/Si gibi ötektik sistemler bulunmaktadır, diğer tarafta ise Ni/Si, Pd/Si ve Cu/Si gibi Silisit oluşturan metal/Si sistemler vardır. Ötektik sistemlerde termodinamik dengede kararlı silisit oluşumu yoktur. Bununla birlikte, metal etkileşimli kristalleşme işleminde arakararlı silisit geçiş fazları söz konusu olabilir [16], [66], [67]. Şekil 3'te ötektik sistemlerde gerçekleşen kristalleşme mekanizması gösterilmiştir.



Şekil 3. Ötektik sistemde gerçekleşen kristalleşme mekanizması [14]

Bileşik oluşturan sistemlerde termal dengede durağan metal-silisit fazları bulunur ve kristalleşme sürecinde önemli rol oynar [16]. Bu sistem daha çok a-Si'un düşük sıcaklıklarda pc-Si ince film transistörlere dönüştürülmesi amacıyla aktif-matris sıvı kristal ekran cihazlarda kullanılmak üzere ilgi çekmektedir. Nikel, bu alanda kullanılmak üzere a-Si'u kristalize etmek için umut verici bir aday olarak gösterilmektedir [16], [68]. Şekil 4'te silisit oluşturan bu sistemde gerçekleşen kristalleşme mekanizması gösterilmektedir. Güneş gözesi üretiminde ötektik sistem oluşturarak gerçekleşen kristalleşme yapısı uygun olduğundan [14], [16] tez kapsamında bu konu üzerine yoğunlaşılmıştır.



Şekil 4. Silisit oluşturarak gerçekleşen kristalleşme mekanizması [14]

Ötektik sistem oluşturarak gerçekleşen kristalleşme mekanizması şu şekilde ilerler: Metal Etkileşimli Kristalleşme prosesi metal ve Si atomları arasındaki etkileşim ile başlar. Metal ve Si atomları arasındaki elektronegatiflik farkı metal-Si bağlarının elektrik yükünün metal atomlara daha yakın bir şekilde yeniden dağılmasına yol açar ve bu da elektronların komşu Si-Si bağları etrafındaki yerini değiştirir. İki komşu Si atomuna ait elektronların elektron çiftleri, ikiden fazla komşu Si atomuna ait elektronların elektron çiftleri, ikiden fazla komşu Si atomuna ait elektronlara dönüşür, yani amorf silisyumdaki elektronlar artık lokalize olmaz ve delokalize orbitalleri işgal ederler [62]. Bu, Si-Si bağları zayıfladığı için silisyum atomları arasındaki uzaklığı değiştirir. Silisyumdaki kovalent bağların zayıflamasından sorumlu olan metal fazı, amorf silisyumdaki boşluklar, kaymalar ve kopuk bağlar gibi kusurlar nedeniyle amorf silisyumun kristalleşmesine yol açan bir metal-Si etkileşimi için uygundur. Tavlama işlemi sırasında, metal film difüzlendiği ve çökeldiği yarıiletken film içine çözünür [62].



Şekil 5. MIC sürecine genel bakış [62]

Anlatılanlar ışığında ötektik sistemlerde metal etkileşimli kristalleşme süreci üç ana aşamaya ayrılabilir:

- i. Silisyum atomlarının amorf silisyumdan metale ayrışması,
- ii. Silisyum atomlarının metalden geçerek difüzyonu
- iii. Çözünmüş silisyum atomlarının büyüyen Si kristaline katılması [16].

#### 2.3.3.2. Alüminyum Etkileşimli Kristalleşme (AIC)

a-Si'un alüminyum ile etkileşerek gerçekleştirdiği kristalleşme 1970'lerden beri kapsamlı bir şekilde çalışılmıştır [14], [58]. Rapor edilen kristalleşme sıcaklıkları, biriktirme yöntemi, biriktirme sıcaklığı ve basıncı, Al(Si) fazının mikro yapısı, tavlama süresi, ısıtma oranı ve kristalleşmeyi tespit etmek için kullanılan teknik gibi belirli deney koşullarına bağlı olarak değişmektedir [14]. Her durumda a-Si'un Al ile temas halindeyken rapor edilen kristalleşme sıcaklıkları, a-Si'un tek başına olduğu durumdakinden önemli ölçüde daha düşüktür.

a-Si/Al yapıların düşük sıcaklıkta tavlanması üzerine kristal silisyumun çekirdeklenmesinin anlaşılması için iki mekanizma önerilmiştir. Bu önerilerden birincisi, kristal silisyumun çekirdeklenmesi sırasında bir ara durum olarak a-Si/Al arayüzünde bir arakararlı silisit fazının oluşumu ile başladığı yönündedir. Ancak bu önerinin doğruluğuna yönelik bir kanıt elde edilememiştir. Kabul gören diğer öneri ise çekirdeklenme ve kristal silisyum büyümesinin a-Si/Al arayüzünde ve/veya Al alt tabakasındaki (örneğin Al tanecik sınırlarında) elverişli bölgelerde olduğu yönündedir [14].

Alüminyum etkileşimli kristalleşme süreci Si atomlarının metal film içerisinde çözünebilir olmasından dolayı hemen başlar. Al/a-Si ara yüzünün tavlanması sırasında a-Si Al içinde çözünür, bunu metal içinde çözünmüş silisyum difüzyonu takip eder. a-Si' daki kovalent bağların zayıflaması nedeniyle metal film içine doğru Si atomlarının difüzyonu gerçekleşir. Metal film Si ile doyurulur, çözünmüş yarıiletken aşırı doymuş hale gelir ve aşırı doygunluk kristalit büyüme ile giderilir. Kristalleşme mekanizması Al ile Si atomlarının birbiriyle karışmasını ve amorf kristal ara yüzünde yüksek konsantrasyonlu bir metal alaşımının oluşumunu kapsar. Kristal yapılı Al tabaka, kristal fazında bir yapıya benzer yeni Si fazının oluşumuna neden olur. Bunun sonucu olarak, polikristal Si tanecikleri oluşur. Al atomları tanecik sınırları boyunca difüzlenir ve tanecik sınırları ile polikristal Si tabakasının dış yüzeyi arasından ayrılır. a-Si ve pc-Si arayüzeylerinde bütün alüminyum geri püskürtüldüğünde yani Al ve Si tabakaları yer değiştirdiğinde kristalleşme süreci durur [62].

### 3. DENEYSEL TEKNİKLER ve KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ

Bu bölümde tez kapsamında örneklerin üretilme süreci, metal etkileşimli kristalleşmenin ve üretilen örneklerin fiziksel özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan deneysel tekniklerden bahsedilecektir.

#### 3.1 Plazma Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi (PECVD)

Plazma, molekülleri, iyonları, serbest radikalleri ve elektronları içeren kısmen iyonize edilmiş bir gaz olarak tanımlanmaktadır [69], [70]. Plazma Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme (PECVD) metodu, ince filmlerin biriktirilmesi için yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. Bazen plazmanın açıkça gözlenebilir parıltısı nedeniyle "ışınımlı deşarj" da denir [71]. PECVD işleminin önemli bir avantajı, nispeten düşük sıcaklıklarda malzeme biriktirmeye olanak sağlamasıdır ve biriktirme işlemini çeşitli alttabanlar için uygun hale getirir [71].

PECVD, biriktirme işleminin gerçekleşmesi için reaksiyon gazlarına enerji sağlayarak plazma oluşturan bir kimyasal biriktirme yöntemidir. Plazmanın elektronlara sağladığı enerji ile elektronlar reaksiyon odasında gaz molekülleri ile çarpışmalar yoluyla reaktif serbest radikaller oluştururlar. Son derece reaktif, SiH<sub>3</sub>, SiH<sub>2</sub> gibi radikaller alttaban yüzeyine ulaşır ve düşük ortam sıcaklığında katı ince bir film oluşturmak için yüzey ve bitişik radikaller ile etkileşime girer [48].

Bir PECVD sistemi genellikle birkaç parçadan oluşur: (i) gaz tüpleri, basınç regülatörleri, akış hızı kontrolcüleri ve gaz akışını yönlendirmek için çeşitli gaz vanaları da dahil olmak üzere bir gaz dağıtım sistemi; (ii) elektrotlar, alttaban bağlantıları, alttaban ısıtıcıları ve RF güç beslemesi olan bir biriktirme bölmesi; (iii) bir pompa sistemi; (iv) basınç kontrol sistemleri ve sıcaklık kontrolcüsü; (v) proses gazları için bir egzoz sistemi [72]. Şekil 6'da tez kapsamında, Amorf Yarıiletkenler Laboratuvarı'nda kurulu bulunan a-Si:H ince filmlerin büyütülmesinde kullanılan PECVD sisteminin şeması gösterilmiştir.



