

**HİDROJENLENDİRİLMİŞ NANOKRİSTAL SİLİSYUM ALT-
OKSİT ($nc-SiO_x:H$, $x<1$) İNCE FİLMLERİN ÜRETİMİ VE
KARAKTERİZYONU**

**FABRICATION OF HYDROGENATED
NANOCRYSTALLINE SILICON SUBOXIDE ($nc-SiO_x:H$,
 $x<1$) THIN FILMS AND THEIR CHARACTERIZATION**

KEMAL RÜZGAR

YRD. DOÇ. DR. AKIN BACIOĞLU

Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim – Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin
Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı İçin Öngördüğü
YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak hazırlanmıştır

2015

KEMAL RÜZGAR'ın hazırladığı “**HİDROJENLENDİRİLMİŞ NANOKRİSTAL SİLİSYUM ALT-OKSİT ($nc-SiO_x: H, X<1$) İNCE FİLMLEİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZYONU**” adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **FİZİK MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Recai Ellialtıoğlu

Başkan

.....

Yrd. Doç. Dr. Akın Bacioğlu

Danışman

.....

Prof. Dr. Aynur Eray

Üye

.....

Prof. Dr. Şadan Özcan

Üye

.....

Yrd. Doç. Dr. Tunay Tansel

Üye

.....

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

Prof.Dr. Fatma SEVİN DÜZ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK

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

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

beyan ederim.

12/01/2015

KEMAL RÜZGAR

ÖZET

HİDROJENLENDİRİLMİŞ NANOKRİSTAL SİLİSYUM ALT-OKSİT (nc-SiO_x:H, x<1) İNCE FİMLERİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZYONU

Kemal RÜZGAR

Yüksek Lisans, Fizik Mühendisliği Bölümü

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Akın Bacioğlu

Ocak 2015, 89 sayfa

Hidrojenlendirilmiş nanokristal silisyum altoksit (nc-SiO_x:H; x < 1) örnekler, plazma destekli kimyasal buhar biriktirme sisteminde (PECVD), yüksek oranda hidrojen (H₂) ile seyreltilmiş, silan (SiH₄) ve karbondioksit (CO₂) gaz karışımının, 13,56 MHz radyo frekansı (RF) plazması yardımıyla, cam ve kristal silisyum alttabanlar üzerine, büyütülmüştür. RF güç yoğunluğu 60 mW/cm², vakum kazanı toplam basıncı 1900 mTorr ve alttaş sıcaklığı 150 °C’de sabit tutularak üç küme örnek hazırlanmıştır. Hidrojen seyreltme oranları, % 90, 95, 99 olarak seçilmiştir. Bu oranlar aynı zamanda kümelerin ayrılmasında temel alınmıştır. Her kümedeki örnekler ise, bağıl karbondioksit akış oranlarının % 0 – 85 aralığında sistematik olarak taranmasıyla üretilmiştir.

Üretilen örneklerin karakterizasyonunda Fourier dönüşümlü kızılaltı (FTIR) spektroskopisi, optik geçirgenlik, sabit fotoakım yöntemi (CPM), sıcaklığa bağlı karanlık iletkenlik ve Raman saçılması teknikleri kullanılmıştır. FTIR geçirgenlik deneyinden elde edilen soğurma katsayısı spektrumundan yararlanılarak örneklerin içerdiği oksijen ve hidrojenin atomik konsantrasyonları saptanmış ve karbondioksit bağıl akış oranı ve hidrojen seyreltme oranları ile ilişkisi incelenmiştir.

Raman saçılması tekniği ile amorf ve kristal fazlara ilişkin Raman kaymaları (dalga sayıları sırasıyla, ~ 480 ve 520 cm⁻¹) sinyal şiddetlerinden kristalleşme oranları hesaplanmıştır. Hidrojen seyreltme oranı, d_H = % 99 olan örnek kümesinde kristalleşmenin

$X_c = \% 0 - 10$ arasında değişirken, $d_H = \% 95$ olan örneklerde bu oranın $X_c = \% 7 - 60$ aralığında ve $d_H = \% 90$ olduğu durumda ise kristalleşmenin $X_c = \% 8 - 50$ aralığında değiştii bulunmuştur. Kristalleşmenin oluşumunda sadece hidrojen seyreltme oranının değil, karbondioksit bağıl akış hızı oranının da etkin olduğu yorumu yapılmıştır.

Optik geçirgenlik spektrumlarından hesaplanan Tauc optik bant aralıklarının (E_g^{Tauc}) $1,72 - 2,19$ eV aralığında değiştii gözlenmiştir. Sıcaklığa bağlı karanlık iletkenlik deneylerinden, aktivasyon enerjisinin (E_a) $0,89 - 1,17$ eV aralığında değiştii bulunmuştur. Tauc optik aralığı ve aktivasyon enerjilerinin değişimi, nanokristal oluşumu, kuantum boyut etkisi ve kristalleşme oranları temelinde yorumlanmıştır. Sabit fotoakım yöntemi deneylerinden elde edilen Urbach parametreleri, örneklerin içerdii oksijen konsantrasyonu ve kristalleşme oranları çerçevesinde tartışılmıştır.

Anahtar kelimeler: Hidrojenlendirilmiş nanokristal silisyum altoksit (nc-SiO_x:H), plazma destekli kimyasal buhar biriktirme, kristalleşme, fotoiletkenlik.

ABSTRACT

FABRICATION OF HYDROGENATED NANOCRYSTALLINE SILICON SUBOXIDE (nc-SiO_x:H, x<1) THIN FILMS AND THEIR CHARACTERIZATION

Kemal RÜZGAR

Master Of Science, Department Of Physics Engineering

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Akın Bacioğlu

January 2015, 89 pages

Hydrogenated nanocrystalline silicon suboxide (nc-SiO_x:H; x < 1) thin film samples have been produced on glass and single crystalline silicon substrates, by using highly diluted silane and carbon dioxide gas mixture (SiH₄ – CO₂) with hydrogen (H₂) gas, in an RF-PECVD system operating at 13.56 MHz. Three different sets of samples have been prepared with an RF Power density of 60 mW/cm², the total pressure of the vacuum chamber of 1900 mTorr and the substrate temperature of 150 °C. The hydrogen dilution rate was adjusted to 90, 95 and 99 %. The samples within each set were grown by varying systematically the carbon dioxide flow rates from 0 to 85 %.

In characterizing the samples we used Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, optical transmittance, constant photocurrent method (CPM), temperature dependent dark conductivity and Raman scattering techniques. With the help of the absorption coefficient spectra deduced from FTIR transmittance experiment, the atomic concentrations of hydrogen and oxygen contents were calculated. Also the relation between the concentrations and both hydrogen dilution and carbon dioxide flow rates has been investigated.

By using the Raman shift peaks regarding to the amorphous and crystalline phases (~ 480 ve 520 cm^{-1} , respectively) the crystalline ratios were calculated. While being less than 10 % for, the hydrogen dilution rate, $d_H = 99\%$, the crystalline ratios were calculated to be from 7 to 60 % and from 8 to 50 % for the dilutions, $d_H = 95$ and 90% , respectively. For the formation of the crystalline fractions, it was discussed that not only the hydrogen dilution rate, but also the carbon dioxide flow rate is one of the major effective deposition parameters.

The Tauc optical gaps (E_g^{Tauc}) calculated from optical transmittance spectra, were found to change between 1.72 and 2.19 eV. From the temperature dependent dark conductivity experiments, the activation energies (E_a) were calculated to range from 0.89 to 1.17 eV. The variations of both Tauc gaps and activation energies were discussed in terms of nanocrystalline formation, quantum size effect and crystalline fraction. The Urbach parameters obtained from constant photocurrent method (CPM) experiments were discussed within the oxygen contents and crystalline ratio context

Keywords: Hydrogenated nanocrystalline silicon suboxide (nc-SiO_x:H), plasma enhanced chemical vapor deposition, crystallization, photoconductivity.

TEŞEKKÜR

Bu tezi hazırlarken, bana bilimsel açıdan bilgisi ve tecrübesi ile destek olan ve akademik gelişimim yanında, bu süreçte manevi olarak bana kendimi aileden biri olarak hissettiren, bilimsel çalışmanın sadece tez yapmaktan ibaret olmayıp etik kuralların da önemini bana aşıl原因 danışmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. Akın Bacıoğlu'na

Tezimin başlangıç aşamasında bana bilgisi ile destek olup, tezimin son zamanlarına kadar bilimsel ve manevi açıdan benden bilgisini ve desteğini esirgemeyen Timuçin Eren'e,

Tezim süresince gerek ortak yaşadığımız sıkıntılar gerekse de tezimin ilerleyişi ile sıkıntılarda bana destek olan Oldouz Tofigh Kouzehkonani'ye,

Laboratuvarda çalışma yapabilmem için gereken teknik altyapı sağlanmasındaki desteklerinden dolayı Kaan Ergün'e,

Tüm tezim boyunca ilgisini ve arkadaşlığını benden esirgemeyen arkadaşım Meltem Babayiğit'e,

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

ve

Arkama her baktığımda orada olduklarını bildiğim, her konuda bana güvenerek başarılı olma yolunda en büyük destekçim olan anne, baba ve abime,
Teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	iii
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
SİMGELER KISALTMALAR	xv
1. GİRİŞ	1
2. TEMEL BİLGİLER	5
2.1. Hidrojenlendirilmiş Amorf Silisyum	5
2.2. Hidrojenlendirilmiş Amorf Silisyum Altoksit	6
2.4. Nano/Mikrokristal Hidrojenlendirilmiş Silisyum Altoksit	10
2.5. PECVD Sisteminde Film Büyütülmesi ve Film Büyütülmesi Sırasında Plazma İçinde Gerçekleşen Reaksiyonlar	14
2.5.1. Hidrojenlendirilmiş Amorf Silisyum Altoksit (a-SiO _x :H) Üretimi	15
2.5.2. Hidrojenlendirilmiş Nano/Mikrokristal Silisyum (nc/μc-Si:H) Üretimi	16
2.5.3. Hidrojenlendirilmiş Nano/Mikrokristal Silisyum Altoksit (nc/μc-SiO _x :H) Üretimi	17
3. ÖRNEK ÜRETİMİ VE DENEY DÜZENEKLERİ	22
3.1. Radyo Frekansı Plazma Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme Sistemi (RF - PECVD)	22
3.2. Optik Geçirgenlik	25
3.2.1. Optik Geçirgenlik Ölçüm Düzeneği	26
3.3. Sıcaklığa Bağlı Karanlık İletkenlik Ölçümü	27
3.3.1. Sıcaklığa Bağlı Karanlık İletkenlik Ölçüm Deneyi	29
3.4. Sabit Fotoakım Yöntemi (CPM)	30
3.4.1. Sabit Fotoakım Yöntemi (CPM) Ölçüm Düzeneği	33
3.4.2. Urbach Parametresi	35
3.5. Raman Saçılması	35
3.5.1. Raman Saçılması Ölçümü	37
3.6. Fourier Dönüştümlü Kızılaltı (FTIR) Spektroskopisi	38
3.6.1. FTIR Ölçümü	40
4. DENEY VERİLERİ VE TARTIŞMA	42

4.1.	Örneklerin Hazırlanması.....	42
4.2.	Örneklerin Yapısal Özelliklerinin Belirlenmesi	43
4.2.1.	Fourier Dönüşüm Kızılaltı Spektroskopisi İle Malzeme Karakterizasyonu.....	43
4.2.2.	Raman Saçılması ile Kristalleşmenin Belirlenmesi.....	50
4.2.3.	Optik Geçirgenlik Deneyleri.....	59
4.2.4.	Sıcaklığa Bağlı Karanlık İletkenlik Ölçümü Ve Kristalleşme.....	63
4.2.5.	Sabit Fotoakım Yöntemi (CPM) Deneyi.....	67
5.	SONUÇLAR.....	74
KAYNAKLAR.....		77
ÖZGEÇMİŞ.....		82
EK 1: ÖRNEK BÜYÜTME PARAMETRELERİ.....		83
EK 2: ÖRNEKLERİN HİDROJEN VE OKSİJEN KONSANTRASYONLARI		84
EK 3: ÖRNEKLERİN KRİSTALLEŞME DEĞERLERİ.....		85
EK 4: ÖRNEKLERİN OPTİK BANT ARALIKLARI		87
EK 5: FTIR KONSANTRASYON HESABI		88

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1 Amorf silisyum durum yoğunluğu grafiği (Ei: iletim bandı kenarı, Ed: değerlik bandı kenarı) [15].	6
Şekil 2.2 Mikrokristal silisyum fazların büyüme modeli [24].....	8
Şekil 2.3 Mikrokristal silisyumun büyüme parametreleri ve ara fazlar [21].....	8
Şekil 2.4 Kristal silisyum, hidrojenlendirilmiş mikrokristal silisyum ve hidrojenlendirilmiş amorf silisyumun enerjiye bağlı soğurma katsayısı grafiği [29].	9
Şekil 2.5 Disk benzeri kuantum noktası yapısında silisyum altoksit örgüsü (silisyum atomları sarı renkteki küreler, kırmızı renkteki küreler oksijen atomları ve beyaz renkli olanlar hidrojen atomlarıdır) [36].	10
Şekil 2.6 a-SiO _x :H içerisinde oluşturulan nanokristal silisyum malzeme ile oluşan enerji bant gösterimi	13
Şekil 2.7 Yansıtmasız ara yüzey olarak kullanılan katkılı nc/μc-SiO _x :H ince film kullanılarak üretilmiş çoklu (tandem) yapıdaki güneş gözesinin katmanlarının şematik gösterimi [5].	14
Şekil 2.8 Standart hidrojenlendirilmiş amorf silisyum ince filmler büyütülürken oluşturulan Silan (SiH ₄) ve Hidrojen (H ₂) plazması içinde oluşan kökçelerin sayısal yoğunlukları [42].	17
Şekil 2.9 Hidrojen seyreltmesi ve radyo frekans güç yoğunluğuna göre ince filmlerdeki kristalleşme yapısı	18
Şekil 2.10 Farklı alttaş sıcaklıkları ve farklı seyreltme oranlarına göre değişen kristalleşme oranları (R ile verilen sayılar hidrojen seyreltmesini göstermektedir) [44].	19
Şekil 2.11 nc/μc-SiO _x :H kristal ince filmlerin büyüme mekanizmaları [50]	21
Şekil 3.1.2006 yılında yapılan PECVD sisteminin şeması.....	23
Şekil 3.2 Elektrotlar arasında oluşan plazma ve elektrot potansiyeli [33].	24
Şekil 3.3 Cam alttaş üzerine büyütülmüş ince filmin optik geçirgenlik spektrumu [51]. ...	25
Şekil 3.4 Optik geçirgenlik ölçüm düzeneği şematik gösterimi	27
Şekil 3.5 Sıcaklığa bağlı karanlık iletkenlik ölçüm düzeneği	30
Şekil 3.6 Sabit fotoakım yöntemi (CPM) düzeneği.....	34
Şekil 3.7 Raman saçılması şematik gösterimi	36
Şekil 3.8 Konfokal Raman mikroskobu şematik gösterimi	38

Şekil 3.9 Silisyum oksijen bağlarının titreşim modları ve bu modların elde edildiği dalga sayıları	39
Şekil 3.10 FTIR şematik gösterimi.....	41
Şekil 4.1 Tez çalışması süresince büyütülen Küme 1 örneklerinin FTIR spektrumu	43
Şekil 4.2 Tez çalışması süresince büyütülen Küme 2 örneklerinin FTIR spektrumu	44
Şekil 4.3 Tez çalışması süresince büyütülen Küme 3 örneklerinin FTIR spektrumu	44
Şekil 4.4 Örnek üretimi sırasında akıtılan bağıl karbondioksit gazının oranı ile değişen yapıya yerleşen oksijen atomu miktarı.	45
Şekil 4.5 Örnek kümelerindeki oksijenlenme miktarı ile hidrojen konsantrasyonunun değişimi	46
Şekil 4.6 Hidrojen seyreltmesinin değişimi ile yapıya giren oksijenin değişimi (her örnek kümesi için aynı oksijen bağıl akış oranlarında büyütülmüş basınç sıcaklık ve RF gücü gibi tüm diğer parametrelerin sabit kaldığı örnekler için çizilmiştir.).....	47
Şekil 4.7 Hidrojen seyreltmesinin değişimi ile yapıya giren hidrojenin değişimi (her örnek kümesi için aynı oksijen bağıl akış oranlarında büyütülmüş basınç sıcaklık ve RF gücü gibi tüm diğer parametrelerin sabit kaldığı örnekler için çizilmiştir.).....	48
Şekil 4.8 Samanta vd.'nin (2009) ürettikleri örneklerde oksijen konsantrasyonları ile hidrojen konsantrasyonunun değişimi [77].	49
Şekil 4.9 Örnek kümelerindeki oksijen konsantrasyonu ile FTIR soğurma spektrumu tepe noktalarının konumlarındaki değişim.	49
Şekil 4.10 Tez çalışması sırasında büyütülen K21 isimli örneğin Raman saçılma spektrumu ve gauss fonksiyonu atama yönteminde kullanılan çoklu gauss eğrileri (yeşil çizgiler, fonksiyon atamalarına, kırmızı çizgiler bu atamaların süper pozisyonuna aittir ve siyah çizgiler Raman saçılması deneyinden gelen veridir.).....	51
Şekil 4.11 Tez çalışması sırasında büyütülen K26 isimli örneğin Raman saçılma spektrumu ve gauss fonksiyonu atama yönteminde kullanılan çoklu gauss eğrileri (yeşil çizgiler, fonksiyon atamalarına, kırmızı çizgiler bu atamaların süper pozisyonuna aittir ve siyah çizgiler Raman saçılması deneyinden gelen veridir.).....	51
Şekil 4.12 %99 hidrojen seyreltmesi altında büyütülen ince filmlerin Raman saçılması (sinyal şiddetleri normalize edilmiştir).....	52
Şekil 4.13 %95 hidrojen seyreltmesi altında büyütülen ince filmlerin Raman saçılması (sinyal şiddetleri normalize edilmiştir).....	53
Şekil 4.14 %90 hidrojen seyreltmesi altında büyütülen ince filmlerin Raman saçılması (sinyal şiddetleri normalize edilmiştir).....	54

Şekil 4.15 Örnek kümelerindeki hidrojen konsantrasyonları ile kristalizasyon oranının değişimi	55
Şekil 4.16 Örnek kümelerindeki hidrojen konsantrasyonları ile kristalizasyon oranının değişimi	56
Şekil 4.17 Lambertz vd. (2011) çalışmasında ölçülen örneklerdeki karbondioksit bağlı akış oranları ile kristalizasyonun değişimi [8].	57
Şekil 4.18 Örnek kümelerindeki kristalizasyon oranlarının artışı ile nanokristal silisyuma ilişkin Raman sinyallerindeki tepe noktası konumunun kayması.	58
Şekil 4.19 Kristal boyutlarına göre Raman kayma spektrumundaki değişim [68].	58
Şekil 4.20 Tez süresince büyütülen farklı [O] içeren üç farklı örneğin geçirgenlik spektrumları	59
Şekil 4.21 Hidrojen konsantrasyonu değerlerine göre çizilen Tauc optik bant aralığı grafiği	60
Şekil 4.22 Oksijen konsantrasyonu değişimi ile kristalizasyon ve Tauc optik bant aralığı grafiği.	61
Şekil 4.23 Optik bant aralığı değerlerinin yapıya yerleşen oksijen konsantrasyonları ile değişimi [16].	61
Şekil 4.24 Tez süresince büyütülen incefilm örneklerdeki kristalizasyon oranlarındaki değişimler ile Tauc optik bant aralığının değişimi.	62
Şekil 4.25 Bant aralığının yapıdaki kristalleşme ile değişimi [8].	62
Şekil 4.26 Farklı hidrojen seyreltmelerinde büyütülen ince film örneklerin kristalleşme oranına bağlı aktivasyon enerjilerindeki değişim.	64
Şekil 4.27 Üretilen örneklerdeki oksijen miktarlarındaki değişim ile aktivasyon enerjisinin değişimi (Küme 1).	65
Şekil 4.28 Üretilen örneklerdeki oksijen miktarlarındaki değişim ile aktivasyon enerjisinin değişimi (Küme 2).	65
Şekil 4.29 Üretilen örneklerdeki oksijen miktarlarındaki değişim ile aktivasyon enerjisinin değişimi (küme 1).	66
Şekil 4.30 Üretilen örneklerin optik bant aralığının örneklerin aktivasyon enerjisi değerlerine göre değişimi.	67
Şekil 4.31 Tez süresince büyütülen küme 1 (%99 hidrojen seyreltmesi ile) örneklerinin sabit fotoakım yöntemi (CPM) deneyi sonucunda bulunan soğurma katsayısı grafikleri... 68	
Şekil 4.32 Tez süresince büyütülen küme 2 (%95 hidrojen seyreltmesi ile) örneklerinin sabit fotoakım yöntemi (CPM) deneyi sonucunda bulunan soğurma katsayısı grafikleri... 69	