Şekil 6. a-Si:H ince filmlerin üretilmesinde kullanılan PECVD sistemi [73]

#### 3.2. Elektron Demeti (e-beam) ile Buharlaştırma Sistemi

Elektron demeti (e-beam) buharlaştırma sistemi malzemelerin ince film biriktirilmesinde kullanılan bir Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD) yöntemidir. Bu yöntemde vakum altında bir filamentin ısıtılması ile üretilen elektronlar, belli bir potansiyel altında hızlandırılır ve bir manyetik alan yardımıyla yönlendirilerek buharlaştırılmak istenen malzeme üzerine düşürülür. Bu şekilde yüksek enerjili elektronlarla etkileşen malzeme, eriyerek buharlaşır ve kaplanmak istenen alttaban üzerinde ince film boyutlarında biriktirilir. Şekil 7'de elektron demeti ile kaplama sisteminin basitleştirilmiş gösterimi verilmiştir [74]. Tez kapsamında cam alttaban üzerine Alüminyum ince filmin biriktirilmesi Bilkent Üniversitesi Nanoteknoloji Araştırma Merkezi (Nanotam) bünyesinde bulunan elektron demeti buharlaştırma sisteminde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 7. Elektron Demeti Buharlaştırma sisteminin şematik gösterimi [74]

#### 3.3. Tavlama

Tavlama genellikle mikroyapıyı iyileştirmek, iç gerilimleri azaltmak ve bir örneğin malzeme özelliklerini değiştirmek için kullanılan ısıl bir işlemdir [75]. a-Si:H'un kristalleşmesini başlatmak için gerekli enerjiyi sağlamak için genellikle tavlama fırınları kullanılmaktadır. Tez kapsamında gerçekleştirilen tavlama deneylerinde Bilkent Üniversitesi Nanoteknoloji Araştırma Merkezi'nde (Nanotam) bulunan kuvars tüplü fırın kullanılmıştır. Kullanılan kuvars tüplü fırın atmosfer ortamında çalışmaktadır. Fırın sıcaklığı PID kontrolcüsü ile kontrol edilmektedir. Tavlama



Şekil 8. Tavlama deneylerinde kullanılan kuvars tüplü fırının şeması

#### 3.4. Raman Spektroskopisi

Raman spektroskopisi bir saçılma tekniğidir [76]. Bir molekül üzerine gönderilen lazer ışınları daima iki tip saçılmaya uğrar, esnek ve esnek olmayan. Esnek saçılmada, foton frekansında veya dalgaboyu ve enerjisinde herhangi bir değişiklik olmaz. Fakat esnek olmayan saçılmada foton frekansında veya dalgaboyu ve enerjisinde gelen fotona göre artma veya azalma olur. Böylece Şekil 9'da gösterilen üç tip davranış ortaya çıkar [77].



Şekil 9. Raman Saçılma Mekanizması

Birinci durumda, foton bir molekül üzerine geldiğinde molekül ile etkileşime girebilir ancak net enerji (E) değişimi sıfırdır, bu yüzden saçılan fotonun frekansı gelen fotonunkiyle aynıdır ( $v_{saçılan} = v_{gelen}$ ). Bu Rayleigh saçılması olarak bilinir. Dalgaboyuna bağlıdır. İkinci durumda, foton molekül ile etkileşime girebilir ve net enerji değişimi bir moleküler titreşimin enerjisidir. Eğer etkileşim, fotonun molekülden enerji kazanmasına neden oluyorsa, saçılan fotonun frekansı, anti-Stokes Raman saçılması olarak da bilinen durum, gelen fotonun ( $v_{saçılan} = v_{gelen} + v_{fonon}$ ) frekansından daha yüksek olacaktır.

Üçüncü durumda, eğer etkileşim, molekülün fotondan enerji kazanmasına neden oluyorsa, saçılan fotonun frekansı gelen fotonun frekansından daha düşük olacaktır ( $v_{saçılan} = v_{gelen} + v_{fonon}$ ), bu işleyiş Stokes Raman saçılması olarak bilinir [77].

Raman spektroskopisi silisyum yapısına duyarlı bir tekniktir. Örnekten alınan Raman spektrumunun kapsamlı bir analizi, önemli morfolojik detaylar (temel olarak fonon frekansları ve karşılık gelen spektrum çizgi genişlikleri ile ilişkisi) ve aynı zamanda örneklerin kristal oranlarının iyi bir tahminini sağlar. Raman spektrumlarının şekline en uygun grafiği elde edebilmek için Gauss fonksiyon atama yöntemi kullanılarak örneklerdeki kristal oranı (X<sub>c</sub>) tespit edilebilir. Gauss fonksiyonlarının her biri amorf veya kristal yapıya bağlı olabilecek farklı bir payla ilişkilidir. Bu paylar genellikle ~480 ± 10 cm<sup>-1</sup> dalgasayında amorf yapıya, ~490– 515 cm<sup>-1</sup> dalgasayısında farklı boyutlarda ve/veya arayüz modlu kristalit yapıya, ve ~520 ± 5 cm<sup>-1</sup> dalgasayısında kristal yapıya işaret etmektedir. Bu payların her birinin göreceli miktarı temelinde silisyum filmlerinde bulunan kristal yapıların kristal oranı (X<sub>c</sub>) Eşitlik 1'e göre belirlenebilir [14].

$$X_c = \frac{I_c + I_m}{I_c + I_m + I_a} \tag{1}$$

Burada,  $I_c$  ve  $I_m$  farklı büyüklükteki kristal fazların Raman spektrumundaki belirlenen merkez noktaların altında kalan alanları temsil etmektedir,  $I_c$  ise amorf faza ait tepe noktanın altında kalan alanı göstermektedir.

Tez kapsamında, örneklerin Raman saçılması deneyleri ODTÜ Güneş Enerjisi Araştırma Merkezi'nde (GÜNAM) bulunan Horiba i550 Mikro Raman sisteminde gerçekleştirilmiştir.

#### 3.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), çeşitli yüzeylerde yüksek çözünürlüklü üç boyutlu görüntüler elde etmek için kullanılan bir elektron mikroskobudur. SEM tarafından üretilen görüntüler, yüzey yapılarını analiz etmek için yaygın olarak kullanılır [48].

Taramalı elektron mikroskonun çalışma prensibi geleneksel ışık mikroskopları gibidir. Ancak burada, ışık elektronlarla yer değiştirmiştir. Işık mikroskobu ve elektron mikroskobu çözünürlük, büyütme ve alan derinliği aynı özelliklere dayanmaktadır, ancak ikisi arasındaki teknoloji, ışığın ve elektronların farklı doğasından dolayı farklıdır [78], [79]. Taramalı elektron mikroskobu iki ana bölümden oluşmaktadır. Elektronikler, örneğe giden elektron demetini kontrol etmek, sinyalleri tanımlamak ve analiz etmek, görüntü oluşturmak ve mikroskobu kontrol etmek için kullanılır. Elektron kolonu ise elektronları yaratmakla birlikte elektron demetini tam olarak örneğe odaklayan lensler grubunu içermektedir [78]. Şekil 10'da, basitleştirilmiş taramalı elektron mikroskobu kesiti gösterilmektedir.



Şekil 10. Taramalı Elektron Mikroskobu'nun (SEM) şematik gösterimi [78]
Elektron tabancası birincil elektronların (primary electrons) kaynağıdır. Elektron tabancasından elektronlar, ısıtılan tungsten filaman tarafından termiyonik yayınım yolu ile sağlanır. Elektronların saptırılması için manyetik mercek kullanılır. Mercek, elektronların yönü ile neredeyse paralel manyetik alana neden olur. Elektronlar bir sarmal içinde hareket eder ve tam olarak odaklanabilir. Çünkü manyetik alan radyal ve eksenel olmak üzere iki bileşene sahiptir. Örnek birincil elektronlar tarafından dövüldüğünde, aynı veya farklı elektronlar, farklı bölgelerden toplanır. İkincil elektronlar (secondary electrons) ve geri saçılmış elektronlar (backscattered electrons) algılanır ve görüntü oluşturmak için toplanır [78], [79].

Tez kapsamında, üretilen örneklerin Taramalı Elektron Mikroskobu ile alınmış görüntüleri Bilkent Üniversitesi Nanoteknoloji Araştırma Merkezi'nde (NANOTAM) gerçekleştirilmiştir.

# 4. ÖRNEK ÜRETİMİ VE DENEYSEL SONUÇLAR

Bu bölümde ince film örneklerin üretimi sırasında gerçekleştirilen aşamalar ve yapısal ve elektriksel karakterizasyonundan elde edilen sonuçlar verilecektir. Sonuçların değerlendirilmesi ve yapıların malzeme özellikleri tartışılacaktır. Farklı parametrelerde üretilen örneklerin sınıflandırılması ve örneklerden elde edilen Raman saçılması verileri, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüleri ve karanlık I-V ölçümleri bu bölümde verilecektir.

#### 4.1 Alttaban Temizliği

Tez kapsamında alttaban olarak mikroskop camı kullanılmıştır. Cam alttabanın üzerine Alüminyum ince film kaplaması öncesinde alttabanı kirlilikten arındırmak için temizlik işlemi uygulanmıştır. Alttaban, petri kabı içerisinde sırasıyla aseton ve alkol ile ikişer dakika titreştirilmiştir. Ardından saf su ile durulanarak kuru azot ile kurutulmuştur. Böylelikle cam üzerindeki yağ ve toz lekelerinden arındırılmıştır.

## 4.2 Alüminyum İnce Filmin Biriktirilmesi

Alüminyum (AI) metali, cam alttaban üzerine ince film boyutlarında olacak şekilde elektron demeti buharlaştırma yöntemi ile biriktirilmiştir. Biriktirme işlemi NANOTAM bünyesinde bulunan elektron demeti sisteminde gerçekleştirilmiştir. Kaplanan Alüminyum ince filmin kalınlığı profilometre yardımıyla ölçülmüştür. Film kalınlığının 14 nm (±2 nm) olduğu belirlenmiştir.

#### 4.3. Hidrojenlendirilmiş Amorf Silisyum (a-Si:H) İnce Filmin Büyütülmesi

Tez çalışmasında, a-Si:H ince filmler Amorf Yarıiletkenler Laboratuvarında (AYİL) kurulu Plazma Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme (PECVD) sisteminde hazırlanmıştır. İnce film Al büyütülmüş cam alttaban üzerine, PECVD sisteminde hidrojenlendirilmiş amorf silisyum film biriktirilmiştir. a-Si:H filmlerin üretiminde, 200 mTorr kazan basıncı, 300°C alltaban sıcaklığı, 10 W RF gücü ve 10 sccm SiH<sub>4</sub> akış hızı parametreleri deney boyunca sabit tutulacak şekilde ayarlanmıştır. Bu

parametreler kullanılarak yapılan 1 dakikalık biriktirme işlemi ile 100 nm (±5 nm) kalınlığında a-Si:H ince film elde edilmiştir.



Şekil 11. Örnek üretim adımları şeması. Cam üzerine Alüminyum ince film büyütülmesi. Ardından PECVD sistemi ile ince a-Si:H büyütülmesi

## 4.4. Örneklerin Tavlaması

Al/a-Si:H kaplanmış cam alttabanların tavlama deneyleri için NANOTAM bünyesinde bulunan kuvars tüplü fırın kullanılmıştır. Deneyler atmosfer (hava) ortamında farklı sıcaklık ve sürelerde gerçekleştirilmiştir. Kuvars tüpün sıcaklığı PID kontrolcüsüne bağlı olan ısıl çift yardımıyla takip edilmiştir.

Örneklerin tavlanması 250 - 500°C aralığında 50°C adımlarla gerçekleştirilmiştir. Bununla birlikte bir örneğe 375°C sıcaklıkta tavlama yapılmıştır. En düşük tavlama süresi 1 saat olarak 500°C sıcaklık değerinde uygulanmıştır. En yüksek tavlama süresi ise 24 saat olarak 250°C ve 300°C sıcaklık değerleri için uygulanmıştır. Tüm tavlama işlemleri atmosfer (hava) ortamı altında gerçekleştirilmiştir. Aynı sıcaklık değerinde farklı sürelerde tavlanan örnekler kuvars fırın içerisinde aynı anda yerleştirilmiştir. Bir örneğin tavlama süresi tamamlandığında, örnek fırın içerisinden çıkartılarak diğer örneklerin tavlama işlemine devam edilmiştir.

Toplam ondokuz adet örneğe tavlama işlemi uygulanmıştır. Deneylere ait sıcaklık ve süreler Çizelge 1'de verilmiştir.

Süre (sa) Sıcaklık (°C)	24	13	12	9	7	5	3	1
250	x	x						
300	x			x	x			
350		x		x				
375						x		
400			x	x	х	x	x	
450				x	x	x		
500					X	x		x

Çizelge 1. Örneklerin tavlama sıcaklıkları ve süreleri

## 4.5. Raman Saçılması Verileri ve Kristal Oranının Belirlenmesi

Tavlama deneylerinin sonrasında örneklerdeki yapısal özellikleri incelemek ve kristal oranını hesaplamak için Raman saçılması kullanılmıştır. Raman saçılması spektrumunda tek kristal silisyum için ~520 cm<sup>-1</sup> dalgasayısında görülen pikin kristal yapıya işaret ettiğini daha önceden belirtmiştik. Buna göre örneklerden elde edilen Raman saçılması spektrumlarında ~520 cm<sup>-1</sup> dalgasayısında görülen pike bakarak kristal oluşumu gözlenen örnekler belirlenmiştir. Tavlama deneyleri sonrası kristal oluşumu gözlenen ve gözlenmeyen örneklerin tavlama sıcaklıkları ve sürelerine göre çizelge halinde özet gösterimi Çizelge 2'de verilmiştir.

Çizelge 2. Tavlama deneyleri sonrasında ~520 cm-1 dalgasayısında pik veren kristal oluşumu gözlenen örnekler ("✔" işareti ile gösterilmiştir), kristal oluşumu gözlenmeyen örnekler ("X" işareti ile gösterilmiştir)

Süre (sa) Sıcaklık (°C)	24	13	12	9	7	5	3	1
250	X	x						
300	Х			x	x			
350		x		x				
375						X		
400			~	~	✓	~	✓	
450				~	✓	~		
500					✓	✓		✓

Çizelge 2'yi incelediğimizde, atmosfer (hava) ortamında tavlanan örneklerde belli bir sıcaklığın üzerinde kristal oluşmunun gerçekleştiğini gözlemleyebiliriz. 250, 300, 350 ve 375°C sıcaklıklarda tavlanan örneklerde, 250 ve 300°C sıcaklıklarda 24 saat olarak gerçekleştirilen tavlama süresine rağmen kristalleşme gerçekleşmemiştir. Sıcaklık değerinin artmasıyla birlikte, 400, 450 ve 500°C sıcaklıklarda farklı tavlanan örneklerde sürelerde kristal oluşumunun gerçekleştiğini söyleyebiliriz. Raman saçılması ölçümleri sonucunda kristal oluşumu gözlenmeyen örneklerden bir kısmının farklı tavlama sıcaklıkları ve tavlama süreleri için Raman spektrumları ve atanan Gauss eğrileri, Şekil 12'de gösterilmiştir.



Şekil 12. Kristal oluşumu gözlenmeyen örneklerden bir kısmının Raman spektrumları ve gauss eğrileri ( siyah çizgi Raman saçılması deneyinden gelen veriye, yeşil çizgiler gauss fonksiyon atamalarına ve kırmızı çizgi bu atamaların süper pozisyonuna aittir)

Raman saçılması ölçümlerinde kristal oluşumuna işaret eden ~520 cm<sup>-1</sup> dalgasayısındaki pikin görüldüğü örneklerin Raman spektrumlarına Gauss fonksiyonlarını atayarak kristal oranları belirlenmiştir. 400°C ve üzeri sıcaklıklarda tavlanan örneklerden elde edilen Raman spektrum grafiğine uygun noktalarda Gauss fonksiyonları atayarak grafiğin şekline en uygun fit etme işlemi gerçekleştirilmiştir. Daha öncedende belirtildiği üzere fit etme işleminden sonra elde edilen Gauss fonksiyonları amorf veya kristal yapı ile ilişkili bir paya sahiptir. Bu paylar genellikle ~480 ± 10 cm<sup>-1</sup> dalgasayında amorf yapıya, ~490–515 cm<sup>-1</sup> dalgasayısında farklı boyutlarda ve/veya arayüz modlu kristalit yapıya, ve ~520 ± 5 cm<sup>-1</sup> dalgasayısında kristal yapıya işaret etmektedir [14]. Bu payların merkez noktalarının altında kalan alanlar ile ince film silisyumda bulunan kristal yapıların kristal oranı (X<sub>c</sub>) Eşitlik 1'e göre belirlenmiştir.



Şekil 13. 400°C sıcaklıkta 3 saat tavlanan örneğin Raman saçılma spektrumu ve gauss eğrileri (siyah çizgi Raman saçılması deneyinden gelen veriye, yeşil çizgiler gauss fonksiyon atamalarına ve kırmızı çizgi bu atamaların süper pozisyonuna aittir)



Şekil 14. 500°C sıcaklıkta 7 saat tavlanan örneğin Raman saçılma spektrumu ve gauss eğrileri (siyah çizgi Raman saçılması deneyinden gelen veriye, yeşil çizgiler gauss fonksiyon atamalarına ve kırmızı çizgi bu atamaların süper pozisyonuna aittir)

Şekil 13 ve Şekil 14'te atanan gauss eğrileri ile elde edilen grafikler gösterilmektedir. Şekil 13'te gösterilen örnek incelendiğinde ~520 ve ~480 cm<sup>-1</sup> dalgasayılarında Gauss fonksiyonlarının atandığı ve fit etme işleminin bu merkez dalgasayılarına göre yapıldığı görülmektedir. Şekil 14 incelendiğinde Gauss fonksiyonlarının ~522 ve ~480 cm<sup>-1</sup> dalgasayılarında atandığı görülmektedir.

Şekil 15'te sırasıyla 400 ve 450°C sıcaklıklar için raman saçılması ölçümleri sonucunda kristal oluşumu, gözlenen örneklerin farklı tavlama sıcaklıkları ve tavlama süreleri için Raman spektrumları ve atanan Gauss eğrileri gösterilmiştir.



Şekil 15. 400 ve 450°C sıcaklıkta tavlanan örneklerden bir kısmının Raman saçılma spektrumları ve gauss eğrileri (siyah çizgi Raman saçılması deneyinden gelen veriye, yeşil çizgiler gauss fonksiyon atamalarına ve kırmızı çizgi bu atamaların süper pozisyonuna aittir)

Şekil 16'da 500°C sıcaklık için raman saçılması ölçümleri sonucunda kristal oluşumu gözlenen örneklerin, farklı tavlama sıcaklıkları ve tavlama süreleri için Raman spektrumları ve atanan Gauss eğrileri gösterilmiştir.



Şekil 16. 500°C sıcaklıkta tavlanan örneklerin Raman saçılma spektrumları ve gauss eğrileri (siyah çizgi Raman saçılması deneyinden gelen veriye, yeşil çizgiler gauss fonksiyon atamalarına ve kırmızı çizgi bu atamaların süper pozisyonuna aittir)

Örneklerden elde edilen Raman spektrumlarında Gauss fonksiyon atama yöntemi ile belirlenen modların merkez noktaları altında kalan alanlar ve örneklerdeki

kristal oranları Çizelge 3'te verilmiştir. Çizelge'ye kristalleşmenin gözlenmediği 250 ve 300°C'deki diğer veriler eklenmemiştir.