Şekil 4.33 Tez süresince büyütülen küme 3 (%90 hidrojen seyreltmesi ile) örneklerinin sabit fotoakım yöntemi (CPM) deneyi sonucunda bulunan soğurma katsayısı grafikleri...	70
Şekil 4.34 Örneklerdeki Urbach parametresi değerlerinin kristalizasyon oranlarının miktarına göre değişimi	72
Şekil 4.35 Örnek kümelerindeki oksijen konsantrasyonu ile Urbach parametresinin değişimi	72
Şekil 4.36 Yapıdaki oksijen oranının (x , SiO_x) değişimi ile Urbach parametresinin değişimi [65].	73

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 3.1 Amorf silisyum ve kristal silisyum için Raman aktif fonon modları [68].	37
Çizelge 3.2 Silisyum, oksijen ve hidrojen atomlarının aralarında oluşan bağlar ve bu bağlar ile oluşturulan titreşim modlarının görüldüğü dalga sayıları [71].	40
Çizelge 4.1 Üretilen örneklerin Urbach parametreleri çizelgesi.	71

SİMGELER KISALTMALAR

Simgeler

a_0	Bohr yarıçapı
[H]	atomik hidrojen konsantrasyonu
[O]	atomik oksijen konsantrasyonu
d	kuantum kuyusu boyutu
E_0	Urbach parametresi
E_a	aktivasyon enerjisi
E_c	iletkenlik bandı enerjisi
E_F	Fermi enerjisi
h	Planck sabiti
I_0	karanlık doyum akımı
I_d	karanlık akım
k	Boltzman sabiti
$n(\lambda)$	kırma indisi
n_{dd}	kırma indisi doyum değeri
R	yansıma katsayısı
SiH ₂	sililin
SiH ₃	silil
t	film kalınlığı
$\alpha(\lambda)$	soğurma katsayısı
σ	karanlık iletkenlik
σ_0	karanlık öziletkenlik çarpanı
σ_p	fotoiletkenlik
Φ	foton akısı
X_c	kristalleşme oranı
d_H	hidrojen seyreltmesi
R_{CO_2}	karbondioksit bağlı akış oranı

Kısaltmalar

$\mu c\text{-Si:H}$	hidrojenlendirilmiş mikrokristal silisyum
$\mu c\text{-SiO}_x\text{:H}$	hidrojenlendirilmiş mikrokristal silisyum altoksit

A_H	hidrojen için FTIR kalibrasyon katsayısı
A_O	oksijen için FTIR kalibrasyon katsayısı
a-Si:H	hidrojenlendirilmiş amorf silisyum
a-SiO _x :H	hidrojenlendirilmiş amorf silisyum altoksit
CO ₂	karbondioksit
CPM	sabit fotoakım yöntemi
c-Si	kristal silisyum
FTIR	fourier dönüşüm kızılaltı spektroskopisi
H ₂	hidrojen
IR	kızılaltı
nc-Si	nanokristal silisyum
nc-SiO _x	nanokristal silisyum altoksit
PECVD	plazma destekli kimyasal buhar biriktirme yöntemi
SiH ₄	silan

1. GİRİŞ

Temiz enerji elde edilmesi için üretilen teknolojilerin başında güneş enerjisi teknolojisi gelmektedir. Güneş enerjisi ile elektrik üretimi gün geçtikçe güneş gözelerinin geliştirilmesini sağlamaktadır. Temel olarak bu teknolojiyi sınıflandırdığımızda güneş gözeleri üç farklı sınıfa ayrılabilir. Bu sınıflar içerisinde ilk yeri kristal fazda üretilen güneş gözeleri almaktadır. Bu tip gözeler verim bakımından ikinci sınıf amorf yapıdaki gözelerle göre oldukça tatmin edici değerlere sahiptir. Maliyet bakımından incelendiğinde ise bu pillerin üretimindeki zorluk ikinci nesil güneş gözelerinin ortaya çıkmasında önemli bir rol oynamaktadır. İkinci nesil güneş gözeleri amorf fazda büyütülen ince film güneş gözeleridir [1,2]. İnce film güneş gözeleri kristal fazlı gözelerle göre daha düşük verime sahip olsalar da ince filmlerin üretimindeki kolaylık ve bu kolaylığın maliyete yansması bu pillerin günümüz güneş gözesi teknolojisinde oldukça geniş bir yere sahip olmasını açıklamaya yetmektedir [2].

İkinci nesil güneş gözeleri, ince film tekniği kullanılarak geliştirilen ve farklı birçok malzemenin kullanılabileceği güneş gözeleridir. Bu malzemeler CdTe, CIGS gibi tabanlara sahip olabileceği gibi bunların yanında çok yaygın kullanılan malzemelerden biri de silisyumdur. Hidrojenlendirilmiş amorf silisyum ve silisyum alaşımları ile yapılan çalışmalar oldukça yaygındır ve bu malzemeler günümüzde kullanılan birçok güneş gözesinin tabanını oluşturmaktadır. Silisyum ve alaşımlarına bakıldığında güneş gözeleri tek eklemli olabileceği gibi (a-Si: H, μ c-Si: H, a-SiO_x: H, a-SiN_x: H) iki veya daha fazla eklemli güneş gözeleri de olabilirler. Bunlar arasında yaygın olarak kullanılan mikromorf güneş gözeleri (a-Si:H/ μ c-Si:H) de mevcuttur [1,2]. Güneş gözesi teknolojisine bakıldığında üretilen gözelerde kullanılan taban malzemelerin ve bu taban malzemelerinin diğer malzemeler ile yaptıkları alaşımların verim artışında önemli role sahip oldukları görülmektedir. Güneş gözesi üretilirken eklem kurulumu kadar bu eklemelerin soğurma özellikleri ve enerji soğurma ilişkisi de önemlidir. Bu sebeple üretilen güneş gözelerinin taban ve yaygıç kısmına bakıldığında soğurma ve gözenin verimi arasında bağ kurulabilir. Burada güneş gözesi malzemeleri üzerinde çalışmalar her geçen gün hız kazanmakta ve malzemelerin diğer malzemelerle alaşımları yapılarak soğurma katsayıları ve enerji-soğurma ilişkileri değiştirilebilmektedir. Bu konuda hidrojenlendirilmiş amorf silisyum tabanlı güneş gözeleri üzerinde yürütülen çalışmalar arasında silisyum-oksijen (SiO_x) ve silisyum-azot alaşımları (SiN_x) oldukça fazla öneme sahiptirler [3,4]. Bu malzemeler genellikle güneş gözelerinin pencere malzemesi olarak kullanılırlar ve soğurma

spektrumunda oldukça önemli değişikliklere sebep olurlar. Katkılanmış silisyum alaşımları güneş gözelerinde sadece pencere malzemesi olarak değil yansıtmasız katman olarak kullanılması yapılan çalışmalar arasındadır [5].

Hidrojenlendirilmiş amorf silisyum ve oksijenle yapılan alaşımlarına bakıldığında, hidrojenlendirilmiş amorf silisyumun mobilite aralığı yaklaşık 1,7 eV'tur [6]. Bu enerji aralığı, örgüye oksijen gibi atomların girmesiyle artar. Bu sebeple, oluşturulan hidrojenlendirilmiş silisyum oksijen alaşımları soğurulmanın kontrolü için, güneş gözelerinde pencere malzemesi için daha uygundur. Diğer yandan daha küçük enerjili fotonların soğurulması silisyum alaşımlarında pek mümkün görünmese de, amorf örgü içinde oluşturulan mikrokristal silisyum ve nanokristal silisyum bölgelerin üretilmesi ile artırılabilir. Hidrojenlendirilmiş mikrokristal silisyum ($\mu\text{c-Si:H}$) yasak enerji aralığı bakımından kristal silisyuma benzemektedir ve yasak enerji aralığı yaklaşık 1,3-1,4 eV civarındadır [2]. Nanokristal yapılarla oluşturulan silisyum gözelerin ise kuantum boyut etkisi sayesinde enerji aralığı yükselmektedir. Yükselen yasak enerji aralığını değeri örgü içinde yer alan malzemenin yanında oluşturulan nanokristallerin boyutu ile ilgilidir. nc-Si:H yapı nanokristal silisyum adacıklar ve hidrojenlendirilmiş amorf silisyum matristen oluşur. Amorf matris içinde oluşturulan nanokristal adacıklar sebebiyle yasak enerji aralığı yerel olarak artabilir. Genel yapıya bakıldığında ise soğurmaya hakim olan faz bant aralığı düşük olan fazdır. Bu sebeplerden dolayı nanokristal silisyum alaşımları güneş gözelerinde pencere materyali olarak kullanımı mikrokristal faza göre daha uygundur.

Amorf silisyumda foton soğurulması ile yapı içinde ara-karalı kusurlar sebebiyle, güneş gözesinin veriminin zamanla verimin düşüşü söz konusudur. Bu da amorf silisyumun güneş gözelerindeki başka bir dezavantajdır [6]. Bu dezantajlardan kurtulmak için hem kusur konsantrasyonunu azaltmak, hem de küçük enerjili fotonların soğurulması amacıyla mikrokristal silisyum veya mikrokristal silisyum alaşımlarının kullanılması üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Hidrojenlendirilmiş silisyum ve alaşımları sadece pencere malzemesi olarak değil aktif katman olarakta kullanıldıkları çoklu (tandem) güneş gözelerine rastlamak da mümkündür [7]. Katman kalınlığı ayarlanarak gerek yansıtmayan bir katman gerekse de fotonun soğrulduğu bölge olarak kullanılabilir [7]. Güneş gözelerinde $\mu\text{c/nc-SiO}_x\text{:H}$ katmanlar pencere ve soğurucu malzeme olarak kullanılmasının yanında ara katman olarak kullanımları da söz konusudur. Bu katmanlar pin ve pin arasındaki elektron transferini sağlarlar. Bu transferler tünelleme şeklindedir ve yansıtma önleyici katmanlar olarakta kullanılmaları için katman kalınlığı ayarlanabilir. Bu katmanlar sayesinde güneş gözelerinde açık devre voltajının artışı ve bu sayede verim artışı sağlanır.

Yalnızca verim konusunda değil diğer malzemelerle oluşturulan katmanlara göre sistem maliyeti ve üretilme açısından kolaylık göstermesiyle nanokristal malzeme kullanılmasının önü açılmaktadır [5,8]. Yapılan çalışmalarda güneş gözelerinde verimin artırılması için yüzey pasivasyonunun önemi ve bunun nano/mikrokristal malzeme kullanımı ile değişimleri araştırılmış ve pasivasyonun mikrokristal silisyum-oksijen alaşımları ile yapıldığında güneş gözesinin verimini önemli ölçüde etkilediği görülmüştür [8,9]. P-i-n güneş gözelerinde pencere malzemesi olarak nanokristal silisyum adacıklar içeren hidrojenlendirilmiş silisyum oksijen alaşımlarının (nc-SiO_x:H) kullanılmasıyla, genellikle yenidenbirleşmelerle sınırlanan açık devre geriliminin artışı 2012 yılında Biron v.d. yaptığı çalışmada modellenmiş ve deneysel sonuçlarla uyum içinde olduğu görülmüştür [10].

Nanokristal silisyum oksijen alaşımları güneş gözelerinde kullanımının dışında diğer optoelektronik aygıt uygulamalarında da geniş kullanım alanı bulmaktadır. Bunlar fotodedektörler, dalga kılavuzu ve kuvvetli fotoluminesans özelliği sayesinde çeşitli monokromatik ışık kaynaklardır [11].

Silisyum tabanlı aygıtlar olarak kullanılan ve ışık yayan diyot teknolojisinde önemli bir yer kaplayan yüksek güçlü ledlerin üretimde görünür bölge diyotlar oluşturmak için, silisyum nano yapılar kullanılabilir ve bu yapılar kuvvetli fotoluminesans özelliğine sahiptir. Bu özellikleri sayesinde görünür bölgede foton yayabilirler, silisyum nanokristaller yaygın olarak kullanılmaktadır [12]. Nanokristal boyutlarının ayarlanması ile silisyum nanokristalleri içeren örgülerden 1,2 – 1,7 eV'a kadar değişik enerjilerde foton salınması mümkün hale gelmektedir. Bunun yanında silisyum nanokristal içeren silisyum-oksijen alaşımları, düşük soğurma katsayısından dolayı, dalga kılavuzlarında kullanılmak üzere kuvvetli bir adaydır [11].

$\mu\text{c-SiO}_x\text{:H}$ ve $\text{nc-SiO}_x\text{:H}$ 'un arasındaki kristalleşme yapısı ve boyut farklılığı yasak enerji aralıklarının da birbirlerinden farklı olmasına neden en önemli etmendir, $\text{nc-SiO}_x\text{:H}$ 'un yasak enerji aralığı nanokristal silisyum adacıklarının boyutuna bağlı olduğu gibi yapı içerisinde yer alan oksijen konsantrasyonuna da bağlıdır. Nanokristal hidrojenlendirilmiş silisyum oksijen alaşımları ve bu alaşımların amorf fazı arasındaki farklılıklar sadece optik bant aralığı değildir, bunun yanında aktivasyon enerjisi, kırma indisi ve Urbach parametreleri de farklılık göstermektedir.

Bu tez çalışmasında örnek hazırlamak için plazma destekli kimyasal buhar büyütme (PECVD) yöntemi kullanılmıştır. Örnek üretimi için silan (SiH₄) ve hidrojen gazları kullanılarak farklı seyreltme oranlarında (% 90, 95, 99) ve farklı karbondioksit bağlı akış oranlarında (% 0 – 85) birkaç seri nanokristal / amorf silisyum altoksit ince film örnekler

üretilmiştir. Bu örneklerin karakterizasyonu için, 400 – 1700 nm dalgaboyu aralığında optik geçirgenlik ölçümü, 300 – 450 K sıcaklık aralığında yüzey konfigürasyonlu (yüzeye paralel) karanlık iletkenlik ölçümü, 700 – 1400 nm dalgaboyu aralığında sabit fotoakım yöntemi (CPM) ölçümü ve Raman saçılması ölçümü ($200 - 700 \text{ cm}^{-1}$) deneyleri yapılmıştır. Yapılan bu ölçümlerden gözlenenler; amorf fazdan kristal faza geçiş için yüksek hidrojen seyreltmesine ihtiyaç duyulur ve kristalleşme oranının değişiminde baskın etken bağıl karbondioksit (CO_2) akış oranı ve hidrojen (H_2) seyreltme oranıdır.

$\mu\text{c-Si:H}$ ve nc-Si:H 'u birbirinden ayıran kristalleşme oranı değil, kristal boyutlarının farklılığıdır. Bu ayırım optik geçirgenlik ölçümü, aktivasyon enerjisi ölçüm sonuçlarına göre yapılmıştır. Optik geçirgenlik sonuçları sayesinde elde edilen veriler ile T_{auc} optik bant aralıkları hesaplanmış ve kristalleşme oranı artışı ile yasak enerji aralığı değişimi incelenmiştir.

Sabit fotoakım yöntemi (CPM) ile ölçüm sonuçlarında örneklerin Urbach parametreleri hesaplanmıştır ve kristalleşme oranı artışı ile Urbach parametrelerinin değişimi kristalleşme için incelenmiştir.

2. TEMEL BİLGİLER

Bu bölümde, hidrojenlendirilmiş nanokristal silisyum altoksitin yapısının genel özellikleri, üretilme süreci, fiziksel özellikleri ve film oluşumu boyunca meydana gelen plazma süreçleri incelenecektir. Ayrıca üretilen örneklerin elektriksel, yapısal ve optik özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan deneysel tekniklerden bahsedilecektir. Üretilen $nc-SiO_x:H$ örneklerin büyütülmesinde kullanılan radyo frekans plazma destekli kimyasal buhar biriktirme yöntemi (RF-PECVD) ve örnek üretimi süresince plazma içinde oluşan ve oluşabilecek tepkimelerden söz edilecektir.

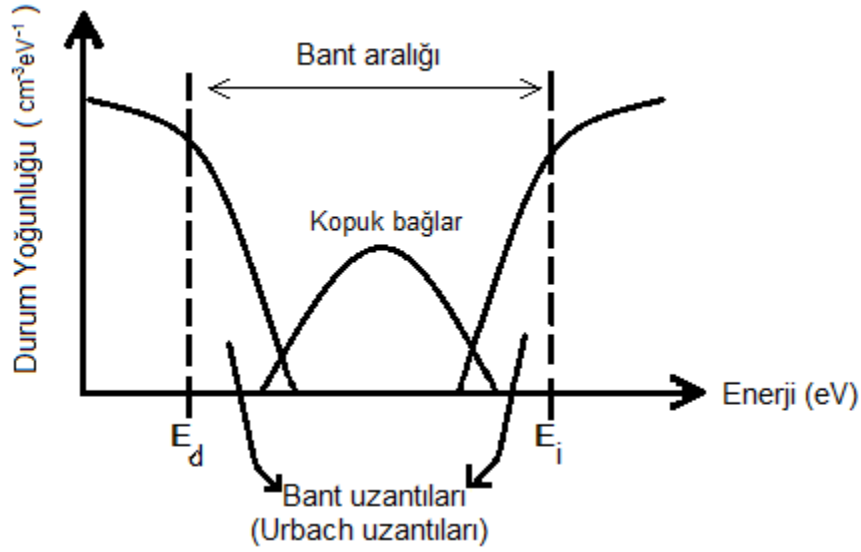
2.1. Hidrojenlendirilmiş Amorf Silisyum

Amorf yapı genel olarak uzun erimli bir düzene sahip olmayan yapıları karakterize etmek için kullanılmaktadır. Amorf yapı tamamen düzensiz yapı olmayıp kısa erimli bir düzene sahiptirler. Bu düzen genelde birbiriyle bağ yapan komşu atomlar arasında bir düzen olarak görülür fakat fazla sürdürülemez ve uzun erim söz konusu olduğunda ortaya düzensiz bir yapı çıkar [13,14] .

Amorf silisyum, atomlarının yaptığı bağ sayısı ve bağ açıları bakımından kristal silisyuma çok benzer bir yapı göstermektedir. En yakın komşu atomlarla kurulan bağlara bakıldığında amorf silisyum yapısı kısa erimde kristal silisyumla neredeyse aynıdır. Amorf yapıda düzenin kısa erimde oluşu, atomların kristal örgüdekinden farklı sayıda ve rasgele bağ yapması, kristal örgünün aksine amorf silisyumda atomların daha esnek konumlara oturması nedeniyle zayıf bağlar ve bağ yapmamış atomların varlığı nedeniyle kopuk bağlar oluşur [14] .

Uzun erimde herhangi bir düzen görülmemesi sebebiyle yasak enerji aralığında iletkenlik ve değerlik bandında girilebilir durumlar oluşur. Bu durumlara iletkenlik ve değerlik bandı uzantıları da denir [14]. Kopuk bağlara ait enerji düzeyleri sözde yasak enerji aralığının derin bölgelerindedir. Amorf silisyumun bant yapısı Şekil 2.1’de verilmiştir. Sürekli yerleşmiş enerji düzeyleri sebebiyle amorf yarıiletkenlerde yasak enerji aralığından söz etmek çok uygun değildir. Bant uzantısı ve kopuk bağların enerji düzeylerinin konumu sebebiyle iletkenlik sadece fonon yardımcı tünelleme ile oluşur. Yerleşmiş enerji düzeyleri ve yaygın düzeyler arası geçişlerde yük taşıyıcılarının mobilitelerinin mertebe farkı yardımıyla iletkenlik bandı ve değerlik bandı mobilite kenarı tanımı yapılır [14]. İletkenlik ve değerlik bandı arasında kalan bu bölgeye ile mobilite aralığı denir. Yerleşmiş bu düzeyler yaygın enerji düzeylerindeki taşıyıcılar için tuzak gibi davranırlar. Değerlik bandı uzantısı iletkenlik bandı uzantısından daha geniş olduğundan iletkenliğe

elektronların katkısı daha fazla olmaktadır. Yaygın düzeydeki elektron mobilitesi $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ iken hol mobilitesi ise $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ basamağındadır [15] .



Şekil 2.1 Amorf silisyum durum yoğunluğu grafiği (E_i: iletim bandı kenarı, E_d: değerlik bandı kenarı) [15].

Buharlaştırma ve püskürtme yöntemleri gibi yöntemlerle büyütülen ince film amorf silisyum örneklerde kusurlar oldukça fazladır. Kopuk bağ konsantrasyonunun azaltılması için kopuk bağlar hidrojen atomları ile doyurulur. Kimyasal buhar biriktirme sistemlerinde kullanılan silan (SiH₄) gazının ayrıştırılması ile meydana gelen hidrojen atomları, yüksek mobiliteleri sayesinde, film büyütülmesi sırasında örgü içinde ilerleyerek silisyum atomlarının daha düzenli bağlanmasını sağlarlar. Hidrojen atomları silisyum atomlarının daha küçük enerjili konumlara (minimum enerji) oturmasına yardımcı olurlar ve bununla birlikte geride kalan kopuk bağlara tutunarak doyururlar. Bu durum, kurulan yeni Si-H bağlarının bant ortasındaki yerleşmiş enerji düzeylerini azalttığı gözlenmiş ve bu durumda da yaygın enerji düzeylerinin yoğunluğunun artışı da sağlanmıştır. Şekil 2.1’de hidrojenlendirilmiş amorf silisyuma ait bant yapısı da görülebilmektedir [14] .