Çizelge 3. Örneklerin Raman spektrumlarından elde edilen sinyallerin fit işleminden sonra belirlenen modların merkez dalga sayıları, bu modlar altında kalan alanlar ve kristal oranları (FWHM: Full Width Half Maximum - Yarı Genişlik)

Örralı	k <sub>c</sub>	k <sub>a</sub>	l <sub>c</sub> x10 <sup>3</sup>	FWHM	$I_a x 10^3$	FWHM	N (0()
Ornek	(cm <sup>-1</sup> )	(cm <sup>-1</sup> )	(birimsiz)	I <sub>c</sub>	(birimsiz) I <sub>a</sub>		X <sub>c</sub> (%)
250°C		490			9.65	67.3	0
24 saat	-	400	-		±1.704	±2.5	0
300°C	_	480		-	6.29	65.5	0
24 saat	-	400	-		±2.172	±4.2	
350°C	_	480	_	_	6.46	69.5	0
9 saat	-	400	-	-	±1.442	±3.2	U
350°C	_	480	_		5.36	68.1	0
13 saat	-	400	-	-	±1.088	±2.7	U
375°C	_	480	_	_	2.52	68.0	0
5 saat	-	400	-	-	±0.618	±3.8	
400°C	520	480	0.19	9.0	7.05	73.4	2.6
3 saat	520	400	±0.022	±0.9	±0.388	±1.5	±0.5
400°C	515	480	0.54	14.7	5.28	71.1	9.3
5 saat	515	400	±0.028	±0.6	±0.243	±1.9	±0.8
400°C	518	480	0.93	12.1	5.08	73.7	15.5
7 saat	518	400	±0.027	±0.3	±0.114	±1.4	±0.7
400°C	510	480	1.44	11.6	5.39	82.5	21.1
9 saat	219	, ,00	±0.027	±0.2	±0.441	±3.7	±1.8
400°C	517	480	2.13	12.7	8.79	86.2	19.5
12 saat			±0.051	±0.3	±0.327	±2.7	±1.0

450°C 5 saat	520	480	1.64 ±0.026	10.9 ±0.2	5.68 ±1.576	98.6 ±9.4	22.4 ±6.2
450°C 7 saat	520	480	0.90 ±0.033	11.6 ±0.4	5.16 ±2.979	102.8 ±12.6	14.9 ±8.6
450°C 9 saat	518	480	0.62 ±0.024	13.0 ±0.4	1.55 ±0.244	64.3 ±4.9	28.6 ±4.8
500°C 1 saat	520	480	0.96 ±0.019	11.1 ±0.2	3.59 ±1.398	106.7 ±14.4	21.1 ±7.8
500°C 5 saat	522	480	0.95 ±0.020	9.9 ±0.2	6.27 ±3.122	144.6 ±35.9	13.2 ±6.6
500°C 7 saat	522	480	0.98 ±0.021	9.6 ±0.2	6.09 ±2.758	135.5 ±32.1	13.9 ±6.3

Çizelge 3, kristal oranlarının sıcaklığa ve süreye bağlılığı konusunda önemli ipuçları vermektedir. Aynı sıcaklık değerinde farklı sürelerde tavlanan örneklerde süre arttıkça kristal oranının arttığı gözlenmekle birlikte Çizelge 3 dikkatli olarak incelendiğinde bu duruma uymayan bir örneğin olduğu görülmektedir. 450°C sıcaklıkta 7 saat süre ile tavlanan örneğin Raman spektrum eğrisine Gauss fonksiyon atama yöntemi ile atanan Gauss eğrilerinin süperpozisyonundan elde edilen grafiğin, Raman spektrum eğrisi ile tavlanan örneğin zuruma uyuşmaması nedeniyle bu durum ortaya çıkmıştır. 450°C sıcaklıkta 7 saat süre ile tavlanan örneğin Raman spektrum görile bu durum



Şekil 17. 450°C sıcaklıkta 7 saat tavlanan örneğin Raman saçılma spektrumu ve gauss eğrileri (siyah çizgi Raman saçılması deneyinden gelen veriye, yeşil çizgiler gauss fonksiyon atamalarına ve kırmızı çizgi bu atamaların süper pozisyonuna aittir)

Aynı sürede farklı sıcaklıklarda tavlanan örnekler kıysalandığında sıcaklık arttıkça kristal oranının arttığı gözlenmektedir. Şekil 18'de faklı sıcaklık değerlerinde 7 saat tavlanan örneklerin Raman spektrumları verilmiştir (350°C sıcaklıkta yapılan tavlama deneyleri en az 9 saat olacak şekilde gerçekleştirildiği için grafiğe bu veri eklenmiştir). Spektrum grafiğinden tavlama sıcaklığının kristalleşmeye etkisi açıkça gözlenmektedir. 350°C sıcaklıkta tavlanan örneğin yapısında kristal taneciklerinin oluşmadığı ~480 cm<sup>-1</sup> dalgasayısı civarında gösterdiği Raman kaymasından anlaşılmaktadır. 400°C sıcaklıkta tavlama yapılan örnekte ise ~480 cm<sup>-1</sup> dalgasayısı civarında Raman kayması oluştuğu görülmekle birlikte ~520 cm<sup>-1</sup> dalgasayısı civarındaki Raman pikinin kristal taneciklerinin oluştuğuna işaret etmektedir. Amorf yapıya işaret eden 480 cm<sup>-1</sup> dalgasayısı civarındaki kaymanın sıcaklığın 500°C'ye artmasıyla birlikte azalarak yerini kristal yapıya işaret eden 520 cm<sup>-1</sup> dalgasayısı civarındaki Raman kaymasına bıraktığı görülmüştür. Raman ölçümlerinden elde edilen verilere göre yapılan tavlama deneylerinde tavlama sıcaklığının kristal oluşumunda ana etken olduğu sonucuna ulaşılmıştır.



Şekil 18. Kristal oluşumuna tavlama sıcaklığının etkisi

Atmosfer (hava) ortamında tavlama işlemleri gerçekleştirdiğimiz örneklerden elde ettiğimiz bu değerler Dimova-Malinovska ve arkadaşlarının [28] elde ettiği sonuçtan daha iyi durumdadır. Dimova-Malinovska'nın, N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>+H<sub>2</sub> ve atmosfer (hava) ortamlarında 480°C (2 saat) + 530°C (4 saat) olmak üzere toplamda 6 saat tavlama yaptığı örneklerden elde ettiği Raman spektrumları Şekil 19'da verilmiştir.



Raman Kayması (cm<sup>-1</sup>)

Şekil 19. N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>+H<sub>2</sub> ve atmosfer (hava) ortamlarında tavlama deneyleri gerçekleştirilen örneklerden alınan Raman saçılma spektrumlarının karşılaştırılması

Şekil 19'daki spektrumlar incelendiğinde N2+H2 ortamında tavlaması gerçekleştirilen örnekte 520 cm<sup>-1</sup> dalgasayısı civarında keskin bir Raman kaymasının oluştuğu görülmekle birlikte görülen bu Raman kayması kristal oluşumunun gerçekleştiğini göstermektedir. Atmosfer ortamında tavlaması gerçekleştirilen örnekte ise ~480 cm<sup>-1</sup> dalgasayısı civarında geniş bir Raman kayması oluştuğu görülmekle birlikte ~520 cm<sup>-1</sup> dalgasayısı civarında Raman pikinin kristal taneciklerinin var olduğuna oluştuğuna işaret etmektedir.

Tez kapsamında atmosfer (hava) ortamında 500°C sıcaklıkta 1 saat süre ve 400°C sıcaklıkta 7 saat süre ile tavlamasını gerçekleştirdiğimiz örneklerden elde edilen Raman saçılma spektrumları Şekil 20'de verilmiştir. Şekil 20'de gösterilen Raman spektrumlarını Dimova-Malinovska'nın [28] elde ettiği sonuçlar ile karşılaştırdığımızda, atmosfer (hava) ortamında 500°C sıcaklıkta 1 saat tavlanan örnekten elde edilen Raman saçılma spektrumu Şekil 19'da gösterilen N<sub>2</sub>+H<sub>2</sub> ve N<sub>2</sub> ortamlarında 480°C (2 saat) + 530°C (4 saat) olmak üzere toplamda 6 saat tavlanan örneklerden elde edilen Raman saçılma spektrumları ile benzer bir spektruma sahiptir. 400°C sıcaklıkta 7 saat tavlanan örnekten elde edilen Raman

saçılma spektrumu ile Şekil 19'da gösterilen atmosfer (hava) ortamında tavlanan örnekten elde edilen Raman saçılma spektrumunu karşılaştırdığımızda, benzer atmosfer ortamında daha düşük bir sıcaklık değerinde kristal oluşumu gözlemlememizden dolayı tez kapsamında daha iyi bir sonuç elde ettiğimizi söyleyebiliriz.



Şekil 20. Tez kapsamında atmosfer (hava) ortamında 500°C sıcaklıkta 1 saat ve 400°C sıcaklıkta 7 saat süre ile tavlaması gerçekleştirilen örneklerden alınan Raman saçılma spektrumları

Raman spektroskopisi ölçümleri sırasında, lazeri örneğe odaklamak için Raman cihazına bağlı bir CCD kamera kullanılmaktadır. Lazeri örneği odaklama sırasında CCD kameradan ölçüm alınan bölgelerden görüntü alınmıştır. Elde edilen bu görüntülerde tavlama sıcaklığının kristalleşmeye etkisi görsel olarak da gözlenmiştir. Aynı sürede farklı sıcaklıklarda tavlanan iki örneğin karşılaştırılması Şekil 21'de verilmiştir. Sol taraftaki resimde 350°C sıcaklıkta 9 saat tavlanan örnek, sağdaki resimde 400°C sıcaklıkta 9 saat tavlanan örnek gösterilmektedir. Resimler incelendiğinde iki yüzey arasında bir fark olduğu açıkça gözükmektedir. 350°C sıcaklıkta 9 saat tavlanan örneğin yüzeyi düz gri bir renkte gözükmesine rağmen 400°C sıcaklıkta 9 saat tavlanan örneğin yüzeyinde farklı bir renkte bölgelerin oluştuğu gözlenmiştir. Gözlenen bu bölgeler literatürde kristal adacıkları olarak tanımlanmıştır [26], [80], [81]. 400°C sıcaklıkta 9 saat tavlanan örneğin

Raman saçılma spektroskopisinden elde edilen sonuçları da kristal oluşumunun gerçekleştiğini desteklemektedir.