2.2. Hidrojenlendirilmiş Amorf Silisyum Altoksit

Amorf silisyum malzemenin ışığa duyarlı olması, fotoiletkenliklerinin karanlık iletkenlikten birkaç mertebe büyük olması, kullanımındaki temel nedenlerden biridir. Bu sebeple amorf silisyum üzerinde birçok çalışma yapılmaktadır. Bunun yanında amorf silisyum kristal silisyum malzemeye göre çok daha kolay üretilmesi güneş gözesi ve ışığa duyarlı elektronik aygıt yapımında kullanılmasında önemli bir etken olmuştur. Ancak bunun karşılığında aygıt verimi veya güneş gözesi verimi benzerlerine göre çok daha düşük olmaktadır. Hidrojenlendirilmiş amorf silisyumun bu dezavantajı söz konusu

olduğundan amorf silisyum tabanlı örneklerin yapısal özelliklerinin geliştirilmesi için birçok çalışma sürdürülmektedir [16]. Bunların başında silisyum oksijen alaşımları ve silisyum azot alaşımları gelmektedir.

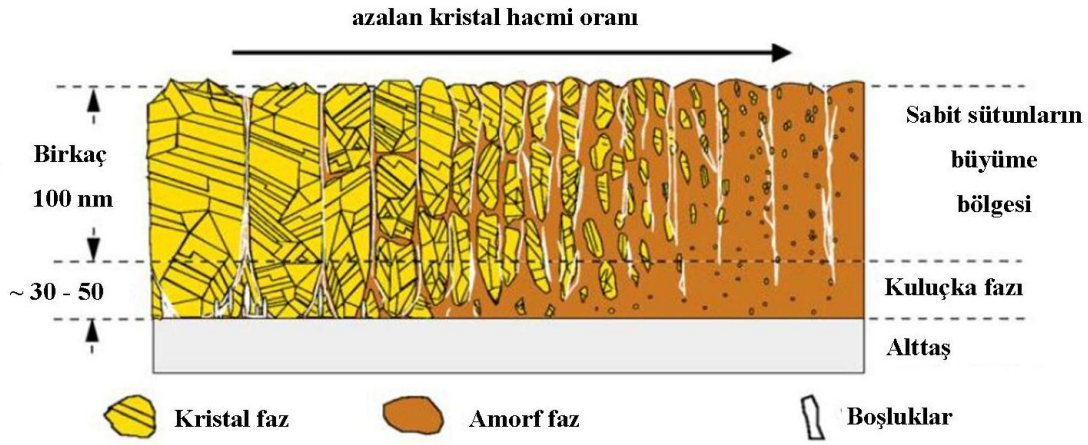
Hidrojenlendirilmiş amorf silisyuma bakıldığında silisyum örgü içine yerleştirilmiş oksijen atomları örgünün elektriksel ve optik yapısını keskin bir şekilde etkilediği görülmektedir [14]. Temel olarak hidrojenlendirilmiş amorf silisyum oksijen alaşımları ($a\text{-SiO}_x\text{:H}$) geniş optik bant aralığı ile teknolojiye ilgi çekici bir araştırma konumuna ulaşmıştır [16]. Fotoiletkenliğinin yüksek olması nedeniyle, güneş gözelerinde pencere malzemesi olarak kullanılmaktadır. Bu özelliğinin yanı sıra, oda sıcaklığındaki görünür bölge fotoluminesans özelliği sayesinde de ekran malzemesi olarak kullanılmaya aday bir malzeme olarak ortaya çıkmaktadır [17]. Alaşım içindeki oksijen miktarı belli bir seviyenin üzerinde çıktığında ise malzemenin elektriksel özelliklerini kötü yönde etkilediğinden çeşitli aygıtlar için büyütülen filmlerdeki oksijen miktarının elektriksel özelliklerine etkisi araştırılan konulardan biridir [16,17].

Hidrojenlendirilmiş amorf silisyum oksijen alaşımları ($a\text{-SiO}_x\text{:H}$) içerdiği hidrojen ve oksijen miktarları film büyütülürken kullanılan gazlar ve bu gazların akış oranları ile ayarlanabilmektedir. Bunun yanında üretilen örneklerin elektriksel ve optik özellikleri örgü yapısına bağlı olduğu gibi en az bunun kadar malzeme içindeki konsantrasyona da bağlıdır [17]. $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ malzemelerin üretiminde NO_x , H_2O , O_2 , CO_2 gazları kullanılabilir. Plazma destekli kimyasal buhar biriktirme yönteminde CO_2 gazı kullanılarak elde edilen $\text{SiH}_4\text{-CO}_2$ karışımı ile büyütülen filmlerde fotoiletkenliğin daha fazla olduğu görülmektedir [17]. Hidrojenlendirilmiş amorf silisyum oksijen alaşımlarında ($a\text{-SiO}_x\text{:H}$) oksijen gazı ile silan gazının oluşturduğu karışımın plazmasındaki tepkime kontrolsüz gerçekleşmektedir [18]. Bu nedenle silisyum oksijen alaşımlarını elde edilmesinde silan gazı ile diğer gazların karışımları kullanılarak filmler büyütülür. Bu gazlar diazotoksit [19] ve genel olarak en yaygın kullanılan CO_2 'tir [20].

2.3. Nano/Mikrokristal Hidrojenlendirilmiş Silisyum

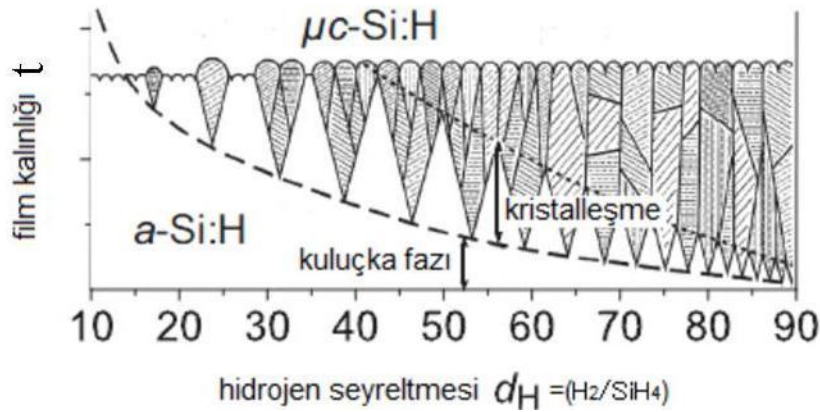
Hidrojenlendirilmiş nano/mikrokristal silisyum, amorf silisyum fazı içinde kristal silisyum adacıklarının bulunduğu karışık bir fazdır [21]. Kristalleşmenin oluşumunda ilk olarak ortaya çıkan faz kuluçka fazıdır ve bu faz kristalleşme sürecini başlatan ara adımdır [21]. Kristalleşme film ve alttaş arasında oluşan kristalleşme merkezlerinde başlar ve bu merkezlerden konik yapılar şeklinde büyümeye devam eder [22]. Büyütülen ince film örneklerdeki kristalleşmeler, aynı düzgün tek kristal şeklinde büyümeyenler, bu kristaller

farklı yönelimlere sahip bir büyüme modeline uyarlar. Bunun sonucunda kopuk bağlar ve safsızlıklar içerirler [23].



Şekil 2.2 Mikrokrystal silisyum fazların büyüme modeli [24].

Kristal yapı ya da kristal adaların oluşum sürecinde, büyütme koşulları yapıyı oldukça fazla etkilemektedir ve bu koşulların başında hidrojen seyreltmesi gelmektedir.



Şekil 2.3 Mikrokrystal silisyumun büyüme parametreleri ve ara fazlar [21]

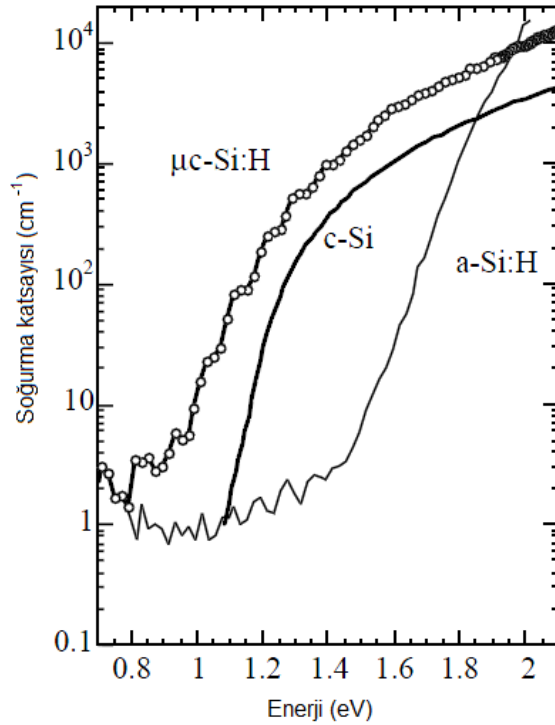
Kristalleşme hidrojen seyreltmesinin bir fonksiyonuymuş gibi ortaya çıkmakta ve hidrojen seyreltmesi arttıkça kristalleşmenin de arttığı gözlenmektedir. Kristalleşme söz konusu olduğunda, hidrojen atomunun, film yüzeyi ile kimyasal ve fiziksel etkileşmesi önemli bir parametre haline gelir [21].

Mikrokrystal silisyum kullanılarak üretilen güneş gözelerinde yüksek H_2 seyreltmesi koşullarında üretilen güneş gözelerinin verimlerinin ortalama seyreltme oranında büyütülen gözeler göre daha az verimli olduğu saptanmıştır [25]. Verimdeki bu azalışın sebebinin yüksek seyreltme oranında büyütülmüş $\mu c-Si:H$ filmlerde kristalleşmenin çok farklı yönelimlere sahip olmasından kaynaklandığı açıklanmıştır [26,27]. Farklı kristal

yönelimlerinin bir sonucu olarak verimdeki azalma Rezek vd. (1998) atomik kuvvet mikroskopu (AFM) spektroskopisi kullanılarak yapılan çalışmada açıklanmıştır. Görüntüleme akımının tanecikler arasında düşmesinden dolayı bu ara bölgelerde direncin fazla olması ve bunun da güneş gözelerinde paralel direnç olarak davranabileceği bildirilmiştir [28].

Hidrojenlendirilmiş amorf silisyuma bakıldığında hidrojenlendirilmiş mikrokristal silisyumun enerji aralığının daha küçük olması nedeniyle düşük enerjili fotonları soğurması daha yüksektir [21]. Hidrojen seyreltmesinin kristal oluşumuna yaptığı olumlu etkiye paralel olarak elektriksel özelliklerin iyileşmesi bakımından da önemli bir role sahiptir. Kristalleşme sırasında tanecik sınırlarında kopuk bağlar hidrojen atomları ile doldurularak pasive edilmiş olur ve bu sayede iletkenliği düşürücü yönde etki gösteren kopuk bağların paralel dirence getirdiği katkı azaltılmış olur [26,29]. Mikrokristal silisyumda kristalleşmenin olduğu bölgelerde özellikle kristal sınırlarında düzensizlikler oluşur. Bu düzensizlikler yaygın enerji düzeyi uzantılarında yerleşmiş enerji düzeyleri oluştururlar. Bu düzeylerin, yapıda oluşan kusurların yoğunluğu $N_d < 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ise elektriksel iletkenlik kusurlardan etkilenmez ve iletim sızmalar şeklinde olur. $N_d > 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ise iletim kristal sınırlarında hoplamalar şeklinde olur [25,29].

Mikrokristal silisyumun optik bant aralığı kristal silisyuma çok yakındır. Bunun yanında soğurma katsayısı kristal silisyuma göre bir kaç merteye daha büyüktür [26,31].

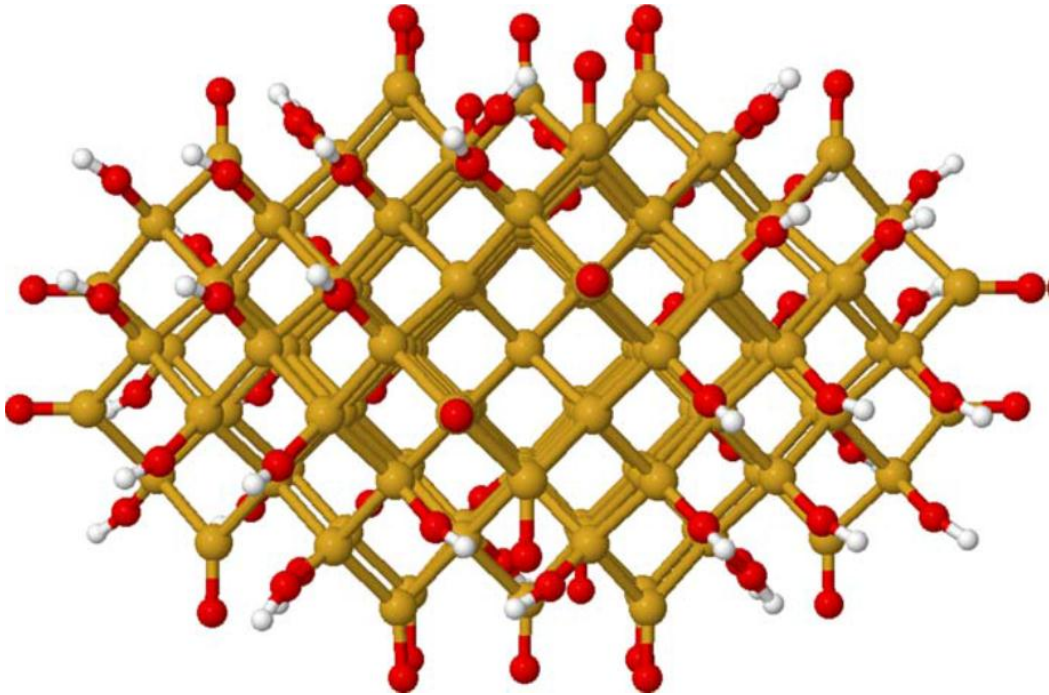


Şekil 2.4 Kristal silisyum, hidrojenlendirilmiş mikrokristal silisyum ve hidrojenlendirilmiş amorf silisyumun enerjiye bağlı soğurma katsayısı grafiği [29].

Enerjisi 1,5–2 eV olan fotonların soğurma katsayısının değerinin yüksek olduğu görülür, bunun sebebi bu enerjideki fotonların soğurulmasında baskın olan yapının amorf yapı olmasıdır. Kristalleşmenin olduğu fazın sınırlarındaki düzensizlikler ve amorf yapı soğurma katsayısının artışında önemli rol oynar ve enerjisi amorf silisyumun yasak bant aralığına civarında olan fotonlar baskın olarak amorf faz tarafından soğurulurlar. Yasak enerji aralığının altındaki fotonların soğurulması ise kusurların varlığı ile ilişkilidir [32]. Mikrokrystal silisyum ve nanokristal silisyum oluşum yönünden farklı olmasa da çekirdek boyutu yapıda birçok parametreyi etkilemektedir. Çekirdek boyutunun azalmasıyla kuantum boyut etkileri de görülmeye başlar [33]. Kuantum boyut etkisi söz konusu olduğunda yasak enerji aralığı da büyür [34].

2.4. Nano/Mikrokrystal Hidrojenlendirilmiş Silisyum Altoksit

Hidrojenlendirilmiş mikrokrystal silisyum altoksit ince filmler geniş optik bant aralığı sebebiyle fotovoltaik malzeme araştırmalarında önemli bir yere sahiptir. Mikrokrystal silisyum altoksit ($\mu\text{c-SiO}_x\text{:H}$) örneklerin kırma indisi, iletkenliği, optik bant aralığı ve kristalinite oranı, örneklerin içerdiği oksijen miktarına doğrudan bağlıdır. Örnekler büyütülürken kontrol edilen oksijen miktarları, elektriksel ve optik özellikleri etkileyen en önemli etmendir. $\mu\text{c-SiO}_x\text{:H}$ yapısı farklı iki fazın bir araya gelerek oluştuğu yapıdır. Bu fazlar mikro veya nanokristal silisyum ve bu fazın içinde barındığı, ev sahibi faz olan, hidrojenlendirilmiş amorf silisyum-oksijen alaşım fazıdır [7].



Şekil 2.5 Disk benzeri kuantum noktası yapısında silisyum altoksit örgüsü (silisyum atomları sarı renkteki küreler, kırmızı renkteki küreler oksijen atomları ve beyaz renkli olanlar hidrojen atomlarıdır) [36].

Silisyum nanokristallerin (nc-Si), hidrojenlendirilmiş amorf silisyum-oksit ya da silisyum altoksit (a-SiO_x:H) malzeme içinde keşfi bu malzemenin diğer bir önemli özelliğinin ortaya çıkmasını sağlamıştır. Nanokristal silisyum altoksit örnekleri oda sıcaklığında lüminesans özelliği göstermektedir ve bu sayede üretilen malzeme elektronik, optik ve optoelektronik açıdan silisyum tabanlı aygıtlarda geniş kullanım alanı bulmaktadır [35].

μc-Si:H filmlerde standart a-Si:H'den farklı olarak taşıyıcı mobilitesinin daha fazla olmasının yanında optik soğurması da daha azdır. Bu özellikler göz önüne alındığında üretilen filmlerin güneş gözelerinde pencere materyali olarak kullanılarak verimi artırdığı görülmektedir. İyi kalitede μc-SiO_x:H ince film üretiminde karbondioksit gazının akış oranı çok önemli yere sahiptir [37].

Nanokristal silisyumun kullanıldığı silisyum tabanlı optoelektronik cihazlarda, nanokristal silisyumun getirdiği görünür bölge ışımaları son zamanlarda araştırılan konular arasında önemli bir yere sahiptir. Nanokristal silisyum altoksit malzemelerin önemli özelliklerinden birisi de çeşitli sıcaklıklardaki fotolüminesans sergilemeleridir [38]. Amorf silisyum oksit örgü içinde oluşturulan nanokristal silisyum adacıkların kırmızıdan maviye kadar farklı enerji değerleri alabilen ışıma özellikleri elde edilebilir [38]. Geniş bir aralıkta ayarlanabilen ışıma bandının incelenmesinde genel olarak kuantum boyut etkisi kullanılmaktadır [38].

Kuantum boyut etkisi, amorf silisyum altoksiti nanokristal silisyum altoksitten ayıran önemli bir özelliktir. Optik bant aralığının genişlemesi, silisyum altoksit malzemelerin güneş gözelerinde ve diğer optoelektronik aygıtlarda daha geniş çalışma alanı bulmasını sağlamaktadır. Optik bant aralığındaki genişleme yapı içerisinde oluşturulan silisyum nanokristallerin boyutlarına bağlıdır [39]. Optik bant aralığındaki bu değişim kuantum kuyusu etkisi açıklanması mümkündür. Yapı içindeki nanokristal silisyum adacıkları kuantum noktaları gibi davranmaktadırlar [39]. Yapıdaki silisyum nanokristallerin optik bant aralığının kuantum boyut etkisi sonucunda genişlemesi, kristal boyutuna bağlıdır.

$$\Delta E_n = \frac{\hbar^2 n^2 \pi^2}{2m_n^* d^2} \quad (2.1)$$

Eşitlik 2.1'de d olarak verilen nicelik nanokristal silisyumun oluşturduğu kuantum kuyusunun boyutudur, hesaplama yapılırken oluşturulan kuantum kuyusu bir küre olarak alınmış ve d bu kürenin çapı olarak belirlenmiştir. Eşitlikte yer alan diğer nicelikler sırasıyla m^* , n ve h elektronun veya holün etkin kütleleri, enerji katsayısını belirten tamsayı ve Planck sabitidir.