Şekil 21. Micro-Raman cihazına bağlı CCD kameradan alınmış görüntüler. Soldaki resimde 350°C sıcaklıkta 9 saat tavlanmış, sağdaki resimde 400°C sıcaklıkta 9 saat tavlanmış örnek yüzeyinin görüntüsü gösterilmektedir.

Bununla birlikte tavlama süresinin kristal oranı ile doğrudan bir bağlantısı olduğunu söyleyebiliriz. Şekil 22'de 400°C'de 7 saat ve 12 saat tavlanan örneklerden elde edilen Raman saçılma spektrumları verilmiştir. Spektrumları incelediğimzde aynı sıcaklıkta yapılan tavlama deneylerinde tavlama süresinin kristalleşmeye etkisi açıkça gözlenmiştir. 400°C sıcaklıkta 7 saat tavlanan örnekten elde edilen Raman saçılma spektrumunda 480 cm<sup>-1</sup> dalgasayısı civarında Raman kayması oluştuğu görülmekle birlikte 520 cm<sup>-1</sup> dalgasayısı civarındaki Raman kaymasının yapıda kristal taneciklerininde varlığına işaret etmektedir. Tavlama süresi 12 saat olan örneğin Raman saçılma spektroskopisi incelendiğinde ise amorf yapıya işaret eden 480 cm<sup>-1</sup> dalgasayısı civarındaki Raman kaymasının işaret etmektedir. Tavlama süresi 12 saat olan örneğin Raman saçılma spektroskopisi incelendiğinde ise amorf yapıya işaret eden 480 cm<sup>-1</sup> dalgasayısı civarındaki Raman kaymasının işaret etmektedir. Tavlama süresi 12 saat olan örneğin Raman saçılma spektroskopisi incelendiğinde ise amorf yapıya işaret eden 480 cm<sup>-1</sup> dalgasayısı civarındaki kaymanın azaldığı, kristal yapıya işaret eden 520 cm<sup>-1</sup> dalgasayısı civarındaki Raman kaymasının ise arttığı görülmektedir.

37



Şekil 22. Kristal oluşumuna tavlama süresinin etkisi

Tavlama süresinin kristal oluşumuna etkisi Raman spektroskopisine bağlı CCD kameradan alınan görüntülerle de gözlenmiştir. Şekil 23'te lazeri örneklerin yüzeyine odaklama sırasında CCD kameradan alınan görüntüler gösterilmektedir. Sol taraftaki resimde 400°C sıcaklıkta 7 saat tavlanan örnek, sağdaki resimde 400°C sıcaklıkta 12 saat tavlanan örnek verilmiştir. Resimleri incelendiğimizde örnek yüzeylerindeki sarı bölgelerin farklı yoğunluklara sahip olduğunu gözlemleyebiliriz. Daha kısa süre tavlanan örnekte kristal oluşumunu gösteren sarı bölgeler olmasına rağmen sarı bölgelerin yoğunluğunun daha uzun süre tavlanan örneğe göre daha az olduğu Raman saçılma spektrumlarında görülen Raman kaymalarının yanında Şekil 23'teki örneklerin yüzey görüntülerinden de anlaşılmaktadır.



Şekil 23. Micro-Raman cihazına bağlı CCD kameradan alınmış görüntüler. Soldaki resimde 400°C sıcaklıkta 7 saat tavlanmış, sağdaki resimde 400°C sıcaklıkta 12 saat tavlanmış örnek yüzeyinin görüntüsü gösterilmektedir.



Şekil 24. Tavlama süresine göre kristalizasyon oranlarının değişimi

Raman saçılma spektroskopisinden elde edilen kristal oranlarının tavlama süresine göre yüzde değişimi Şekil 24 ve Şekil 25'te verilmiştir. 400°C sıcaklıkta tavlanan örneklerin kristal oranlarındaki değişim incelendiğinde (Şekil 24), tavlama

süresi arttıkça kristal oranının arttığı ve belli bir süreden sonra kristal oranının sabit kaldığı görülebilir. Bu durumu düşük sıcaklıklarda kristalleşmenin tavlama süresine bağlı olduğu şeklinde yorumlayabiliriz. 450 ve 500°C sıcaklıklarda farklı sürelerde tavlanan örneklerin kristal oranlarını incelediğimizde ise kristal oranının %15-25 gibi bir değer etrafında değiştiğini görebiliriz. Burada kristalleşmenin belli bir sıcaklık değerinden sonra süreden bağımsız olarak gerçekleştiğini yorumlayabiliriz.



Şekil 25. Tavlama süresine göre kristalizasyon oranlarının değişimi

#### 4.6. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile Kristalleşmenin Belirlenmesi

Kristalleşmenin tavlama sıcaklığına ve süresine bağlılığını doğrulamak için tavlanan örnekler Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. Örneklerden elden edilen SEM görüntülerinin analizi yapılarak tavlama sıcaklığının ve süresinin kristalleşmeye olan etkisi araştırılmıştır. Örneklerin bir kısmından alınan SEM görüntüleri Şekil 26-Şekil 29 arasındaki resimlerde gösterilmiştir.



Şekil 26. 350°C'de 9 saat tavlanmış örnekten alınan SEM görüntüsü

Şekil 26'da atmosfer (hava) ortamında 350°C'de 9 saat tavlanan örnek yüzeyinden alınan SEM görüntüsü verilmiştir. Örnek yüzeyi Raman spektroskopisine bağlı CCD kameradan alınan görüntü ile benzer bir yapı göstermektedir. 400°C'de 7 saat tavlanan örnek yüzeyinin SEM görüntüsü Şekil 27'de verilmiştir. Örnek yüzeyindeki küçük beyaz noktalar kristal taneciklerini göstermektedir (SEM görüntüsündeki diğer nokta şeklindeki yapılarla karıştırılmaması açısından kristal oluşumunu gösteren noktaların olduğu bölgenin bir kısmı yuvarlak içinde belirtilmiştir).



Şekil 27. 400°C'de 7 saat tavlanmış örnekten alınan SEM görüntüsü

450 ve 500°C sıcaklıklarda 7 saat tavlanan örneklerin SEM görüntüleri Şekil 28 ve Şekil 29'da verilmiştir. SEM görüntülerinden örneklerin yüzeylerinde oluşmuş kristal adacıklarını gözlemleyebiliriz. Artan sıcaklıkla birlikte kristal adacıklarının daha belirgin hale geldiği görüntülerden anlaşılmaktadır. Ayrıca tavlama sıcaklığı ile kristal yoğunluğunun arasında bir ilişki olduğu da SEM görüntülerinden anlaşılmaktadır. Şekil 29'daki 500°C sıcaklıkta 7 saat tavlanan örneğin SEM görüntüsünü incelediğimizde yüzeyde oluşan kristalleşmenin diğer örneklerle karşılaştırıldığında çok daha belirgin olduğu görülmektedir. Raman ölçümlerinden elde edilen sonuçlarla uyumlu bir şekilde SEM görüntülerinden elde edilen sonuçlar da kristal oluşumunda ana etkenin tavlama sıcaklığı olduğu sonucuna ulaşılmıştır.



Şekil 28. 450°C'de 7 saat tavlanmış örnekten alınan SEM görüntüsü



Şekil 29. 500°C'de 7 saat tavlanmış örnekten alınan SEM görüntüsü

## 4.7. Elektriksel Karakterizasyon

Tavlama sıcaklığı ve süresinin elektriksel özelliklere etkisini incelemek için Dört Nokta Ölçüm Metodu ile örneklerin karanlık I-V ölçümleri yapılmıştır. Örneklerin karanlık I-V karakteristikleri NANOTAM bünyesinde bulunan Agilent B1500A yarıiletken aygıt ölçüm sisteminde (Semiconductor Device Analyzer) gerçekleştirilmiştir. Örneklerin karanlık I-V eğrilerinden hesaplanan özdirençleri Çizelge 4'de verilmiştir.

Örnek	Özdirenç (ohm.cm)			
Tavlanmamış	2.6 ± 0.018			
250°C 24 saat	2.9 ± 0.025			
300°C 24 saat	4.2 ± 0.005			
350°C 9 saat	5.6 ± 0.003			
350°C 13 saat	5.3 ± 0.002			
375°C 5 saat	0.1 ± 0.002			
400°C 3 saat	2.9 ± 0.032			
400°C 5 saat	4.5 ± 0.015			
400°C 7 saat	13.2 ± 0.019			
400°C 9 saat	1729 ± 10			
400°C 12 saat	853 ± 10			
450°C 5 saat	69048 ± 150			
450°C 7 saat	4492 ± 380			
450°C 9 saat	110803 ± 4500			
500°C 1 saat	38034 ± 40			
500°C 5 saat	1921272 ± 7650			
500°C 7 saat	280214 ± 2900			

Çizelge 4. Karanlık I-V ölçümlerinden hesaplanan özdirençler

Çizelge verilen karanlık I-V eğrilerinden elde edilen özdirençler 4'te karşılaştırıldığında, tavlama uygulanmamış örnek ile Raman saçılma spektroskopisi ölçümlerinden kristalleşmenin gözlenmediği örneklerden elde edilen özdirençlerin benzer mertebelerde olduğu görülebilir. Şekil 30'da tavlanmamış örnek ile kristal oluşumu gözlenmeyen örneklerin karanlık I-V eğrileri verilmiştir.