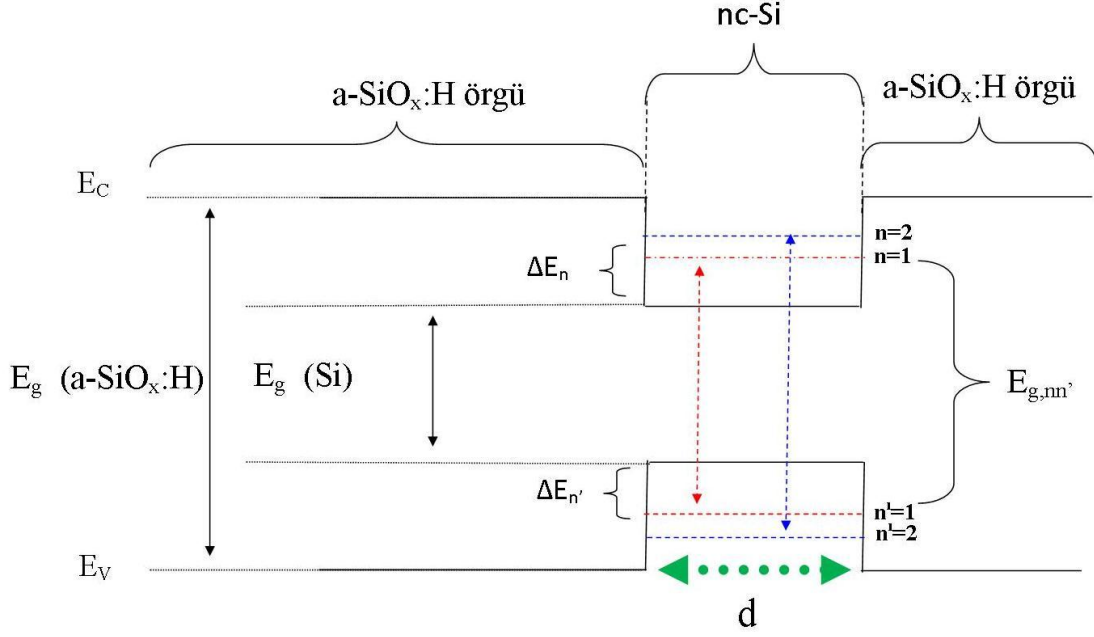
Eşitlik 2.1’de verilen ΔE_n , tek kristal silisyumun iletkenlik bandı minimumuna ve değerlik bandı minimumuna gelecek katkıyı ifade etmektedir. Eşitlikten de görüleceği üzere enerji değişimi doğrudan kuantum kuyusunun boyutuna, yani nc-Si adaların büyüklüğüne bağlıdır. Bu tip yapılarda kuantum boyut etkisinin gözlenebilmesi için temel bir şartın yerine getirilmesi gerekmektedir. Bu şart eksiton Bohr yarıçapıdır. Kuantum boyut etkisinin görülebilmesi için oluşturulan kristallerin boyutlarının eksiton Bohr yarıçapından küçük olması gerekmektedir. Eksiton Bohr yarıçapı silisyum malzeme için 5-10 nanometre aralığındadır [78].

$$a_0 = \frac{\hbar}{cm_e \gamma} \quad (2.2)$$

a_0 Bohr yarıçapı, $\hbar$ indirgenmiş Planck sabiti, c ışık hızı, m_e elektronun durgun kütlesi ve γ düzgün yapı sabitidir.

Yapıdaki nanokristallerin büyüklüğü hidrojenlendirilmiş nanokristal silisyum malzemenin [39] veya silisyum altoksitin optik bant aralığını doğrudan etkilemektedir.

Amorf silisyum altoksit malzeme içinde oluşturulan nanokristal silisyum adalarının enerji bandı üzerindeki etkisini açıklamak için ilk olarak amorf silisyum altoksit malzemenin yasak enerji aralığına bakılır. $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ ($x < 1$)’in Tauc bant aralığı değişse de genel olarak 1,7-2,2 eV arasında değişmektedir. Bunun yanı sıra $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ içerisinde oluşturulmaya çalışılan silisyum nanokristallerinin yasak bant aralığı ise 1,1 eV civarındadır. Kuantum boyut etkisi nc-Si’a ilişkin yasak enerji aralığı, kesikli değerler oluşacak şekilde yeniden biçimlenir. Bunun sonucunda elektronlar ve holler cinsinden en küçük enerji farkı 1,1 eV’tan daha büyüktür. Enerji bant diyagramına bakılacak olursa;



Şekil 2.6 a-SiO_x:H içerisinde oluşturulan nanokristal silisyum malzeme ile oluşan enerji bant gösterimi

Oluşan nanokristallerin boyutları enerji bant diyagramında d ile gösterilen kristalin boyutudur. Oluşan bu kuantum kuyusu benzeri yapı ile enerji bant diyagramında en az bir tane yeni enerji seviyesi oluşur. Bu seviye yapı içinde oluşan ikincil seviyedir ve bu etki sayesinde nanokristallerin boyu ayarlanarak amorf malzeme içinde yeni bir enerji seviyesi oluşturulabilir. Bu seviyenin enerjice değeri şu şekilde belirlenebilir.

$$\Delta E_{n,n'} = E_g(\text{Si}) + \Delta E_n^e + \Delta E_{n'}^h \quad (2.3)$$

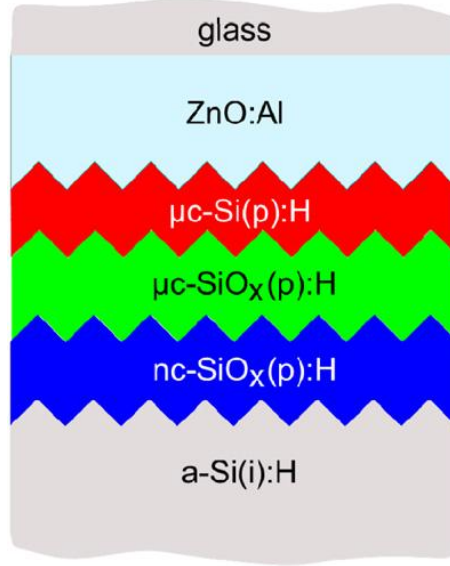
$$E_g(nc - \text{Si}) = E_g(\text{Si}) + \Delta E_{n,n'} \quad (2.4)$$

ΔE_n Eşitlik 2.1'de verilmiştir. $E_g(nc - \text{SiO}_x)$ 'in alabileceği değerler nanokristal fazın boyutuna ve enerji kuantum değerine bağlıdır. Bunlara bağlı olarak enerjinin alabileceği sınır değerleri şu şekildedir.

$$E_g(c - \text{Si}) \leq E_g(nc - \text{SiO}_x : \text{H}) \leq E_g(a - \text{SiO}_x : \text{H}) \quad (2.5)$$

Katkılı nano/mikrokristal silisyum altoksit (nc/ μ c-SiO_x:H), özellikle amorf-mikromorf çoklu (tandem) güneş gözelerinde yeni kullanılan ve gelecek vaat eden malzemelerden birisi olmuştur. Yansıtmasız katman olarak kullanılan nc/ μ c-SiO_x:H bu tip gözelerde sağlanması gereken temel bazı gereksinimleri sağlayarak verimin artışına büyük katkı vermektedir. Bu özellikler ön kontak ile iyi elektriksel iletkenlik sağlamak, p-i-n aygıtta güçlü bir elektrik alan oluşturmak, aygıt foton etkileşmesini iyi sağlamak ve soğurma kayıplarını minimum seviyeye indirmektir. Kullanılan p tipi mikrokristal silisyum altoksit

katman ile bu özelliklerin hepsi sağlanabilmektedir. 500 nm için kırma indisi 2-3,5 arasında ayarlanabilmektedir. Bu katman için uygun olan diğer malzeme olan $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ 'a göre çok daha iyi elektriksel iletim özelliğine ve çok daha küçük soğurma katsayısına sahiptir. Diğer bir tercih sebebi ise bu malzemelerin PECVD sisteminde arka arkaya büyütmek için farklı koşullar yaratılmasına ihtiyaç olmamasıdır [5].



Şekil 2.7 Yansıtmasız ara yüzey olarak kullanılan katkılı nc/μc-SiO_x:H ince film kullanılarak üretilmiş çoklu (tandem) yapıdaki güneş gözesinin katmanlarının şematik gösterimi [5].

2.5. PECVD Sisteminde Film Büyütülmesi ve Film Büyütülmesi Sırasında Plazma İçinde Gerçekleşen Reaksiyonlar

Plazma yardımı ile ince film elde etme yöntemi, büyütülecek olan filmi oluşturacak kimyasal yapıların belirli şartlar altında vakum ortamında kimyasal yapılarının bozulması ve daha sonra bu yapıların istenilen bir alttaş üzerinde biriktirilmesi prensibine dayanmaktadır. Hidrojenlendirilmiş amorf silisyumda olduğu gibi hidrojenlendirilmiş amorf silisyum oksijen alaşımlarını üretmek için aynı yöntem kullanılabilir. Hidrojenlendirilmiş amorf silisyum ince filmlerin üretiminde silan gazı (SiH_4) kullanılır. Silan gazının RF-plazması içinde çeşitli tepkimelere girerek ayrışması sonucunda ayrışan kökçelerin bir alttaş üzerinde biriktirilmesi ile oluşturulur [14]. Silan gazı (SiH_4) ısı yolla ayrıştırılabileceği gibi farklı kaynaklar kullanılarak da ayrıştırılabilir. Bunlardan en önemlisi radyo frekansında çalışan bir güç kaynağı kullanarak silan gazını bileşenlerine ayırmaktır [14].

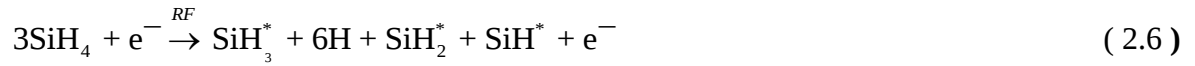
Plazma biriktirme yöntemi ile büyütülen ince filmlerin yapısal, elektriksel ve optik özellikleri, kullanılan sistemin özelliklerine bağlıdır. Bu sistem özellikleri vakum odasının

basıncı, kullanılan radyo frekans güç kaynağının gücü (rf güç yoğunluğu) ve frekansı, örneğin üzerine büyüyeceği alttaş sıcaklığı ve örneği oluşturan kimyasal gazların akış hızları vb. a-SiO_x:H üretilmesinde kullanılan tekniklerden biri radyo frekans kimyasal buhar biriktirme yöntemidir. Bu yöntem kullanılarak silan (SiH₄) gazı ile oksijen içeren başka bir gaz karışımının plazması elde edilir ve alttaş üzerine bu plazma yardımı ile film büyütülür. Oksijen içeren gazlar daha önce de belirtildiği gibi su buharı, diazotoksit ve karbondioksit olabilir. Radyo frekans ile hızlanıp enerji kazanan elektronlar sistemde bulunan gaz karışımları için bir aktivatör gibi davranarak gazın parçalanmasını sağlar. Parçalanmış gaz karışımı içindeki kökçeler ve iyonlar yardımı ile film büyütülür.

Mikro/nanokristal silisyum altoksit örnek üretiminde en çok tercih edilen silan (SiH₄), karbondioksit (CO₂) ve hidrojen (H₂) gazı karışımıdır. Örnek üretimi devam ederken hidrojen seyreltmesinin etkisiyle bazı bölgelerde silisyum zengin nano adacıklar oluşur. Aynı şekilde silisyum oksit matris içinde bu adacıkların yer alması iki farklı faz olarak davranmasına neden olur.

2.5.1. Hidrojenlendirilmiş Amorf Silisyum Altoksit (a-SiO_x:H) Üretimi

Silan ve karbondioksit gazları kullanılarak elde edilen plazma içinde silan gazı şu şekilde parçalanır:



Tepkime sonucunda ortaya çıkan H atomu filmin büyümesinde önemli rol oynar. H atomu yüksek mobilité değerinden dolayı plazma içinde aktif hareket ederek yüzeye bağlanan atomların veya kökçelerin daha sıkı yerleşmesini sağlar. Bu özelliği sayesinde mikrokristal üretiminde yüksek oranda hidrojen ile seyreltme film büyütülürken tercih edilen bir yöntemdir [21]. Bunun yanında hidrojenlendirilmiş amorf silisyum için iletkenliği düşüren kopuk bağları doyurarak iletkenliği kontrol eder [40]. H atomunun diğér bir görevi ise plazma içinde parçalanmamış halde bulunan silan ve karbondioksit moleküllerini parçalamaktır.



Bunların yanı sıra karbondioksit gazı RF gücünden dolayı enerji kazanan elektronlar tarafından da ayrıştırılabilir.



Eşitlik 2.8’de verilen tepkime oldukça reaktif olduğundan dolayı bu reaksiyon sonucu ortaya çıkan karbonmonoksit ve oksijen atomu tekrar birleşerek karbondioksit oluşturacak veya hidrojen atomu ile birleşerek OH⁻ gruplarının sayısını artıracaktır [40]. OH⁻ grubu Si-Si bağlarını kırabilecek kadar aktif olduğundan dolayı yüzeydeki Si atomları ile kolayca bağ yapabilir [41].

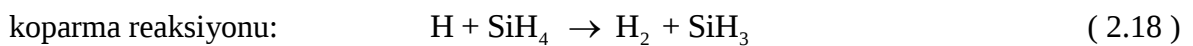
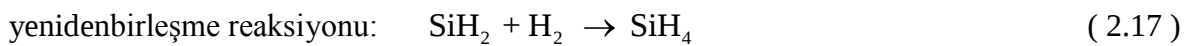
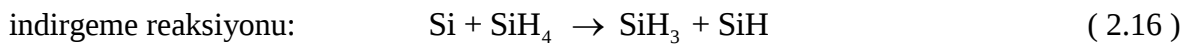
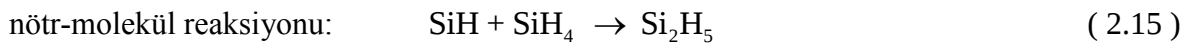
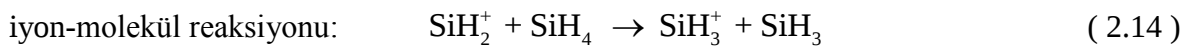
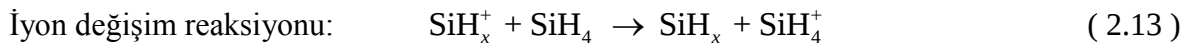


Silisyum atomunun yaptığı diğer bağlar R ile gösterilmektedir. Si – OH yapısı tepkimeler sırasında her zaman korunamaz. H atomunun koparılmasıyla ortaya çıkan Si-O^{*} yapısı plazma içindeki etkin reaktif türler (SiH₂, SiH₃) ile tepkimeye girerek silisyum altoksit film oluşumu devam eder. Buna örnek olarak şu tepkimeler verilebilir.



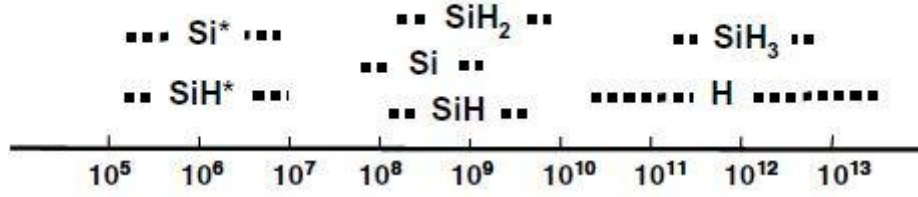
2.5.2. Hidrojenlendirilmiş Nano/Mikrokristal Silisyum (nc/μc-Si:H) Üretimi

Hidrojenlendirilmiş mikrokristal silisyum örnekler üretebilmek için, plazma oluşturulacak vakum odacığına yüksek oranda hidrojen ile seyreltilmiş SiH₄ doldurulur. Amorf silisyum altoksit alaşımlarının üretildiği gibi nano/mikrokristal silisyum örneklerin üretimi için de RF plazması kullanılır. Radyo frekans kullanılarak hızlandırılan elektronlar silan ve hidrojenin SiH₃, SiH₂, SiH, Si, H ve H₂ gibi reaktif türlere ayrışmasına neden olur [42,43]. Reaktif türlerin oluşması ise aşağıda gösterilen ikincil tepkimeleri tetikler [42].



Reaktif türlerin plazma içindeki konsantrasyonları, bu kökçelerin oluşma ve yenidenbirleşme hızları ile ilgilidir. Plazma içindeki reaktif türlerden biri SiH₃’tür. Plazma

içindeki konsantrasyonu standart hidrojenlendirilmiş amorf silisyum koşullarında, diğer kökçelere göre daha fazladır [42].



Şekil 2.8 Standart hidrojenlendirilmiş amorf silisyum ince filmler büyütülürken oluşturulan Silan (SiH_4) ve Hidrojen (H_2) plazması içinde oluşan kökçelerin sayısal yoğunlukları [42].

SiH_3 , SiH_4 ve H_2 gibi kararlı moleküllerle tepkimeye girme olasılığı düşüktür bu sebeple silil, hidrojenlendirilmiş amorf silisyum altoksit örneklerin büyümesinde etkili olduğu gibi hem amorf hem de kristal silisyum örneklerin büyütülmesinde etkin öneme sahiptir [42,43].

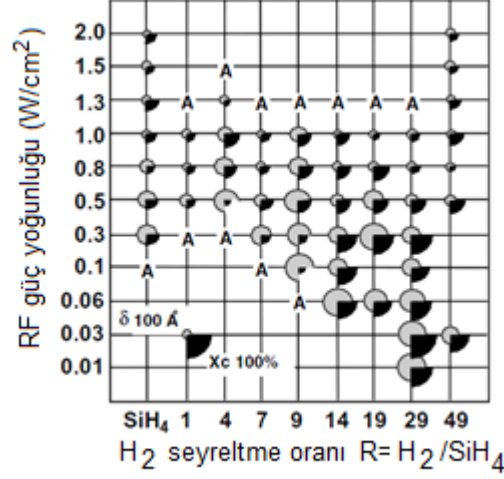
Plazma içindeki H atomunun yoğunluğu yüksektir bu da hidrojen gazı ile silan gazından oluşan karışımın içindeki silan hidrojen oranına bağlı değişiklik gösterir. Şekil 2.7'den görüldüğü üzere en az silil kökçesi kadar etkin tek atom hidrojen atomudur. Kristal silisyum oluşumu için önemli hazırlama koşullarının başında H ile seyreltme gelmektedir [26,42]. Hidrojen seyreltmesi ile kristal büyütme işlemi için bir eşik değeri vardır. Hidrojen seyreltme oranı arttırıldıkça kristal büyütme oranı da artmaktadır [44].

2.5.3. Hidrojenlendirilmiş Nano/Mikrokristal Silisyum Altoksit ($\text{nc}/\mu\text{c-SiO}_x\text{:H}$) Üretimi

Hidrojenlendirilmiş nanokristal silisyum altoksit ince filmlerin büyütülmesi yöntemi nc-Si:H üretimine benzemektedir. Hidrojen seyreltmesinin, sıcaklığın ve uygulanan radyo frekans gücün belirli değerlerinde nanokristal silisyum adacıklarının oluşumu söz konusudur. Hidrojenlendirilmiş nano/mikrokristal silisyum (nc-Si) üretimi kısmında anlatıldığı gibi kristalleşme için hidrojenin rolü burada da büyüktür. Oluşturulmaya çalışılan yapı her ne kadar silisyum oksit alaşımı olsa da bu yapı içinde elde edilmeye çalışılan nano yapılar nanokristal silisyum yapıları olduğundan büyüme modeli 2.5.2 kısmında anlatılan plazma reaksiyonları ile olmaktadır. Plazma içinde gerçekleşen reaksiyonlar dışında farklı büyüme modelleri de söz konusudur.

Mikro/nanokristal silisyumun büyüebilmesi için plazma içindeki hidrojen konsantrasyonu ve yüzeydeki hidrojen miktarı çok önemlidir [42,44]. Hidrojen seyreltmesi nc/ $\mu\text{c-SiO}_x\text{:H}$

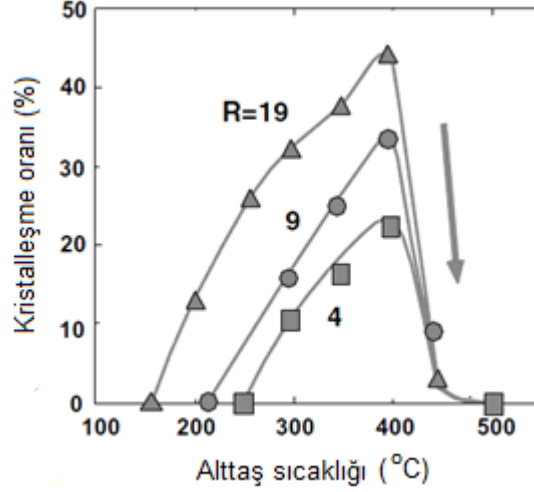
ince filmlerin büyütülmesinde kullanılan önemli bir tekniktir bu tekniğin önemi plazma içindeki reaktif hidrojen atomlarının film büyümesi sırasında silisyum atomları minimum enerji seviyelerine oturmaya zorlamasından gelmektedir. Hidrojen seyreltmesinin artması ile yapı daha düzenli bir hale geçmeye çalışır ve bu esnada düzenli adacıkların oluşturularak yapı amorf fazdan nanokristal adacıklar içeren birleşik faza geçer.



Şekil 2.9 Hidrojen seyreltmesi ve radyo frekans güç yoğunluğuna göre ince filmlerdeki kristalleşme yapısı

Şekil 2.9'dan de anlaşıldığı üzere hidrojen seyreltmesi kadar RF güç yoğunluğunun da film kristalleşme üzerinde etkisi büyüktür [42,44]. RF güç yoğunluğu arttıkça plazma içindeki atom ve moleküllerinde enerjisi artar bu sebeple önceden de bahsedildiği gibi reaktif hidrojen atomlarının enerjisinde de bir artış olur. Güç yoğunluğunun artırılması ile artan kristalleşmenin de bir eşik değeri olduğu Şekil 2.9'dan görülmektedir [42,44].

Film yüzeyindeki hidrojen miktarı kristalleşme için önemli bir etmendir ve bu etmen yüzeydeki hidrojen miktarını belirleyen faktörlerden birinin, altta sıcaklığının önemi artırmaktadır. Sıcaklık ve kristalleşme arasında lineer olmayan bir ilişki söz konusudur bu ilişkiyi Şekil 2.10'da görmek mümkündür.



Şekil 2.10 Farklı alttaş sıcaklıkları ve farklı seyreltme oranlarına göre değişen kristalleşme oranları (R ile verilen sayılar hidrojen seyreltmesini göstermektedir) [44].

Şekil 2.10'dan görüldüğü üzere 350 – 400 °C arasında kristalleşme en büyük değerlerini alır. Matsuda (2004) kristalleşmedeki bu artışı yüksek sıcaklıklarda yüzeydeki hidrojen varlığının azalması [44] ve hidrojenin yüzeyden atılması olarak açıklamıştır [21]. Ancak çok yüksek sıcaklıklara çıkıldığında yüzeyde hidrojen varlığı olmasa bile yapıdaki kusurların giderilmesi yoluyla kristalleşme gerçekleşebilir [21].

Öte yandan nanokristal silisyum altoksit üretimi için hızlı tavlama tekniği (hızlı termal proses) ile tavlama çok yaygın başvurulmuş tekniklerden biridir [11]. Amorf faz içinde oluşturulan kristal silisyumun boyutları ve miktarının sıcaklığa bağlılığı birçok deneyle desteklenmektedir [46]. Düşük sıcaklıkta yapılan tavlama deneyleriyle üretilen örneklerde ilk olarak amorf silisyum altoksit örgü içinde amorf silisyum bölgeler oluşmaya başlar. Daha sonra sıcaklığın yükseltilmesiyle sıcaklığın ve tavlama süresinin bir fonksiyonu olarak, amorf silisyum bölgelerin belirli bir düzene sahip dizilimleri tercih ederek kristalleşmeye başladığı görülmektedir [11]. Maslova (2010), hızlı tavlama sıcaklıklarının 1000 – 1200 °C aralığında değiştirilmesiyle hem kristal boyutlarının hem de bağlı kristalinite oranının geniş bir aralıkta değişebileceği sonucuna ulaşmıştır [46].

Nano/mikrokristal silisyum yapıların büyütülmesi için farklı modeller öne sürülmektedir. Mikrokristal silisyum yapıların büyümesi veya kristallerin çekirdeklenmesi doğrudan alttaş üzerinde gerçekleşmez. Bu çekirdeklenmelerin olması için ilk olarak alttaş üzerinde büyüyen amorf fazlı yapıya ihtiyaç duyulur [33]. Mikrokristal büyütme için temelde kullanılan iki büyütme tekniği vardır bunlardan bir tanesi kesintisiz seyreltme yöntemi diğeri ise katman-katman büyütme tekniğidir. Kesintisiz seyreltme yönteminde SiH_4 , H_2 ile seyreltilerek tek seferde kesintisiz bir şekilde örnek üretilir. Büyütme sırasında hidrojen

seyreltme seviyesi yüksektir. Katman-katman büyütme yönteminde ise altta sıcaklığı sabit olmak üzere iki farklı evrede örnek büyütme işlemi yapılır [21]. İlk evrede silan gazı hidrojen gazı ile seyreltilerek örnek büyütülür daha sonra gazlar kesilerek ortam basıncı taban basınca düşürülür. İkinci evrede sisteme sadece hidrojen gazı verilerek daha önce büyütülen amorf silisyum katman üzerine hidrojen plazması uygulanır. Yapılan bu işlemle kristalleşme başlar ve bu işleme hidrojen iyileştirilmesi denir. Hidrojen iyileştirilmesi ile kristalleşme oluşurken filmin kalınlığı da, hidrojenin kuru aşındırması nedeniyle, azalır [47]. Katman-katman büyütme tekniğinde kesintisiz seyreltme yöntemine göre daha fazla kristalleşme gözlenirse de farklı seyreltme oranları sebebiyle büyütülen örneklerde boşluklar meydana gelir. Kesintisiz seyreltme yönteminde büyütme işlemi kesintisiz yapıldığından yapıda boşluk oluşumu söz konusu değildir [48].

Nanokristal silisyum altoksit örnekler için çekirdeklenme ve büyümeyi açıklamak amacıyla genellikle 3 farklı model önerilmektedir. Bu modeller:

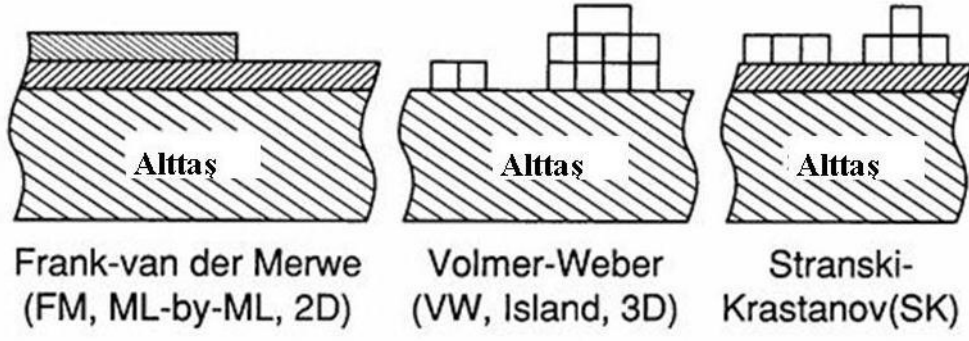
- i. Üç boyutlu adaların büyümesi (Volmer–Weber)
- ii. İki boyutlu tam bir tek katmanın büyütülmesi (Frank–van der Merwe)
- iii. İki boyutlu tam tek katmaların ada şeklinde büyütülmesi (Stranski–Krastanov).

Üç boyutlu adalar şeklinde örneklerin çekirdeklenmesi ve büyütülmesi genellikle yüksek yüzey enerjili ve düşük alttaban enerjisi durumunda oluşmaktadır. İki boyutlu tek katmanların büyümesi modelinde ise düşük örnek yüzey enerjisi ve yüksek altta yüzey enerji durumu söz konusudur [49].

Frank–van der Merwe (FM) büyüme modeli; bu modelde kristal büyümesi altta üzerine katman katman büyüyen iki boyutlu yapıları ifade etmektedir [50].

Volmer – Weber (VW) büyüme modeli; kristalleşme üç boyutlu adacıklar şeklinde gerçekleşmektedir. Belirli bir eşik değerindeki boyuttan daha büyük bir çekirdeklenme gösteren yapıların bir araya gelmesi ile büyüme görülür [50].

Stranski–Krastanov (SK) büyüme modeli; bu modelde altta üzerine büyüyen film ilk olarak tek katman şeklinde Frank–van der Merwe modeline uygun büyümeye başlar daha sonrada belirli bir kalınlık elde edildikten sonra film çekirdeklenmeye başlayarak 3 boyutlu adacıklar öncesinde altta üzerine büyüyen iki boyutlu yapılar üzerinde oluşmaya başlar[50]. Her üç model için şematik gösterim Şekil 2.11’de verilmiştir [50].



şekil 2.11 nc/ μ c-SiO_x:H kristal ince filmlerin büyüme mekanizmaları [50]

Bu modeller genellikle alttaş materyaline bağlı olduğundan silisyum dilimler ile Corning cam üzerine büyütölen filmlerin hangi modele uyduğunu belirlemek güçleşmektedir.

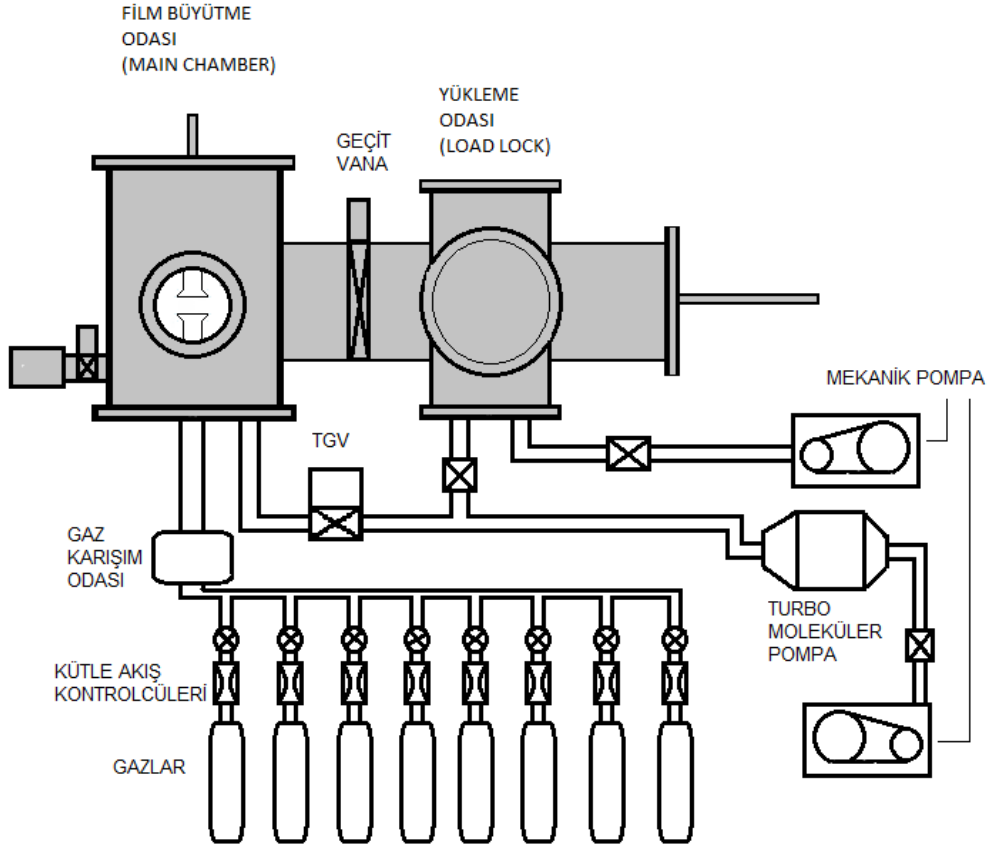
3. ÖRNEK ÜRETİMİ VE DENEY DÜZENEKLERİ

Bu bölümde hidrojenlendirilmiş nanokristal silisyum altoksit ($\text{nc-SiO}_x\text{:H}$) örneklerin üretimi, optik, elektriksel ve yapısal karakterizasyonunda kullanılan deneysel tekniklerden ve bu deneysel teknikler ile deney düzeneklerinin çalışma prensiplerinden söz edilecektir.

3.1. Radyo Frekansı Plazma Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme Sistemi (RF - PECVD)

Radyo frekansı plazma destekli kimyasal buhar biriktirme yöntemi (RF-PECVD) ince film kaplama için kullanılan özel tekniklerden biridir. PECVD film homojenitesi ve tekrarlanabilirliği sayesinde oldukça tercih edilen bir tekniktir.

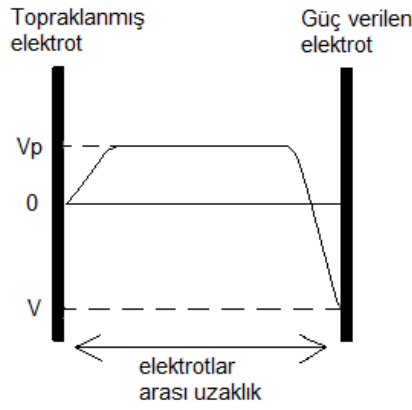
Tez süresince büyütülmüş olan hidrojenlendirilmiş amorf silisyum altoksit ($\text{a-SiO}_x\text{:H}$) ve hidrojenlendirilmiş nanokristal silisyum altoksit ($\text{nc-SiO}_x\text{:H}$) örnekler laboratuvarımızda kurulu bulunan PECVD sistemi ile büyütülmüştür. Genel şematik gösterimi Şekil 3.1’de verilen RF-PECVD sistemi temel olarak iki farklı vakum kazanına sahiptir. Bu vakum odalarının birisinde film büyütülürken (ana vakum kazanı) diğeri yükleme odası olarak kullanılır. Yükleme odasının yüksek vakum sistemlerindeki en büyük etkisi ana kazanın temiz tutulmasını sağlamaktır. Yükleme odasının varlığıyla ana vakum kazanın atmosfere açılması engellenirken bu sayede atmosfer içinde film büyütülürken plazmaya veya filme zarar verecek kirlere etkilenme olasılığı azaltılmış olur. Örnek hazırlama işleminde kullanılan PECVD sisteminin temel bileşenleri; ana vakum kazanı, yükleme odası, vakum pompaları, gaz akış kontrolcüler, vakum sensörleri, kimyasal gazlar ve radyo frekans güç kaynağıdır.



Şekil 3.1.2006 yılında yapılan PECVD sisteminin şeması.

Hidrojenlendirilmiş amorf silisyum altoksit ($a\text{-SiO}_x\text{:H}$) ve hidrojenlendirilmiş nanokristal silisyum altoksit ($nc\text{-SiO}_x\text{:H}$) örneklerin büyütülmesinde kullanılan PECVD sisteminde ana kazan içinde yatay konumda birbirine paralel konumlandırılmış iki elektrot bulunmaktadır. Bu elektrotlara dışardan uygulanan elektrik sinyali ile elektrotların bir sığaç gibi davranması sağlanır. Üst elektrot toprak potansiyelinde tutulan anottur. Topraklanan elektrot aynı zamanda örnek tutucunun yerleştirildiği konumdur. Buradan da anlaşılacağı üzere plazma süresince alttaş toprak potansiyelde tutulmaya çalışılır. Alt elektrot, 13,56 MHz frekansında çalışan RF güç kaynağının canlı ucuna bağlanan, katottur.

Elektronlar plazma içinde oluşan diğer kökçelere göre daha küçük kütleye sahip oldukları için uygulanan radyo frekans sinyali ile elektrotlara hızlı ulaşırlar. Bu sebeple plazma sahip olduğu iyonlar ve elektronlardan dolayı bir potansiyele sahip iken topraklanmış elektrot sıfır potansiyelde, sinyalin uygulandığı elektrot ise yüksek kütleli iyonlara göre daha çabuk oraya varan elektronlardan sebebiyle negatif bir potansiyelde kalır [33,73]. Şekil 3.2’de RF gücü uygulandıktan sonra, plazma ve elektrotların aldığı potansiyeller verilmiştir.

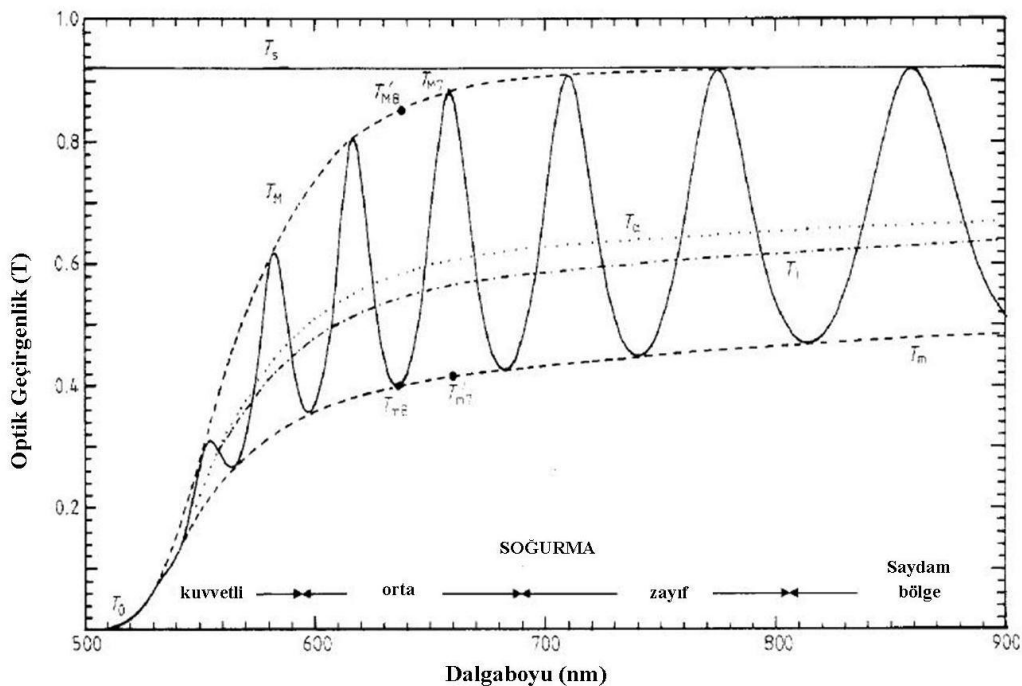


Şekil 3.2 Elektrotlar arasında oluşan plazma ve elektrot potansiyeli [33].

Örnekler 1" × 1" boyutlarında Corning 7059 cam ve p-tipi silisyum dilim (Bor katkılı, Cz (110), 1-30 Ω .cm) alttaşları üzerine büyütülmüştür. Film büyütme işleminden önce film kaplanacak yüzeylere yapışmış olan yağ vb. yapıların temizlenmesi gerekmektedir. Bu temizlik işlemi sırası ile iki farklı yolla yapılır. Bunlar ilk olarak yağ tabakasının çözülmesi amacı ile belirli molaritede (4-5 molar) bulunan NaOH çözeltisinde yaklaşık 1 saat bekletmek ve saf su ile yıkamak daha sonra ikinci aşama temizlik için HCl asit kullanılarak örnek temizliği yapılır. Bu temizlik işlemlerinden sonra örnekler film kaplanması için hazır hale gelmektedir. İnce film sisteminin bir hazırlık süreci vardır ve bu süreç içerisinde sistemin sıcaklığı (alttaş sıcaklığı), vakum seviyesi ve gaz akışları kontrol edilir ve ancak bu aşamalardan sonra plazma çakıldıktan sonra film büyütülmeye başlanabilir. İlk olarak sistem vakuma alınmalıdır bunun için kullanılan iki farklı pompa vardır. Her bir pompanın sistemi düşüreceği vakum seviyesi farklıdır. Sistemde ilk olarak mekanik pompalar çalıştırılarak hem ana kazan hem de yükleme odası kaba vakum seviyesine indirilir. İki vakum odasının basıncı yaklaşık eşit olduktan sonra yükleme odasında bulunan alttaş ana kazana iki kazan arasındaki geçit vana açılarak, vakum bozulmadan, yerleştirilir. Örneğin büyüyeceği oda, ana kazan, turbo moleküler pompa ile yüksek vakum seviyesine düşürülür. Öte yandan sıcaklık kontrolcüsü ile deney sıcaklığı ayarlanarak alttaşın istenilen sıcaklığa ulaşması beklenir. a-SiO_x:H örneklerin büyütülmesi için sisteme karbondioksit ve silan gazlarının akıtılması gerekmektedir. Benzer şekilde büyütülecek olan örnek eğer nc-SiO_x:H ise bu gazlara ek olarak hidrojen gazı da sisteme akıtılır. Sisteme akıtılan gazların akış hızları kütle akış kontrolcülerini (mass flow controller) ile sağlanır. Gazlar ortama sızdırıldıktan sonra sistem basıncı istenilen değere sabitlenir. Sonra RF güç kaynağı yardımıyla elektrotlara sinyal uygulanır ve bu sinyal ile ortamda bulunan serbest elektronların hızlandırılması ile ortamda bulunan gaz tanecikleri uyarılır ve plazma ortamı sağlanmış olur.

3.2. Optik Geçirgenlik

Optik geçirgenlik deneyi ince filmin temel optik özelliklerini incelenmesinde kullanılan en genel tekniklerden biridir. Optik geçirgenlik deneyi ile belirlenebilen temel optik özellikler arasında optik bant aralığı, film kalınlığı, dalgaboyuna bağlı kırma indisi ve dalgaboyuna bağlı soğurma katsayısı vardır. Bu konuda yürütülen çalışmaların başında amorf silisyum için yapılmış olan Swanepoel'in 1983'te yazdığı makale gelmektedir [51]. Büyütülen ince filmlerin optik özelliklerinin belirlenmesinde karşılaşılan en temel problem kalınlık ölçümüdür. İnce filmlerin kalınlıklarının ölçümlerinde bir çok farklı yöntem vardır. Bunlardan birisi optik geçirgenlik spektrumunda ortaya çıkan girişim desenini kullanarak kalınlık hesabı yapar [51]. Geçirgenlik spektrumundaki girişim saçakları ince film üzerine gelen ışığın ince film-cam ve ince film-hava ara yüzeyleri arasından geçerken yarattığı yansımalar sonucunda oluşur. Buradan Swanepoel'in önerdiği yöntemle ince filmin kırma indisi, $n(\lambda)$, ve soğurma katsayısı, $\alpha(\lambda)$, bulunabilir [51].



Şekil 3.3 Cam alttaş üzerine büyütülmüş ince filmin optik geçirgenlik spektrumu [51].