Şekil 30. Kristal oluşumu gözlenmeyen örneklerin karanlık I-V eğrileri

Kristal oluşumu gözlenen örneklerin karanlık I-V ölçümlerinden elde edilen özdirençler incelendiğinde ise sıcaklığın artmasıyla birlikte özdirencin de arttığı belirlenmiştir. Şekil 31 ve Şekil 32'de sırasıyla 450°C sıcaklıkta 5 saat tavlanan örnek ile 500°C sıcaklıkta 1 saat tavlanan örneğin karanlık I-V grafikleri ve örneklerin I-V datalarından hesaplanan özdirençleri gösterilmektedir.



Şekil 31. 450°C sıcaklıkta 5 saat tavlanan örneğin karanlık I-V eğrisi



Şekil 32. 500°C sıcaklıkta 1 saat tavlanan örneğin karanlık I-V eğrisi

Örneklerin elektriksel karakterizasyonunda tavlama sıcaklığı ve süresinin artması ile birlikte özdirençlerin de arttığı belirlenmiştir. Bu sonuç Hwang vd. yaptığı

çalışma ile uyum içerisindedir [82]. 400°C sıcaklıkta farklı sürelerde tavlanan örneklerin sıcaklığa bağlı özdirençlerindeki değişimi gösteren yarılogaritmik grafik Şekil 33'te verilmiştir. Şekil 33'te tavlama süresinin artması ile birlikte özdirencin arttığı ve yaklaşık 9 saatlik tavlama süresinden sonra özdirencin bir değer etrafında sabit kaldığı görülebilir. Başka bir deyişle 400°C tavlama sıcaklığı için kristalizasyonun oluşma süresinin daha fazla artırılması özdirenci aynı hızda artırmayacağı yorumu yapılabilir. Buna benzer bir durum raman saçılma spektroskopisinden elde edilen kristal oranlarının tavlama süresine göre yüzde değişimini gösteren Şekil 24'te de gözlenmiştir. Bu durumu kristal oranının tavlama süresine bağlılığına (bkz. Şekil 24) benzer bir şekilde, 400°C gibi göreli düşük sıcaklıklarda kristalleşmenin gerçekleşebildiği ve tavlama süresine bağlı olduğu şeklinde yorumlayabiliriz.



Şekil 33. 400°C sıcaklıkta farklı sürelerde tavlanan örneklerin özdirençlerindeki süreye bağlı değişim

Aynı sürede farklı sıcaklıklarda tavlanan örnekler kıyaslandığında sıcaklık arttıkça özdirencin arttığı gözlenmektedir. Şekil 34'te faklı sıcaklık değerlerinde 7 saat tavlanan örneklerin sıcaklığa bağlı özdirençlerindeki değişimi gösteren yarılogaritmik grafik verilmiştir. Grafikten özdirencin tavlama sıcaklığı ile artışı açıkça görülmektedir. Elde edilen bu veriler, raman saçılma spektroskopisi

ölçümleri ile uyumlu bir şekilde tavlama sıcaklığının kristal oluşumunda ana etken olduğunu bize göstermiştir (bkz. Şekil 18).



Şekil 34. Farklı sıcaklıklarda 7 saat tavlanan örneklerin özdirençlerindeki sıcaklığa bağlı değişim

# 5. SONUÇLAR

Metal Etkileşimli Kristalleşme yöntemi ile hidrojenlendirilmiş amorf silisyumdan (a-Si:H) polikristal silisyum (pc-Si) elde etmek için cam alttaban üzerine elektron demeti buharlaştırma sistemi ile 14 nm (±2 nm) kalınlığında AI metali biriktirilmiştir. İnce film AI kaplanmış cam alttaban üzerine, PECVD sistemi ile 200 mTorr kazan basıncı, 300°C alltaban sıcaklığı, 10 W RF gücü ve 10 sccm SiH<sub>4</sub> akış hızı parametreleri deney boyunca sabit tutularak, 1 dakikalık biriktirme işlemi ile 100 nm (±5 nm) kalınlığında a-Si:H ince film büyütülmüştür. cam/Al/a-Si:H yapısındaki örnekler atmosfer (hava) ortamında 250 - 500°C arası sıcaklık parametrelerinde ve 1 ila 24 saat aralığında farklı sürelerde tavlanmıştır.

Örneklerin yapısal karakterizasyonu Raman saçılma spektroskopisi ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüleri ile gerçekleştirilerek pc-Si oluşumu incelenmiştir. Raman saçılma spektroskopisinden elde edilen verilerle örneklerin kristal oranlarının, %2.6 ile %28.6 arasında değiştiği hesaplanmıştır. 250, 300, 350 ve 375°C sıcaklıklarda atmosfer (hava) ortamında tavlanan örneklerde kristalleşmenin oluşmadığı görülmüştür. 250 ve 300°C sıcaklıklarda yapılan 24 saat gibi uzun tavlama sürelerine rağmen kristal oluşumu gözlenmemiştir. Literatürde atmosfer (hava) ortamında kristal oluşumunun rapor edilmediği 400°C tavlama sıcaklığı değerinde, kristalleşmenin tez kapsamında gerçekleştirilebildiği hem Raman ölçümlerinden hem de SEM analizlerinden belirlenmiştir. 400, 450 ve 500°C sıcaklıklarda gerçekleştirilen tavlama deneylerinden elde edilen örneklerin Raman saçılması deneylerinden, aynı sürede tavlanan örneklerde tavlama sıcaklığının artması ile birlikte kristal oranının arttığı belirlenmiştir (bkz. Şekil 18). 400°C sıcaklıkta farklı sürelerde tavlanan örneklerde kristal oranlarının %2.6-21 aralığında değiştiği, 450 ve 500°C sıcaklıklarda, farklı sürelerde tavlanan örneklerin kristal oranlarının %20-25 gibi bir değer etrafında değiştiği belirlenmiştir. Bununla birlikte yüksek sıcaklıklarda (450 ve 500°C) yapılan tavlamalarda kristalizasyonun süreden artık daha bağımsız hale geldiğini, düşük tavlama sıcaklıklarında (400°C) ise kristalleşmenin zamana bağlılığının daha fazla olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Yapılan SEM analizlerinde de Metal Etkileşimli Kristalleşme olayında ana etken parametrenin sıcaklık olduğu sonucuna varılmıştır.

49

Tez çalışması süresince elektriksel direnç ölçümlerine de yer verilmiştir. Oda sıcaklığında karanlık doğru akım I-V ölçümlerinden özdirenç hesaplaması yapılmıştır. Özdirencin, kristalleşmenin gerçekleştiği örneklerde tavlama sıcaklığı ve tavlama süresi ile arttığı genel olarak tüm örnek setlerinde gözlenmiştir. 400°C'de tavlanmış örneklerin özdirençleri, 3-12 saat tavlama süresine karşılık 2.9-1729 ohm.cm aralığında değiştiği gözlenmiştir. Özdirencin, 9 saat tavlama süresine kadar kararlı bir artış sergilediği görülmüştür. 9-12 saat aralığında ise özdirenç neredeyse hiç değişmemiştir. Daha yüksek tavlama sıcaklıklarında ise özdirençteki artışın daha kısa tavlama sürelerinde ortaya çıktığı görülmüştür: 450°C'de 5 saat, 500°C'de ise 1 saat süre ile tavlama sonucunda özdirenç değerleri, sırası ile 69 kohm ve 38 kohm değerlerine kadar hızla çıkmıştır. Özdirencin tavlama süresi ile hızlı artışı ile kristal oranının hesaplandığı raman saçılması ölçümleri karşılaştırmalı olarak yorumlanmıştır. Kristal oranının 400°C'de 9 saat tavlama sonucunda kristal oranı %21.1 çıkarken, aynı sıcaklıkta özdirencin 1729 ohm.cm değerine çıktığı görülmüştür. Kristalleşmenin görülmediği örneklerde ise özdirencin 0.1-5.6 ohm.cm aralığında kaldığı ve neredeyse hiç değişmediği gözlenmiştir.

Tez kapsamında üretilen alüminyum etkileşimli kristalleşme ile a-Si:H'den pc-Si üretilmesi, literatürde gözlenenden daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla sabit kalınlıkta (14 nm) Al katmanı kullanılmış ve yapısal karakterizasyon yapılmıştır. Ancak deneysel çalışmanın öngörülemez aksaklıkları nedeniyle farklı kalınlıklarda Al katmanı atılmış alttabanlar ile deneyler gerçekleştirilememiştir. Polikristal silisyum oluşumunun daha düşük sıcaklık ve sürelerde gözlenmesi farklı metal kalınlıklarında yapılacak deneylerle araştırılması mümkündür. Bunun yanında, a-Si:H'ın kalınlığının da kristal oluşumunun gerçekleşme koşullarına etki ettiği bilinmektedir [24]. Yapılacak lisansüstü çalışmalarda her iki kalınlığın etkisinin de incelenmesi yerinde olacaktır.