Şekil 3.3’de geçirgenlik spektrumu verilmiştir. Girişim saçaklarının tepe ve çukur noktalarını belirlemek amacıyla zarf eğrileri çizilir. Zarf eğrisine teğet geçen tepe ve çukur noktalarının gerçek ve karşıt teğet noktaları bulunur. Bu noktalar kullanılarak girişim saçağının kaçınıcı mertebeden bir girişim saçağı olduğu hesaplanabilir [51]. Bunun için temel girişim formülü kullanılmaktadır.

$$2 \text{ n d} = \text{m} \lambda \quad (3.1)$$

Burada m girişim mertebesi, n ince filmin kırma indisi ve d ise ince filmin kalınlığıdır. Optik özellikler bakımından önemli etmenlerden bir tanesi de kırma indisidir. Bu sebeple kırma indisi belirlenirken de bir yaklaşım kullanılır. Kırma indisi, $n(\lambda)$, temelde örneğe gelen ışığın dalgaboyunun bir fonksiyonudur. Kırma indisi bir malzeme içinde ilerleyen elektromanyetik dalganın boşlukta ilerlerken sahip olduğu hız ile malzeme içinde ilerlemekte iken sahip olduğu hızın oranıdır. Kırma indisi, $n(\lambda)$, ve dalgaboyu arasında kuramsal ifade şu şekilde verilir [51]:

$$n(\lambda) = a \frac{1}{\lambda^2} + n_{dd} \quad (3.2)$$

Burada, n_{dd} , uzun dalgalı boyları için kırma indisinin oluştuğu doyum değeridir. ($\lambda \rightarrow \infty$, $n(\lambda) = n_{dd}$), a ise eşitlik çarpanıdır. Uzun dalgalı boyları için kırma indisi hesaplandıktan sonra zarf eğrisi yardımı ile bulunan teğet noktalarından girişim mertebeleri hesaplanır. Burada Swanepoel'in önerdiği hesaplama tekniği ile kuvvetli ve zayıf soğurma bölgesi için foton enerjisine bağlı soğurma spektrumu hesaplanır [51].

Optik bant aralığının, E_g , belirlenmesinde Tauc yaklaşımından faydalanılır. Tauc optik bant aralığının (E_g^{Tauc}) bulunmasında soğurma katsayısı ile foton enerjisinin doğru orantılı olması kullanılır [52 – 54].

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = \text{sabit} (h\nu - E_g^{Tauc}) \quad (3.3)$$

1966 yılında Tauc tarafından önerilen bu yöntem, amorf silisyum örneklerin yasak enerji aralığının bulunmasında kullanılmış ve film kalınlığıyla enerji arasında bir ilişki olduğunu ortaya çıkarmıştır [54]. 1982 yılında yine yasak enerji aralığını hesaplamak üzere Cody v.d. tarafından yapılan çalışmada enerji hesabı kalınlıktan bağımsız hale getirilerek yeni bir bağıntı ortaya atılmıştır. Cody vd., $(\alpha/h\nu)^{1/2} - h\nu$ grafiği çizildiğinde, doğrunun enerji eksenini kestiği değerin kalınlıktan bağımsız bir optik bant aralığı vereceğini önermiştir [55].

3.2.1. Optik Geçirgenlik Ölçüm Düzeneği

Optik geçirgenlik ölçüm düzeneğinin temel bileşenleri kuartz halojen lamba, lamba güç kaynağı, monokromatör ve ışık şiddetinin ölçülmesi için kullanılan dedektörlerdir. Düzeneğin şematik gösterimi Şekil 3.4'te verilmiştir.

akım verilerini kullanarak büyütülen ince filmlere ait aktivasyon enerjisi değerleri hesaplanabilir.

a-Si:H tabanlı ince filmlerde karanlık öziletkenlik sıcaklıkla aktivasyon türü bir davranış gösterir, karanlık öziletkenlik ölçülebilen bir nicelik olmadığından öziletkenlik hesabı için sıcaklığa bağlı karanlık akım değerlerinden yararlanılır. Akım şu şekilde hesaplanabilir:

$$I_d(T) = I_0 e^{-\frac{E_c - E_F}{kT}} \quad (3.4)$$

I_d okunan karanlık akım değerleri I_0 karanlık akımın maksimum değeri, E_c iletkenlik bandı enerjisi, E_F Fermi enerjisidir. İletkenlik bandı arası ile Fermi enerjisi arasındaki enerjice fark aktivasyon enerjisi (E_a) olarak gösterilir. Okunan karanlık akım değerleri ile karanlık iletkenlik hesaplanabilir. Karanlık iletkenliğin sıcaklığa bağlılığı kullanılarak aktivasyon enerjisi hesaplanır.

$$\sigma_d = \sigma_0 e^{-\left(\frac{E_a}{kT}\right)} \quad (3.5)$$

σ iletkenlik ve σ_0 metalik öziletkenlik çarpanıdır. Serbest elektron yoğunluğu bilinen bir örneğin karanlık iletkenliği ile taşıyıcı mobilitesi arasında şöyle bir ilişki vardır:

$$\sigma_d = n e \mu \quad (3.6)$$

Burada n serbest elektron yoğunluğu, e elektron yükü ve μ ise mobilitedir. Mobilité bir yüklü parçağın birim elektrik alan içindeki hızını gösteren niceliktir ve birimi $\text{cm}^2/\text{V.s}$ 'dir.

Benzer şekilde örneğin direnci ile öz direnci arasındaki ilişki şu şekildedir:

$$R = \rho \frac{L}{A} \quad (3.7)$$

Burada ρ öz direnç L akımın geçtiği kesitin uzunluğu ve A akımın aktığı kesitin alanıdır. ρ , öz direnç öziletkenliğin tersidir, buradan yola çıkarak bir kaç bağıntı yardımı ile iletkenlik bu formülden bulunabilir. R örneğin direncidir ve sıcaklığa bağlı olarak alınan akım değerlerinden bulunabilir.

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

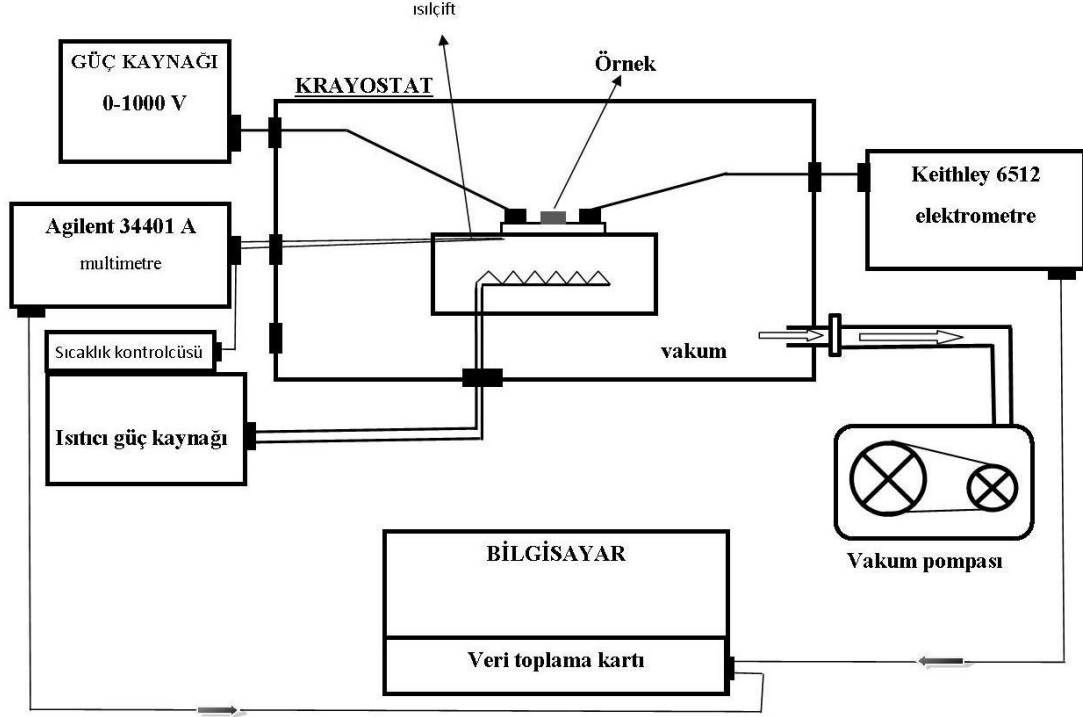
V örneğin kontaklarına uygulanan gerilimdir. Örnek kalınlığı d , elektrotlar arası uzaklık w ve kontak uzunluğu l olarak alınırsa:

$$\sigma_d(T) = \frac{I_d(T) w}{V l d} \quad (3.9)$$

Sıcaklığa bağlı karanlık iletkenlik Eşitlik 3.9’da verilen bağıntı ile kolaylıkla hesaplanabilir. Buradan Eşitlik 3.5’e dönülerek karanlık öziletkenlik (σ_0) de bulunabilir.

3.3.1. Sıcaklığa Bağlı Karanlık İletkenlik Ölçüm Deneyi

Sıcaklığa bağlı karanlık iletkenlik değerlerinin ölçülmesi için, ilk olarak üretilen örnekler fiziksel buhar biriktirme yöntemiyle birbirine koşut kontakların atılması gerekmektedir. Al, Ag veya Al/Ag kontakların silisyum ile omik kontak yaptığından genellikle tercih edilirler. Tez çalışmaları boyunca tüm örnekler Al kontaklar buharlaştırma yoluyla atılmıştır. Al ile örneğin omik kontak yapıp yapmadığı her karanlık iletkenlik deneyinden önce test edilmiştir. Deneyin yapılacağı sabit gerilim çevresinde, birkaç farklı gerilim için daha akım okunarak, akımla gerilimin orantılı olduğu sonucuna varıldığında deneye başlanmıştır. Karanlık iletkenlik deneyinin temel bileşenleri sıcaklık kontrolcüsü, örneğin yerleştirildiği ve vakuma alınabilen kryostat ve karanlık akımı okuyabilmek için gerekli elektrometredir. Karanlık iletkenlik deneyine başlamadan hemen önce kryostat içine yerleştirilen örnek karanlık ortamda 150 °C sıcaklıkta 30 dakika süresince tavllanır. Tavlama süresi bittikten sonra örneğin kontakları arasına bir potansiyel farkı uygulanarak örnek soğutulmaya başlanır. Bu sırada sıcaklıkla değişen karanlık akım değerleri elektrometre ile okunur ve bilgisayar yardımı ile kaydedilir.



Şekil 3.5 Sıcaklığa bağlı karanlık iletkenlik ölçüm düzeneği

3.4. Sabit Fotoakım Yöntemi (CPM)

Fotoiletkenlik temeline dayalı sabit fotoakım yöntemi (CPM), ince film yarıiletkenlerin yerleşik enerji düzeylerine ilişkin soğurma katsayısının belirlenmesinde kullanılan oldukça duyarlı bir tekniktir. İnce film a-Si:H örneklerde genellikle zayıf ve orta zayıf soğurma bölgesinde soğurma katsayısını veren bağıl bir ölçüdür [57,58].

İletkenliğe elektron ve hollerin katkı verdiği bir yarıiletken için fotoiletkenlik şu ifade verilir:

$$\sigma_p = e\mu_n(n + \Delta n) + e\mu_p(p + \Delta p) \quad (3.10)$$

Burada σ_p fotoiletkenlik, μ_n ve μ_p sırasıyla elektron ve holün mobiliteleri, e elektron yükü, n serbest elektron, p serbest hol taşıyıcı yoğunluklarını, Δn ve Δp ise sırasıyla aydınlatma altında üretilen elektron ve hol taşıyıcı yoğunluklarıdır. Katkılanmamış yarıiletkenlerde $\Delta n \gg n$ olduğundan Eşitlik 3.10 modifiye edilerek yazılabilir:

$$\sigma_p = e\mu_n\Delta n + e\mu_p\Delta p \quad (3.11)$$

İnce film örnek standart bir a-Si:H için değerlik bandı bant uzantısı, bakıldığında iletkenlik bandının uzantısından daha geniştir. Bunun için hollerin bu derin değerlik bandı uzantısı

düzeyleri tarafından yakalanması ve tuzaklanması ile akıma verdikleri katkı azalmaktadır. Bu nedenle elektronların ömür süreleri daha uzundur. Öte yandan hollerin sürüklenme mobilitesi, elektronlarınkinden çok çok küçüktür [6] bu sebeplerden dolayı Eşitlik 3.11 yaklaşıklıkla şu şekli alır,

$$\sigma_p = e\mu_n \Delta n \quad (3.12)$$

Kararlı durum aydınlatma altında fazlalık taşıyıcıların üretim hızı, net yenidenbirleşme hızına eşittir. Bu durumda:

$$G = \frac{\Delta n}{\tau} \quad (3.13)$$

Burada, G fazlalık taşıyıcı üretim hızı, τ ise fazlalık taşıyıcı ömür süresidir. Eşitlik 3.13 eşitlik 3.12 içine yerleştirildiğinde,

$$\sigma_p = e\mu_n G \tau \quad (3.14)$$

Bulunur kalınlığı t olan bir ince filmin tamamında üretilen toplam fazlalık taşıyıcı üretim hızı gelen foton akısı cinsinden yazılabilir,

$$G = \frac{\Phi(1-R)\eta(1-e^{-\alpha t})}{t} \quad (3.15)$$

Burada R yüzeyden yansıma Φ , gelen foton akısı η , kuantum verimliliği, α , soğurma katsayısı, t , film kalınlığıdır. Eşitlik 3.15 eşitlik 3.14’de yerine konulduğunda fotoiletkenlik eşitliği şu şekli alır:

$$\sigma_p = e\mu_n \tau \frac{\Phi(1-R)\eta(1-e^{-\alpha t})}{t} \quad (3.16)$$

Burada $(1-R)$ soğurma yüzdesi, Sabit fotoakım yöntemi orta ve zayıf soğurma bölgesi için kullanıldığından, $\alpha t \ll 1$ durumunda geçerlidir.

$\alpha t \ll 1$, olduğu durumda $e^{-\alpha t}$ ifadesi Taylor serisine açılabilir:

$$e^{-\alpha t} = 1 - \alpha t + (\alpha t)^2 - (\alpha t)^3 + \dots \cong 1 - \alpha t, \quad (\alpha t \ll 1) \quad (3.17)$$

Bu yaklaşımla fotoiletkenlik (eşitlik 3.16) tekrar yazılırsa,

$$\sigma_p = e\mu_n \tau \Phi(1-R)\eta \alpha \quad (3.18)$$

Fotoiletkenlik ifadesinde “kuantum verimliliği” soğurmanın gerçekleştiği durumlar için yaklaşık 1 olarak verilir ve dalgaboyundan bağımsızdır. Öte yandan zayıf soğurma bölgesi

için yansıma (R) dalgaboyundan neredeyse bağımsız olup; deneysel olarak ölçülüp hesaplarla karşılaştırılabilecek bir parametredir. CPM’de iletkenliğe katkıda bulunan yük taşıyıcılar çoğunlukla yaygın düzey mobilitesi ile sürüklenirler. Serbest elektronların yaygın düzey mobilitesi yaklaşık $1 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ ’dir [15].

Eşitlik 3.18’de foton enerjisine en kuvvetli bağıllığı olan değişken ömür süresidir. CPM’de dalgaboyu değiştirilerek deney yapılır. Kararlı durum aydınlatma altında oluşan sözde Fermi enerji seviyeleri, foton akısı, sıcaklıkla ve foton enerjisi ile hızla değişir. Öte yandan elektron ve holler için ayırma enerjileri (Demarcation energy) sık tuzak düzeyleri ile etkin yeniden birleşme merkezlerini tanımlar [59]. Etkin yenidenbirleşme merkezlerinin sayısı ayarlanarak, net yenidenbirleşme hızı da kontrol edilebilir. Bu durumda iletme katkıda bulunan elektron konsantrasyonu da aydınlatma ile değiştirilebilir.

Dalgaboyu değiştirildiğinde, ince film örneğin iletkenliğindeki değişim fotoakım sabit tutulacak şekilde ayarlanabilirse ömür süresi, τ , sabit tutulmuş olur. CPM deneyi boyunca belirlenen fotoakım sabit tutulacak şekilde foton akısı ayarlanabilirse, dalgaboyu bağlı soğurma katsayısı belirlenebilir.

$$B = \alpha(\lambda)\Phi \quad (3.19)$$

B, sabit fotoakım ve sabit tutulan diğer tüm parametreleri temsil etmektedir. Φ foton akısı ve $\alpha(\lambda)$ soğurma katsayısıdır.

Amorf, mikro ya da nanokristal yapı oluşurken uzun erimli düzen olmamasından dolayı bant uzantıları oluşur. Bu yapısal düzensizlikler katkısız (boşluklar, konfigürasyon bozuklukları vb.) olabileceği gibi katkılama, hidrojenlendirme vb. dış etkenlerinde bir sonucu oluşabilir. Düzensizliğin bir sonucu olan bant uzantıların varlığı sebebiyle soğurma katsayısı spektrumu da genişler. Bu nedenle Urbach parametresi bant uzantılarının genişliğinin bir ölçüsüdür. İyi kalitede bir a-Si:H için 55-60 meV civarındadır. Yapıya eklenen safsızlık katkılama yada alaşım atomları da düzensizliği artıracığı için Urbach parametresi büyür.

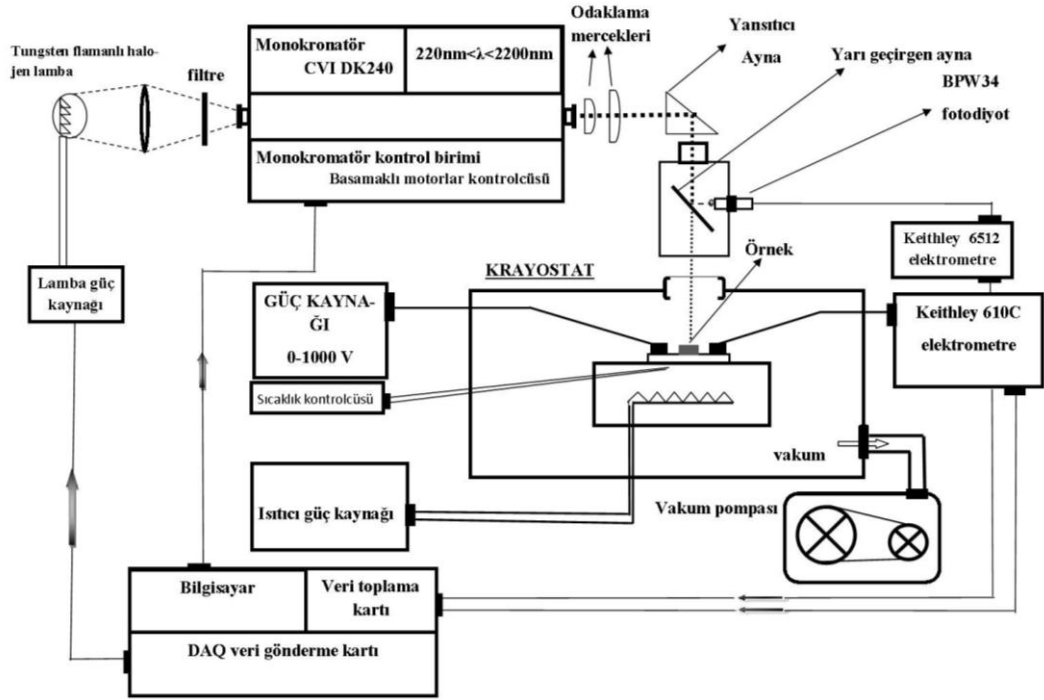
a-Si:H, $\mu\text{c-Si:H}$ ve nc-Si:H yapılarında elektronik özellikleri önemli ölçüde etkileyen bir diğer kusur da kopuk bağlardır. Silisyum atomunun kopuk bağları yaklaşık 1.2 eV foton enerjisinde soğurma katsayısı spektrumuna katkı vermektedir. Bu enerji değeri silisyumun çiftlenmemiş elektronların kopuk bağı için ESR ile ölçülmüş ve kopuk bağ kusur yoğunluğu için kalibre edilmiştir.

Buna göre $\alpha(h\nu)$ spektrumunun 1.2 eV'taki değeri $2.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}/\text{cm}^{-1}$ ile çarpılarak yapıdaki kopuk bağ yoğunluğu belirlenebilir. İyi kalitede bir a-Si:H için kopuk bağ yoğunluğu $N_D \approx 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ kadardır.

Bant uzantıları arasında gerçekleşen geçişlere karşılık gelen orta zayıf soğurma katsayısının foton enerjisi ile üstel olarak arttığı $\alpha = \text{sabit } e^{\frac{h\nu}{E_0}}$ kabul edilirse, yarı logaritmik olarak çizimden üstel artışı karakterize eden E_0 belirlenebilir. Enerji boyutunda olan E_0 , Urbach parametresi olarak adlandırılır ve değerlik bandı uzantısının genişliğinin bir ölçüsüdür [61,62].

3.4.1. Sabit Fotoakım Yöntemi (CPM) Ölçüm Düzeneği

Sabit fotoakım ölçüm yönteminde, örnek karanlık akım ölçümünde olduğu gibi krayostatın içine yerleştirilir ve ortam vakuma alınır. Bu deneyde oluşan akım fotoakım olduğundan ortam sıcaklığını değişimine ihtiyaç yoktur. Fakat fotoakımın sıcaklıktan etkileneceği düşünülerek deneyin sabit sıcaklıkta yapılması sonuçların doğruluğu açısından önemlidir. Önceden kaplanmış olan alüminyum kontaklar bu deney içinde kullanılırlar. Kontaklardan uygulanan hızlandırma potansiyel altında fotoakım sabit tutulmaya çalışır. Sabit fotoakım deneyinde birçok farklı ekipman kullanılmaktadır. Bunlar güç kaynağı, monokromatör, kuartz halojen lamba, lamba güç kaynağı, fotodiyotlar ve verileri işlemek için bilgisayar. Sabit fotoakım yöntemi (CPM) deney düzeneğinin şematik gösterimi Şekil 3.6'da gösterilmektedir.



Şekil 3.6 Sabit fotoakım yöntemi (CPM) düzeneği

Sabit fotoakım yöntemi (CPM) deneyinde temel prensip fotoakımın her dalgaboyu için sabit tutulması olduğundan ve örnekten geçen fotoakımın değeri de gelen demetin foton enerjisine ve akısına bağlı olduğundan, ilk olarak, fotoakım için bir minimum değer belirlenmesi gerekir. Buna set akımı adı verilir. Bu akımın saptanması için sabit bir ışık şiddetinde ölçüm alınacak tüm spektrum taranarak minimum değer saptanır. Saptanan bu akım, tüm deney boyunca sabit kalması sağlanacak olan fotoakım değeridir. Fotoakım değeri lambanın spektrumuna, monokromatörün kırınım ağı spektrumuna ve örneğin davranışına bağlı değişiklik göstermektedir.

Set akımının deney boyunca sabit tutulması için bilgisayar kontrollü lamba güç kaynağından lambaya sürülen akım değiştirilir. Daha sonra deneyiden dalgaboyu adım aralığı, başlangıç ve bitiş dalgaboylarının belirlenmesi beklenir. Deney başlatıldığında istenilen dalgaboyu için set akımı her dalgaboyu için ayarlanmasıdır. Bunun için bilgisayar kontrollü güç kaynağı ile lambaya sürülen akım değiştirilir. Fotoakımın istenilen değeri yakalandığında ise ışık şiddeti sabit tutulur. Belirli bir süre izlenen fotoakımda değişiklik varsa bu işlemler sırasıyla tekrar edilerek tekrar fotoakımın sabit olduğu değere ulaşılmaya çalışılır. Eğer sabit kalıyorsa foton akısının okunmasına geçilir. Ulaşılan sabit fotoakım sonrasında örneğe gelen ışık şiddetinin ölçülmesi gerekmektedir. Bu işlem için sistemde bir demet bölücü kullanılır. Bu demet bölücü örnek üzerine gelmekte olan ışığı bölerek

belirli bir kısmını fotodiyotlar üzerinde düşürmeye yarar, kalan ışık ise örneğe giderek istenilen fotoakımı oluşturur. Bu deney kümesinde de optik geçirgenlik deney sisteminde kullanılan p-i-n fotodiyotlar kullanılır. Kullanılan fotodiyotlardan okunan kısa devre akımları örneğe gelen ışığın şiddeti ile orantılıdır. Foton akısının hesaplanması için fotodiyotların duyarlıklarına göre daha önceden yapılmış kalibrasyon eğrisi kullanılır. Set akımını sağlayan, bu foton akısı dalgaboyunun fonksiyonudur. Eşitlik 3.19'da olduğu gibi Φ^{-1} hesaplanarak örneğin optik soğurma, $\alpha(h\nu)$, değerleri elde edilir.

3.4.2. Urbach Parametresi

Urbach enerjisini soğurma kenarındaki bozulmaların bir ölçüsü olarak düşünebiliriz. Bu bozulmaların sebebi kristal yapıdaki düzensizlikler olabileceği gibi en az bunlar kadar yapısal özellikler de olabilir. Bu özellikler kristal yapı, amorf ve nanokristal yapıların fiziksel özellikleri olabilir [63]. Yapısal düzensizliklerin doğası saf düzensizlikler (boşluklar ve atomik yerleşmedeki bozukluklar) olabileceği gibi dış faktörler (katkılama ve hidrojenlendirme gibi) yolu ile de olabilir [63]. Amorf yapılara bakıldığında Urbach enerjisinin kristallere göre değişiklik gösterdiği görülebilir. Kristallerde Urbach enerjisinden söz edilirken amorf hatta camsı yapıda bu enerji farklı şekillerde hesaplanır [63]. Nano sistemlere bakıldığında Urbach enerjisinin değişiminden yani soğurma kenarının değişiminden sadece yapısal olarak safsızlık gibi görünen nanokristaller değil aynı zamanda oluşan nanokristallerin boyutları da sorumludur [63].

Hidrojenlendirilmiş amorf silisyuma bakıldığında Urbach enerji değerlerinin 55-60 meV civarında olduğu gözlenirken [64], hidrojenlendirilmiş amorf silisyum altoksitlerde oksijen miktarındaki değişime göre Urbach parametrelerinin 83 meV'den 250 meV'e kadar değiştiği gözlenmektedir [65].

3.5. Raman Saçılması

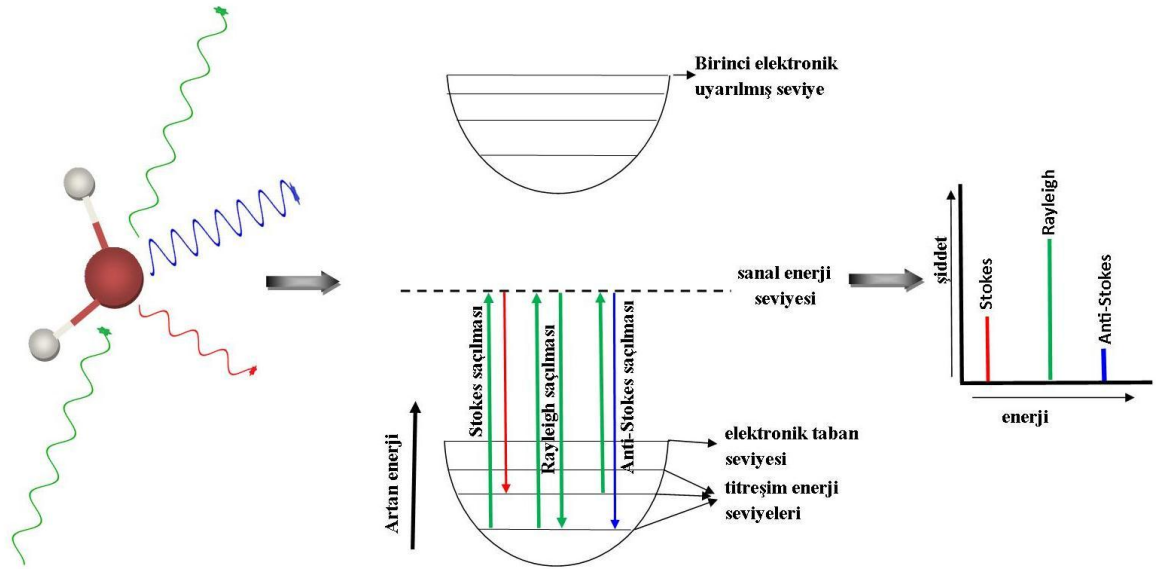
Raman saçılması deneyinde örnek üzerine gönderilen lazer ışınları örnekten saçılmaya uğrar, saçılan ışınların bazıları esnek saçılma yapar, (Rayleigh saçılması). Bir kısmı ise esnek olmayan saçılmaya uğrarken frekansı değişir. Esnek olmayan saçılmalarda gerçekleşen frekans kayması:

$$h\nu_s = h\nu_0 \pm \Delta E \quad (3.20)$$

bağıntısı ile verilir. $h\nu_s$, saçılan fotonun enerjisi, $h\nu_0$ ise gelen fotonun enerjisidir. Saçılma akustik fononlar tarafından gerçekleştiriliyorsa Brillouin saçılması; optik fononlar

tarafından gerçekleştiriliyorsa Raman saçılması olarak adlandırılır. Her iki saçılma için de fonon soğurulması ya da saçılması söz konusudur. Eşitlik 3.20’de verilen saçılma enerjisi ΔE fonon enerjisine karşılık gelir.

Örnek üzerine düşürülen elektromanyetik dalga katı malzeme içerisinde fonon yaratıyorsa saçılan elektromanyetik dalganın enerjisi azalır. Bu olaya Raman Stokes saçılması veya Stokes kayması denir. Bunun tersi de mümkündür, gelen elektromanyetik dalga örnek ile etkileşmeye girdiğinde fonon soğurabilir. Bu şekilde gerçekleşen etkileşme sonrasında saçılan dalganın enerjisinde artış söz konusudur. Bu tür saçılmaya anti-Stokes saçılması denir [66,67]. Raman spektroskopisi kristal yapıya duyarlı bir teknik olduğundan farklı kristal yönelimlerine karşı elde edilen Raman kaymaları farklı olacaktır. Örnek olarak mikrokristal silisyumun Raman sinyali asimetrik ve geniş bir sinyalken amorf faza geçişte sinyal daha da genişlemekte ve merkezi dalgasayısına doğru kaymaktadır [68].



Şekil 3.7 Raman saçılması şematik gösterimi

Raman kaymasına bakılarak büyütülen nc/ μ c-SiO_x:H örneklerin kristalleşme oranını saptamak mümkündür [66]. Raman kayması, tek kristal silisyumdaki enine optik fononlar için 520 cm⁻¹ [67], a-SiO_x:H örgü içindeki nc-Si adacıklarına ilişkin kayma 517-519 cm⁻¹ dalga sayılarında gözlenmektedir [45]. nc-Si adacıklarının boyutları küçüldükçe Raman kayması 510 cm⁻¹'e kadar değişebilir [68].

Tek kristal silisyumda gözlenebilen tek sinyalin, Raman aktif modu, 522 cm⁻¹'de gözlenebildiği ve bu sinyalin Brillouin bölgesi merkezindeki optik fononlardan gelen etkileşme olduğu bilinmektedir [46]. Bu sinyal 3,5 cm⁻¹ genişliğinde oda sıcaklığındaki örnek için lorentziyen bir sinyaldir. Bunun yanı sıra amorf silisyum q-seçimi kuralı uzun erimde bir düzen olmadığı için, bu bölge çalışmamaktadır. Amorf silisyum için Raman

sinyalinin şiddeti amorf yapıda bulunan fonon miktarı ile ilişkilidir ve sinyal merkezi 480 cm^{-1} 'de merkezi olan geniş bir banttan oluşmaktadır [68].

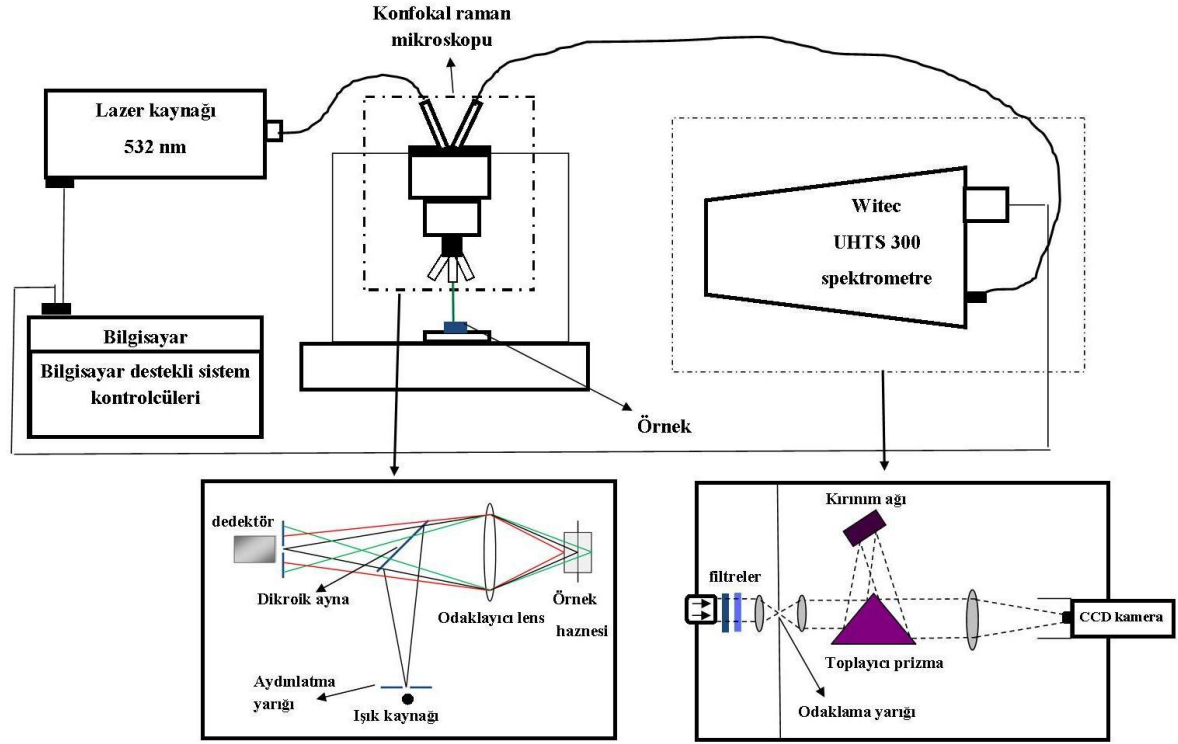
Çizelge 3.1 Amorf silisyum ve kristal silisyum için Raman aktif fonon modları [68].

Fonon modları		Dalgasayısı (cm^{-1})
a-Si	Enine Akustik	165
a-Si	Boyuna Akustik	320
a-Si	Boyuna Optik	380
a-Si	Enine Optik	480
c-Si	Enine Optik	522

3.5.1. Raman Saçılması Ölçümü

Üretilmiş olan örneklerin kristalleşme oranlarının belirlenmesi için yapılan Raman saçılması deneyi Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Merkezi'deki Raman UHTS 300 spektrometreli konfokal Raman mikroskobu ile yapılmıştır. Konfokal Raman mikroskobu şematik gösterimi Şekil 3.8'de gösterilmiştir.

Raman saçılması deneyinde ilk olarak cam üzerine kaplanan ince film örnekler Raman mikroskopunun örnek haznesine yerleştirilir. Odaklama işlemi için ölçümlerde 100X büyütme kullanılmıştır. İstenildiği takdirde lazerin üzerine düşürüleceği olan örnek konumu bilgisayar kontrollü olarak kaydırılabilmektedir. Odaklama işlemi bittikten sonra kullanılan Nd-YAG lazer (532 nm) açılarak şiddet ayarlaması yapılır. Ayarlanan şiddetin değerleri örnekten örneğe farklılık göstermekte olduğundan örneğin zarar görmemesi için ilk olarak minimum şiddetlerde ölçüm yapılmalıdır. Ayarlanan lazer şiddetinden sonra spektrum alınmaya başlanabilir. Spektrum alınmaya başlanmadan önce spektrum alınırken kaç kez tekrar edileceği ve bunun yanında veri alma süresi bilgisayar yardımı ile ayarlanabilir. Ölçülen Raman kaymasına karşı bağlı şiddet (Raman şiddeti) değerleridir.



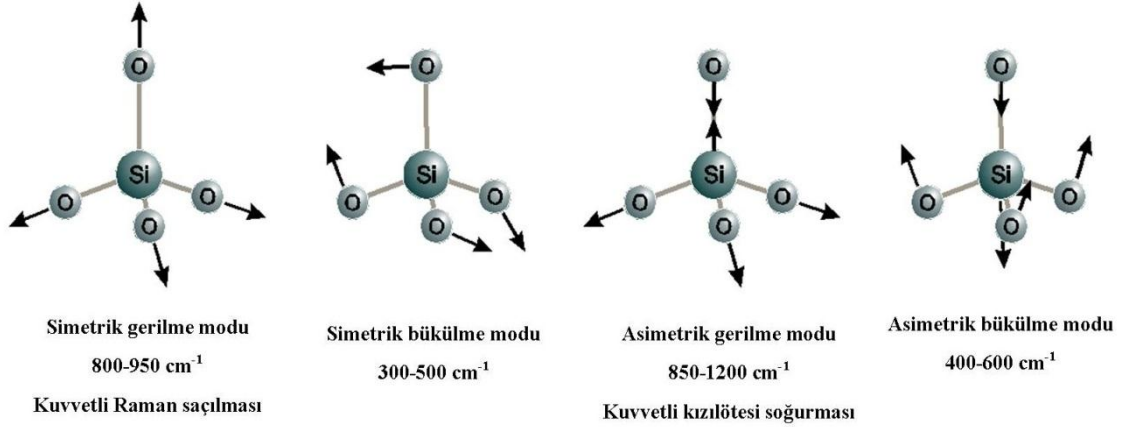
Şekil 3.8 Konfokal Raman mikroskobu şematik gösterimi

3.6. Fourier Dönüşümlü Kızılaltı (FTIR) Spektroskopisi

Fourier dönüşümlü kızılaltı spektroskopisi malzemeyi oluşturan atom veya kökçelerin oluşturduğu bağların yapısını ve yoğunluğunun incelenmesinde yaygın olarak kullanılan yöntemlerden bir tanesidir. Bu yöntem kullanılarak örneğin kızılaltı ışınımı soğurmasına ya da geçirmesine bakılarak örneğin içerdiği bağ türü ve bağıl sayısı hakkında bilgi edinilebilir. Fourier dönüşümlü kızılaltı spektroskopisi kullanılarak hidrojenlendirilmiş amorf silisyum veya hidrojenlendirilmiş amorf silisyum altoksit gibi malzemelerin silisyum-hidrojen ve silisyum-oksijen bağları ile yapıda ne kadar oksijen ve hidrojen bulunduğu saptanabilmektedir [70].

Hidrojenlendirilmiş amorf silisyumda (a-Si:H) $\equiv$ Si-H bağına ilişkin bağ gerilmesine ilişkin soğurma spektrumu yaklaşık 2000 cm^{-1} 'de tepe noktası vermektedir. Si-H yapısındaki Si atomlarının bağlı olduğu diğer atomlara bağlı olarak kızılaltı soğurma bandı yüksek dalga sayılarına doğru kayar. Örneğin a-SiO_x:H bakıldığında kızılaltı soğurma bandının konumu oksijen konsantrasyonuna bağlıdır. HSi-Si_{3-n}O_n bağları için bağ gerilme soğurma dalga sayıları, n=0 için 2000 cm^{-1} , n=1 için 2100 cm^{-1} , n=2 için 2195 cm^{-1} ve n=3 için ise 2265 cm^{-1} 'de gözlenir [69]. Si-H bağı bükülme bandı 630 cm^{-1} 'de görülmektedir. Öte

yandan Si-O-Si yapısındaki bağlar için asimetrik gerilme 940 cm^{-1} , bükülme 650 cm^{-1} ve burulma 500 cm^{-1} dalgasayılarında soğurma tepesi verirler [70].



Şekil 3.9 Silisyum oksijen bağlarının titreşim modları ve bu modların elde edildiği dalga sayıları

SiO_x yapısında O atomu iki Si atomu ile bağ yapar $\text{a-SiO}_x\text{:H}$ için, düşük oksijen konsantrasyonunda $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ yapısındaki si atomlarının üç tane Si atomuyla bağ yapma olasılığı çok fazladır. Oksijen konsantrasyonu arttıkça bir Si atomuna bağlı oksijen atomu sayısı artabilir. Bu durumda Si-O-Si yapısının asimetrik bağ gerilme titreşimine karşılık gelen soğurma bandının tepe dalga sayısı, 940 cm^{-1} 'den 1100 cm^{-1} 'e doğru kayar. Buna arka oksijen bağlanması etkisi (back bonding oxygen) denir. 1000 cm^{-1} soğurma bandının, oksijen konsantrasyonuna bağlılığı kullanılarak SiO_x içindeki oksijen konsantrasyonu hesaplanabilir [69].

$\text{a-SiO}_x\text{:H}$ yapısındaki x değerleri ile kızılaltı spektrumdaki 1000 cm^{-1} civarındaki Si-O bağının soğurma tepe noktasının gözlemlendiği dalgasayısı arasında doğrusal bir ilişki vardır. Bu ilişki,

$$\nu = 965(\text{cm}^{-1}) + 50(\text{cm}^{-1})x \quad (3.21)$$

Büyükteğnedir. Burada, ν , soğurma tepesinin konumudur. Yüzde olarak oksijen derişimi ise aynı bölgede soğurma bandı altında kalan alan ile şu şekilde hesaplanabilir,

$$[\text{O}](\%at.) = A_o I(980\text{ cm}^{-1}), \quad A_o = 0,156\%at./eV.cm^{-1} \quad (3.22)$$

Burada [O] oksijen derişimi, A ise kalibrasyon katsayısıdır. $I(980\text{ cm}^{-1})$ dalga sayısında gözlenen soğurma bandının altında kalan alandır.

$$I = \int_{1000\text{ cm}^{-1}} \alpha dE \quad (3.23)$$

ile hesaplanır [70].