# KAYNAKLAR

- [1] A. E. Becquerel, Memoire sur les effects d'electriques produits sous l'influence des rayons solaires, *Academie des Sciences*, 9, 561–567, **1839**.
- [2] F. H. Alharbi and S. Kais, Theoretical limits of photovoltaics efficiency and possible improvements by intuitive approaches learned from photosynthesis and quantum coherence, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 43, 1073–1089, **2015**.
- [3] D. M. Chapin, C. S. Fuller, and G. L. Pearson, A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power [3], *Journal of Applied Physics*, 25, 5, 676–677, **1954**.
- [4] L. M. Fraas, *Low-cost solar electric power*. 2014.
- [5] S. Philipps, F. Ise, W. Warmuth, P. Conferences, and C. GmbH, Photovoltaics Report, **2018**.
- [6] D. Van Gestel, I. Gordon, and J. Poortmans, Aluminum-induced crystallization for thin-film polycrystalline silicon solar cells: Achievements and perspective, Solar Energy Materials and Solar Cells, 119, 261–270, 2013.
- [7] J. Schneider, R. Heimburger, J. Klein, M. Muske, S. Gall, and W. Fuhs, Aluminum-induced crystallization of amorphous silicon: Influence of temperature profiles, *Thin Solid Films*, 487, 1–2, 107–112, **2005**.
- [8] J. H. Choi, J. H. Cheon, S. K. Kim, and J. Jang, Giant-grain silicon (GGS) and its application to stable thin-film transistor, *Displays*, 26, 3, 137–142, 2005.
- [9] A. H. Mahan, S. P. Ahrenkiel, R. E. I. Schropp, H. Li, and D. S. Ginley, A comparison of grain nucleation and grain growth during crystallization of HWCVD and PECVD a-Si:H films, *Thin Solid Films*, 516, 5, 529–523, **2008**.
- [10] A. M. Mahamad and G. K. Mamidipudi, Metal induced crystallization, in *Crystallization Science and Technology*, InTech, 2012, 461–480.
- [11] L. Carnel, I. Gordon, K. Van Nieuwenhuysen, D. Van Gestel, G. Beaucarne, and J. Poortmans, Defect passivation in chemical vapour deposited finegrained polycrystalline silicon by plasma hydrogenation, *Thin Solid Films*, 487, 1–2, 147–151, **2005**.
- [12] A. A. Parr *et al.*, A comparison of laser- and furnace-annealed polysilicon structure, *Semiconductor Science and Technology*, 17, **2002**.
- [13] S. Y. Yoon *et al.*, A high-performance polycrystalline silicon thin-film transistor using metal-induced crystallization with Ni solution, *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers*, 37, 12 B, 7193–7197, **1998**.
- [14] Z. Wang, L. P. H. Jeurgens, and E. J. Mittemeijer, *Metal Induced Crystallization*. Pan Stanford Publishing, 2015.
- [15] D. Van Gestel, I. Gordon, and J. Poortmans, Metal induced crystallization of

amorphous silicon for photovoltaic solar cells, *Physics Procedia*, 11, 196–199, **2011**.

- [16] O. Nast, The aluminium-induced layer exchange forming polycrystalline silicon on glass for thin-film solar cells, Philipps-Universität Marburg, 2000.
- [17] T. J. Konno and R. Sinclair, Metal-contact-induced crystallization of semiconductors, *Materials Science and Engineering A*, **1994**.
- [18] L. H. Allen *et al.*, Two-dimensional Si crystal growth during thermal annealing of Au/polycrystalline-Si bilayers, *Physical Review B*, **1990**.
- [19] S. SEDANI, FABRICATION AND DOPING OF THIN CRYSTALLINE SI FILMS PREPARED BY E-BEAM EVAPORATION ON GLASS SUBSTRATE, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, 2013.
- [20] G. Kılıçerkan, Alüminyum İndüklenmiş Kristalizasyon, Atatürk Üniversitesi, 2013.
- [21] M. Karaman, POLYCRYSTALLINE SILICON THIN FILM PROCESSING ON GLASS SUBSTRATES FOR PHOTOVOLTAIC APPLICATIONS, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, 2016.
- [22] D. W. Lee, M. F. Bhopal, and S. H. Lee, Aluminum induced crystallization of amorphous silicon dependent on annealing conditions with graphite plate, *Electronic Materials Letters*, 12, 1, 127–132, **2016**.
- [23] M. F. Bhopal, D. W. Lee, and S. H. Lee, Poly-crystalline thin-film by aluminum induced crystallization on aluminum nitride substrate, *Electronic Materials Letters*, 12, 5, 651–659, **2016**.
- [24] G. J. Qi, S. Zhang, T. T. Tang, J. F. Li, X. W. Sun, and X. T. Zeng, Experimental study of aluminum-induced crystallization of amorphous silicon thin films, *Surface and Coatings Technology*, 198, 1–3 SPEC. ISS., 300– 303, 2005.
- [25] E. L. McClure *et al.*, In-situ stress analysis for aluminum-induced crystallization of Germanium as a function of anneal ramp time, 2017 IEEE 44th Photovoltaic Specialist Conference, PVSC 2017, 1–4, **2018**.
- [26] M. Li, Y. Liu, Y. Lin, X. Guo, R. Hong, and H. Shen, Study on amorphous silicon thin film by aluminum-induced crystallization, *Physics Procedia*, 18, 77–80, 2011.
- [27] D. Dimova-Malinovska, O. Angelov, M. Sendova-Vassileva, M. Kamenova, and J. C. Pivin, Polycrystalline silicon thin films on glass substrate, *Thin Solid Films*, 451–452, 303–307, **2004**.
- [28] D. Dimova-Malinovska, O. Angelov, M. Kamenova, A. Vaseashta, and J. C. Pivin, Structural properties of poly-Si thin films grown on ZnO:AI coated glass substrates by aluminium induced crystallisation, in *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 2007, 9, 2, 355–358.
- [29] W. Chenglong, F. Duowang, S. Shuo, and Z. Fujia, An Experimental Study of Aluminum-Induced Crystallization of Amorphous Silicon Thin Film in Different Atmospheres, *Chinese Journal of Semiconductors*, 29, 8, **2008**.
- [30] D. Dimova-Malinovska, Polycrystalline Si films prepared by Al- and Ni-

induced crystallisation, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 7, 1, 99–106, **2005**.

- [31] R. A. Street, Hydrogenated amorphous silicon, *Cambridge University Press*, **1991**.
- [32] A. Bacıoğlu, PECVD-Silisyum-Altoksit (a-SiOX:H, x<2) İnce Filmlerde Fotolüminesans İşleyişleri, Hacettepe Üniversitesi, 2006.
- [33] J. C. Sturm *et al.*, Amorphous silicon: The other silicon, in *Ulis 2011 Ultimate Integration on Silicon*, 2011, 2, 1–4.
- [34] P. G. Le Comber and W. E. Spear, Electronic transport in amorphous silicon films, *Physical Review Letters*, 25, 8, **1970**.
- [35] G. W. Neudeck and A. K. Malhotra, Field effect conductance modulation in vacuum-evaporated amorphous silicon films, *Journal of Applied Physics*, 1975.
- [36] A. K. Malhotra and G. W. Neudeck, Field-effect conductance change in amorphous silicon, *Applied Physics Letters*, **1974**.
- [37] O. Renner and J. Zemek, Density of amorphous silicon films, *Czechoslovak Journal of Physics*. 1973.
- [38] A. K. Agrawal and A. E. Austin, Electrodeposition of Silicon from Solutions of Silicon Halides in Aprotic Solvents, *Journal of The Electrochemical Society -J ELECTROCHEM SOC*, 128, **1981**.
- [39] G. Müller and S. Kalbitzer, On the insulating properties of the interfacial layer between ion bombarded-amorphous and crystalline silicon, *Applied Physics*, 13, 255–259, **1977**.
- [40] R. C. Chittick, Properties of glow-discharge deposited amorphous germanium and silicon, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **1970**.
- [41] H. Wang, Laser Surface Texturing, Crystallization and Scribing of Thin Films in Solar Cell Applications, Columbia University, 2013.
- [42] A. G. Aberle, Thin-film solar cells, *Thin Solid Films*, 517, 17, 4706–4710, **2009**.
- [43] S. Sharma, K. K. Jain, and A. Sharma, Solar Cells: In Research and Applications—A Review, *Materials Sciences and Applications*, 06, 12, 1145– 1155, 2015.
- [44] C. W. Locke, A. Severino, F. La Via, M. Reyes, J. Register, and S. E. Saddow, SiC Films and Coatings: Amorphous, Polycrystalline, and Single Crystal Forms, in *Silicon Carbide Biotechnology*, First Edit., Elsevier Inc., 2012, 17–61.
- [45] S. Ju, X. Liang, and X. Xu, Out-of-plane thermal conductivity of polycrystalline silicon nanofilm by molecular dynamics simulation, *Journal of Applied Physics*, 110, 5, **2011**.
- [46] Q. Li, Investigation on solid-phase crystallization techniques for low temperature polysilicon thin- film transistors, ROCHESTER INSTITUTE OF TECHNOLOGY, 2013.
- [47] Ozge Tuzun, Polycrystalline Silicon Films by Aluminium Induced

Crystallization and Epitaxy: Synthesis, Characterizations and Solar Cells, Universite De Strasbourg, 2009.

- [48] S. Kolli, Surface micro-/nano-texturing by aluminum-induced crystallization of amorphous silicon, University of Arkansas, 2007.
- [49] M. J. Keevers, T. L. Young, U. Schubert, and M. A. Green, 10% efficient CSG minimodules, in 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference, 3-7 September 2007, Milan, Italy, 2007.
- [50] S. Varlamov *et al.*, Polycrystalline silicon on glass thin-film solar cells: A transition from solid-phase to liquid-phase crystallised silicon, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 119, 2013, 246–255, **2013**.
- [51] J. Huang, S. Varlamov, J. Dore, J. S. Yun, and M. A. Green, Micro-structural defects in polycrystalline silicon thin-film solar cells on glass by solid-phase crystallisation and laser-induced liquid-phase crystallisation, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 132, 282–288, **2015**.
- [52] G. E. G. Andrä, J. Bergmann, A. Gawlik, I. Höger, T. Schmidt, F. Falk, B. Burghardt, Laser Induced Crystallization Processes for Multicrystalline Silicone Thin Film Solar Cells, in 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, 2010, September.
- [53] H. S. Salman, POLİKRİSTAL SİLİSYUM İNCE FİLMLERİN ÜRETİLMESİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ PRODUCTION OF POLYCRYSTALLINE SILICON THIN FILMS BY NANOSECOND PULSED 1064 NM FIBER LASER AND INVESTIGATING THEIR PROPERTIES, Hacettepe Üniversitesi.
- [54] S. Gall and B. Rech, Technological status of polycrystalline silicon thin-film solar cells on glass, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 119, 306–308, 2013.
- [55] J. Haschke, D. Amkreutz, L. Korte, F. Ruske, and B. Rech, Towards wafer quality crystalline silicon thin-film solar cells on glass, *Solar Energy Materials* and Solar Cells, 128, 190–197, **2014**.
- [56] O. Shekoofa *et al.*, Nano-crystalline thin films fabricated by Si-Al cosputtering and metal induced crystallization for photovoltaic applications, *Solar Energy*, 173, May, 539–550, **2018**.
- [57] F. Oki, Y. Ogawa, and Y. Fujiki, Effect of Deposited Metals on the Crystallization Temperature of Amorphous Germanium Film, Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers, 8, 1969.
- [58] J. R. Bosnell and U. C. Voisey, The influence of contact materials on the conduction crystallization temperature and electrical properties of amorphous germanium, silicon and boron films, *Thin Solid Films*, 6, 3, 161– 166, **1970**.
- [59] S. R. Herd, P. Chaudhari, and M. H. Brodsky, Metal contact induced crystallization in films of amorphous silicon and germanium, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 7, 4, 309–327, **1972**.
- [60] G. Ottaviani, D. Sigurd, V. Marrello, J. O. McCaldin, and J. W. Mayer,

Crystal growth of silicon and germanium in metal films., *Science (New York, N.Y.)*, 180, 4089, 948–949, **1973**.

- [61] G. Ottaviani, D. Sigurd, V. Marrello, J. W. Mayer, and J. O. McCaldin, Crystallization of Ge and Si in metal films. I, *Journal of Applied Physics*, 45, 4, 1730, **1974**.
- [62] S. K. R. Sangaraju, Metal Induced Crystallization of Amorphous Silicon Thin Films, University of Nevada Las Vegas, 2009.
- [63] P. Prathap, O. Tuzun, D. Madi, and A. Slaoui, Thin film silicon solar cells by AIC on foreign substrates, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95, SUPPL. 1, S44–S52, **2011**.
- [64] T. Matsuyama, T. Baba, T. Takahama, S. Tsuda, and S. Nakano, Polycrystalline Si thin-film solar cell prepared by solid phase crystallization (SPC) method, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 34, 1–4, 285–289, 1994.
- [65] R. B. Bergmann, G. Oswald, M. Albrecht, and V. Gross, Solid-phase crystallized Si films on glass substrates for thin film solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 46, 2, 147–155, **1997**.
- [66] M. S. Ashtikar and G. L. Sharma, Silicide mediated low temperature crystallization of hydrogenated amorphous silicon in contact with aluminum, *Journal of Applied Physics*, 78, 2, 913, **1995**.
- [67] L. Hultman, A. Robertsson, H. T. G. Hentzell, I. Engström, and P. A. Psaras, Crystallization of amorphous silicon during thin-film gold reaction, *Journal of Applied Physics*, 62, 9, 3647, **1987**.
- [68] T. K. Kim, T. H. Ihn, B. II Lee, and S. K. Joo, High-performance lowtemperature poly-silicon thin film transistors fabricated by new metal-induced lateral crystallization process, *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers*, 37, 4244, **1998**.
- [69] D. N. Wright, Optical and passivating properties of hydrogenated amorphous silicon nitride deposited by plasma enhanced chemical vapour deposition for application on silicon solar cells, 2008.
- [70] D. L. Smith, *Thin-Film Deposition: Principles and Practice*. 1995.
- [71] J. Schauer, Characterisation of C-Si Thin Film Systems on Metals, Ruhr-Universitat Bochum, 2007.
- [72] M. Zou, Deposition Methods and Thermoresistive Properties Of Vanadium Oxide and Amorphous Silicon Thin Films, University of Dayton, 2015.
- [73] T. Eren, Hidrojenlendirilmiş Nanokristal Silisyum (nc-Si:H)Tek Katman Örneklerin Üretimi ile Elektronik ve Optik özelliklerinin İncelenmesi, Hacettepe Üniversitesi, 2013.
- [74] A. Toprak, Gate Uzunluğunun GaN HEMT Aygıtlarda Güç Performansına Etkisi, Hacettepe Üniversitesi, 2014.
- [75] R. A. Fleming, Nickel-induced crystallization of amorphous silicon, The University of Arkansas, 2009.
- [76] G. S. Bumbrah and R. M. Sharma, Raman spectroscopy Basic principle,

instrumentation and selected applications for the characterization of drugs of abuse, *Egyptian Journal of Forensic Sciences*, 6, 3, 209–215, **2016**.

- [77] R. S. Das and Y. K. Agrawal, Raman spectroscopy: Recent advancements, techniques and applications, *Vibrational Spectroscopy*, 57, 2, 163–176, **2011**.
- [78] M. Linnala, Characterisation of pigment particles by scanning electron microscope and image analysis programs, Lappeenranta University Of Technology, 2008.
- [79] P. J. Goodhew, J. Humphreys, and R. Beanland, *Electron microscopy and analysis*. Taylor & Francis, 2001.
- [80] T. Wang *et al.*, Polycrystalline silicon thin films by aluminum induced crystallization of amorphous silicon, *Applied Surface Science*, 264, 11–16, **2013**.
- [81] M. Zou, L. Cai, and W. Brown, Nano-Aluminum-Induced Low-Temperature Crystallization of PECVD Amorphous Silicon, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 8, G103–G105, **2005**.
- [82] J. D. Hwang, L. C. Luo, S. Brahma, and K. Y. Lo, The effect of high concentration of phosphorus in aluminum-induced crystallization of amorphous silicon films, *Thin Solid Films*, 618, 50–54, **2016**.
# ÖZGEÇMİŞ

#### Kimlik Bilgileri

- Adı Soyadı : Gurur Salkım
- Doğum Yeri : Konak
- Medeni Hali : Evli
- E-posta : gurursalkim@gmail.com
- Adresi : Bağlıca Mah. 1162 Sk. Dorukcan 2 Sitesi No:6/14 Etimesgut-ANKARA

#### Eğitim

Lise : Çeşme Sıdıka Kelami Ertan Lisesi (Y.D.A.) Lisans : Hacettepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fizik Mühendisliği Yüksek Lisans: Hacettepe Üniversitesi Temiz Tükenmez Enerjiler Anabilim Dalı

#### Yabancı Dil ve Düzeyi

İngilizce – İyi

# İş Deneyimi

Aselsan Bilkent Mikro Nano Teknolojileri A.Ş. (2017-) Bilkent Üniversitesi Nanoteknoloji Araştırma Merkezi (2017-2017) İleri Arge Teknolojileri LTD. (2015-2017)

#### Deneyim Alanları

-

# Tezden Üretilmiş Projeler ve Bütçesi

-

# Tezden Üretilmiş Yayınlar

-

# Tezden Üretilmiş Tebliğ ve/veya Poster Sunumu ile Katıldığı Toplantılar



#### HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ YÜKSEK LİSANS/<del>DOKTORA</del> TEZ ÇALIŞMASI ORİJİNALLİK RAPORU

#### HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ TEMİZ TÜKENMEZ ENERJİLER ANA BİLİM DALI BAŞKANLIĞI'NA

Tarih: 26/ 09 / 2018

Tez Başlığı / Konusu: Metal Etkileşimli Kristalleşme Yöntemi ile Polikristal Silisyum İnce Film Üretimi ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi

Yukarıda başlığı/konusu gösterilen tez çalışmamın a) Kapak sayfası, b) Giriş, c) Ana bölümler d) Sonuç kısımlarından oluşan toplam 49 sayfalık kısmına ilişkin, 26 / 09 / 2018 tarihinde <del>şahsım</del>/tez danışmanım tarafından *Turnitin* adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı **% 1** 'dir.

Uygulanan filtrelemeler:

- 1- Kaynakça hariç
- 2- Alıntılar dâhil
- 3- 5 kelimeden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Çalışması Orijinallik Raporu Alınması ve Kullanılması Uygulama Esasları'nı inceledim ve bu Uygulama Esasları'nda belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini saygılarımla arz ederim.

 Adı Soyadı:
 Gurur Salkım

 Öğrenci No:
 N14129118

Anabilim Dalı: Temiz Tükenmez Enerjiler

Programı: Yüksek Lisans

Statüsü: 🛛 Y.Lisans

🗌 Bütünleşik Dr.

**DANIŞMAN ONAYI** 

UYGUNDUR.

Doktora

Dr. Akin Bacioglu

(Unvan, Ad Soyad, İmza)