Oksijen konsantrasyonunun bulunması için izlenecek üçüncü bir yol da 980 cm^{-1} soğurma bandı pikinin tepe noktası konumundaki kaymaya bağlı olarak bulunmasıdır. Soğurma bandının dalgasayısı:

$$\nu = 965(\text{cm}^{-1}) + 1,7(\text{cm}^{-1})[O] \quad (3.24)$$

eşitliği ile oksijen derişimine bağlı olarak bulunabilir [71].

Oksijen konsantrasyonunun hesaplanmasında kullanılan ilk yol hidrojen konsantrasyonunun bulunmasında da kullanılabilir. Buna göre

$$[H](\%at.) = A_H I(2090\text{ cm}^{-1}), \quad A_H = 0.77\%at./eV.cm^{-1} \quad (3.25)$$

Burada $[H]$ hidrojen derişimi, A_H ise kalibrasyon katsayısıdır. $I(2090\text{ cm}^{-1})$ dalga sayısında gözlenen soğurma bandının altında kalan alandır.

$$I = \int_{2090\text{ cm}^{-1}} \alpha dE \quad (3.26)$$

ile I hesaplanabilir [40].

Çizelge 3.2 Silisyum, oksijen ve hidrojen atomlarının aralarında oluşan bağlar ve bu bağlar ile oluşturulan titreşim modlarının görüldüğü dalga sayıları [71].

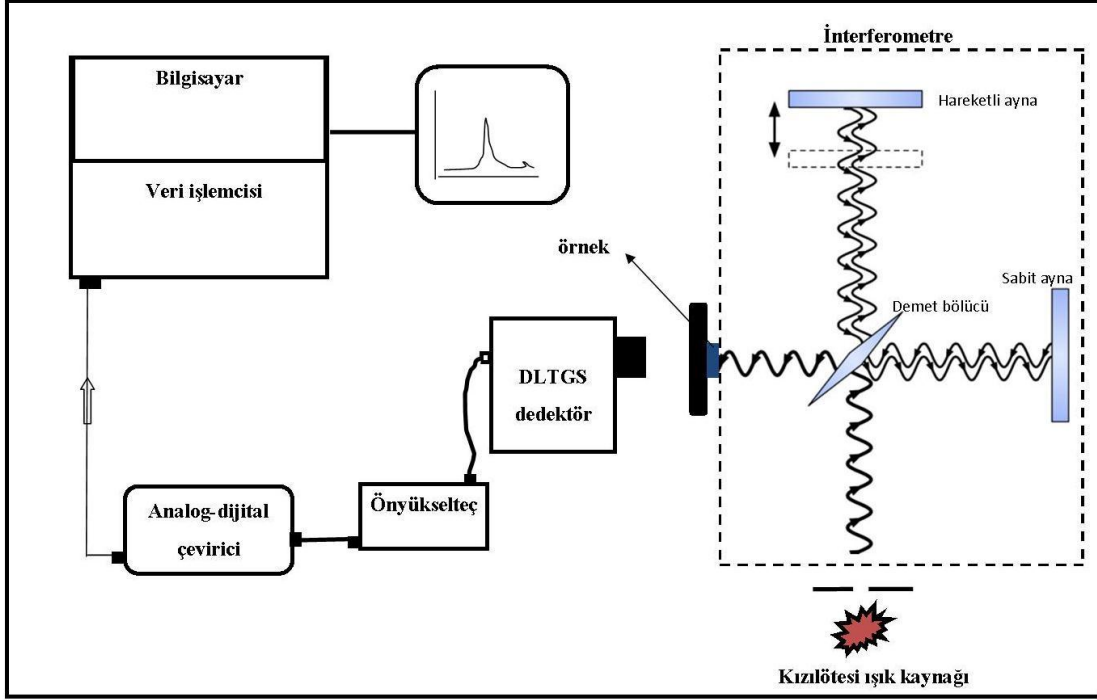
Bağ tipi ve titreşim modları	Dalgasayısı (merkez) (cm^{-1})
Si-O-Si Gerilme Modu	980 (1030 arka bağ etkisi ile)
Si-H Gerilme Modu	2090
Si-H Bükülme Modu	850

3.6.1. FTIR Ölçümü

Fourier dönüşüm kızılaltı spektroskopisi, üretilen malzemelerin yapısal analizinde kullanılan çok yaygın bir tekniktir. Tez çalışmalarında üretilen örneklerdeki oksijen ve hidrojen konsantrasyonlarının belirlenmesi amacıyla FTIR spektroskopisi kullanılmıştır. Laboratuvarımızda kurulu bulunan , Bruker-Optics Vertex 70 FTIR spektrometresinin şematik gösterimi Şekil 3.10'da verilmiştir.

FTIR deneyinde tek kristal silisyum üzerine büyütülmüş örnek kullanılmaktadır. Spektrumu alınacak örnek ilk olarak örnek haznesine yerleştirilir. Örneğin ölçüleceği

dalgaboyu aralığı örnekte aranan soğurma veya geçirgenlik spektrumundaki dalgasayısına göre belirlenir. Örneğin soğurma spektrumunda beklenen soğurma bandı neredeyse o bölge için spektrum alınabileceği gibi cihaz sınırlarında tam bir spektrum alınarak soğurma bantları saptanabilir. Daha sonra ölçülecek olan spektrumun kaç cm^{-1} dalga sayısı duyarlılıkla ve kaç kez ölçüleceği değerleri bilgisayar yardımı ile kontrol edilebilir.



Şekil 3.10 FTIR şematik gösterimi

Yapılan deneylerde farklı örnekler için farklı hassasiyette spektrumlar alınmıştır. Bunlar 2, 4, 6 cm^{-1} hassasiyet değerleri ile alınmış soğurma ve geçirgenlik spektrumlarıdır.

4. DENEY VERİLERİ VE TARTIŞMA

Bu bölümde üretilen örneklerin elektriksel ve optik karakterizasyon deneylerinden elde edilen sonuçlar ve sonuçların değerlendirilmesi verilecektir. Bu karakterizasyonlar için dördüncü bölümde verilen deneysel düzenekler aracılığı ile alınan veriler deneysel tekniklerin kuramsal bilgileri ve dördüncü bölümde anlatılan ölçüm düzenekleri ile alınan veriler ve bu verilerden yola çıkarak üçüncü bölümde verilen deneylerin kuramsal bilgi hesaplamalarından yararlanılarak örneklerin elektriksel ve optik özellikleri tartışılacaktır.

İnce film örnekler için alttaş olarak Corning 7059 cam ve p-tipi silisyum dilim (Bor katkılı, Cz (110), 1-30 Ω .cm) kullanılmıştır. Örnek üretimi sırasında farklı örnekler farklı parametreler altında üretilmiştir. Değişken parametrelere göre örnek kümelerinin sınıflandırılması ve örneklerden gelen Raman saçılması verileri, karanlık akım verileri, optik geçirgenlik verileri, sabit fotoakım yöntemi (CPM) verileri ve IR soğurma verileri beşinci bölüm içinde verilecektir.

4.1. Örneklerin Hazırlanması

Örneklerin yapısal özellikleri, ince film büyütme sırasında kullanılan kazan basıncı, alttaş sıcaklığı, RF gücü ve akış hızları ile doğrudan bağlantılıdır. Amorf silisyum altoksit ve nanokristal silisyum altoksit üretiminde farklı d_H ve R_{CO_2} değerleri kullanılmıştır. Bunun yanı sıra alttaş sıcaklığı, kazan basıncı ve RF gücü değiştirilerek örnek üretmek yerine, T. Eren'in (2013) tez çalışmaları sırasında ürettiği nc-Si:H üretim parametreleri temel alınmıştır [73]. Nanokristal silisyum altoksit (nc-SiO_x) örneklerin büyütülmesi için silan (SiH₄), karbondioksit (CO₂) ve seyreltme gazı olarak da hidrojen (H₂) gazı kullanılmıştır. Bu gaz karışımında hidrojen seyreltme oranı ve karbondioksit akış hızı oranları şu şekilde belirlenmiştir,

$$d_H = \frac{f[H_2]}{f[H_2] + f[SiH_4]} \quad (4.1)$$

$$R_{CO_2} = \frac{f[CO_2]}{f[CO_2] + f[SiH_4]} \quad (4.2)$$

Burada d_H , hidrojen seyreltme miktarını, R_{CO_2} ise karbondioksit akış oranını göstermektedir. Örnekler hazırlanırken farklı üç küme şeklinde seyreltme ve akışlar ayarlanmıştır. Silan gazı (SiH₄) akış hızı, $f[SiH_4]$, 1'den 10 sccm'ye kadar, karbondioksit (CO₂) akış hızı, $f[CO_2]$, 1'den 20 sccm'ye kadar ve hidrojen gazı (H₂) akış hızı, $f[H_2]$, 100

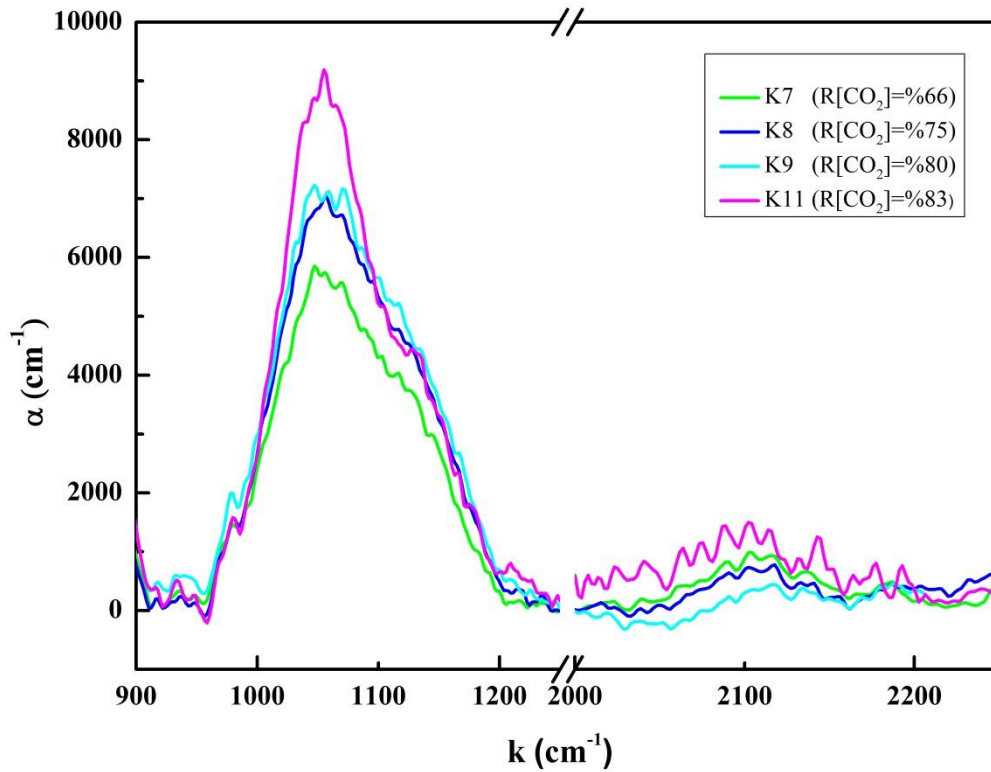
ve 101 sccm olarak değiştirilmektedir. Bunun yanında, tüm örneklerin üretimi için sabit basınç ve sabit güç RF yoğunluğu kullanılmıştır. Bu değerler Ek 1’de tablolanmıştır. Eşitlik 4.1 ve Eşitlik 4.2 yardımıyla hesaplanan hidrojen seyreltmesi oranı ve karbondioksit bağlı akış oranları Ek 1’de gösterilmiştir.

4.2. Örneklerin Yapısal Özelliklerinin Belirlenmesi

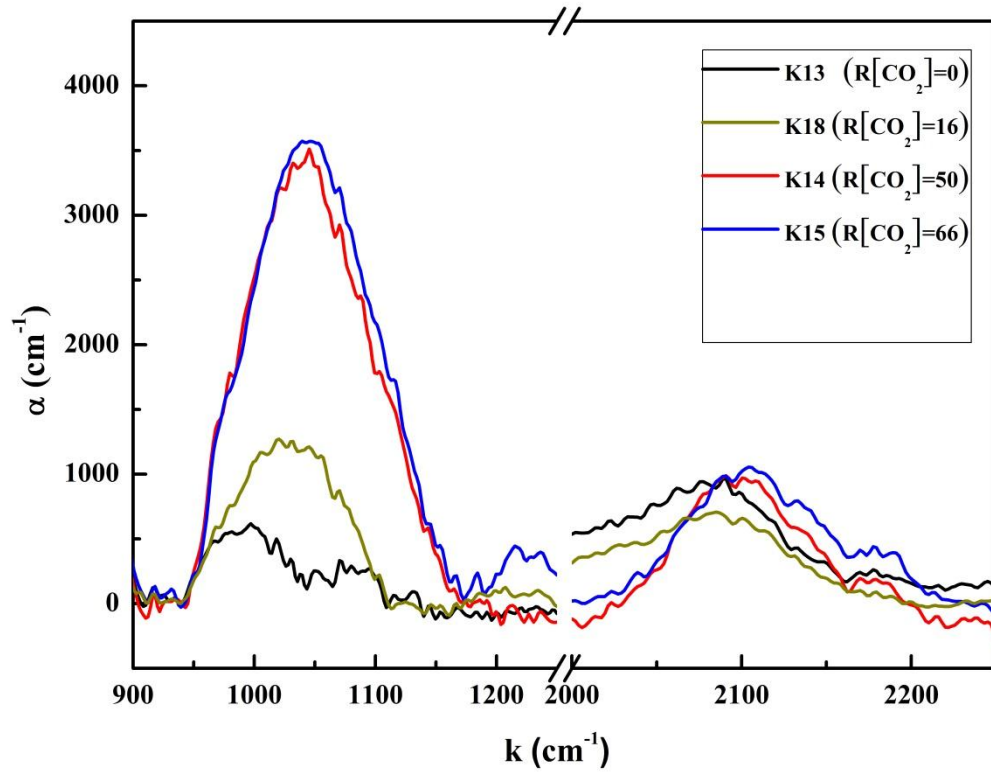
Tez çalışması sırasında büyütülen ince film örneklerin yapısal özelliklerini belirlemek amacı ile Fourier dönüşüm kızılaltı spektroskopisi tekniği, bu teknikler tez çalışmasında büyütülen örneklerin içerdiği oksijen ve hidrojen konsantrasyonlarının saptanması mümkündür. Örneklerdeki kristalizasyon değerlerinin saptanması için Raman saçılması tekniği kullanılmıştır.

4.2.1. Fourier Dönüşüm Kızılaltı Spektroskopisi İle Malzeme Karakterizasyonu

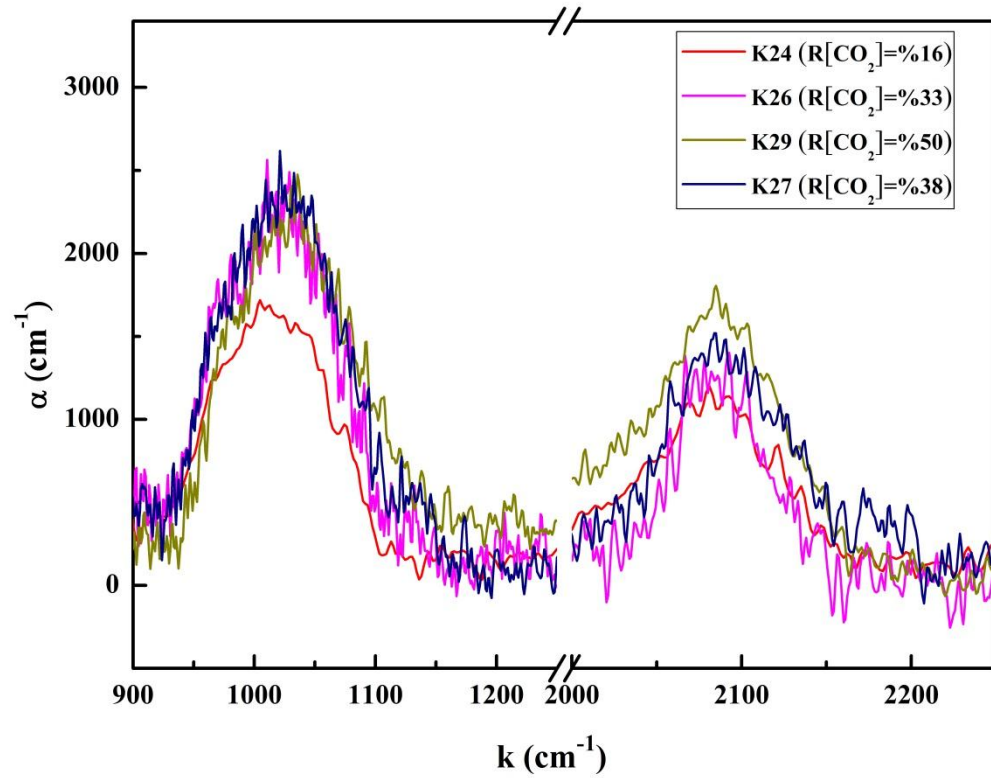
Şekiller 4.1, 4.2 ve 4.3’te üç örnek kümesine ait IR soğurma spektrumları 900 – 2250 cm^{-1} dalgasayısı aralığında çizilmiştir.



Şekil 4.1 Tez çalışması süresince büyütülen Küme 1 örneklerinin FTIR spektrumu



Şekil 4.2 Tez çalışması süresince büyütülen Küme 2 örneklerinin FTIR spektrumu

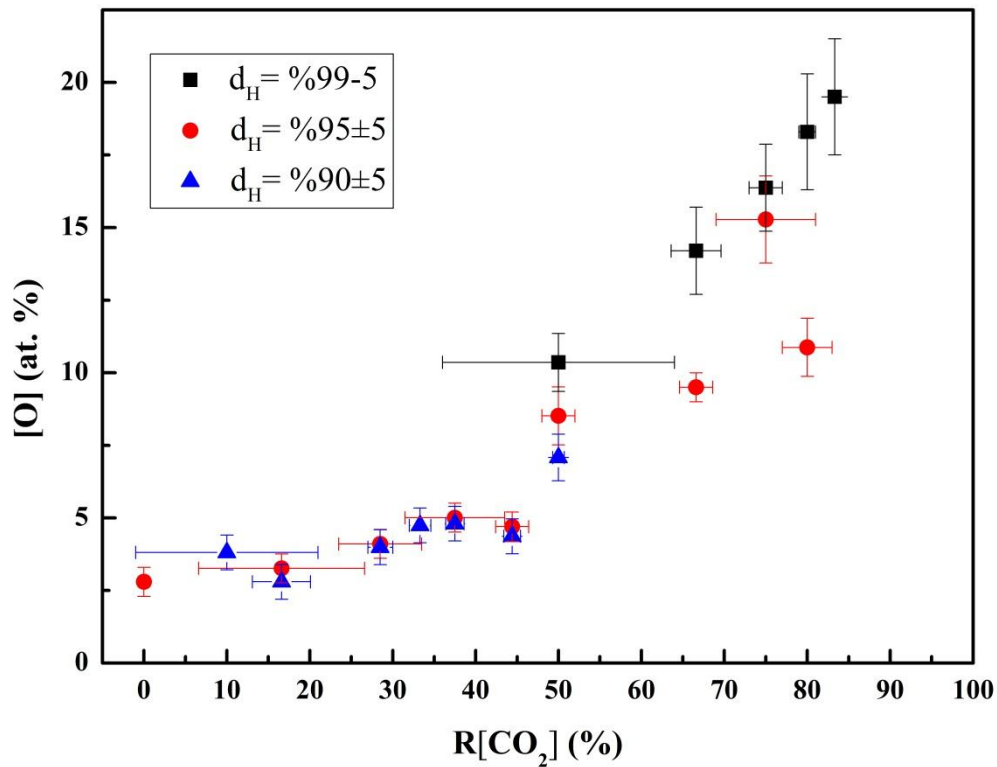


Şekil 4.3 Tez çalışması süresince büyütülen Küme 3 örneklerinin FTIR spektrumu

Ek 2’de üretilen örneklerin üretimi sırasında verilen karbondioksit ve hidrojen gazı akış hızları ve hesaplanan karbondioksit akış hızı oranı ile hidrojen seyreltme oranı tablolanmıştır.

Oksijen ve hidrojen konsantrasyonları bulunurken oksijen için IR soğurma spektrumunun 980 cm^{-1} bölgesinin ($940 - 1040\text{ cm}^{-1}$), hidrojen konsantrasyonu için ise 2090 cm^{-1} bölgesinin ($2050-2140\text{ cm}^{-1}$) integralleri alınmıştır.

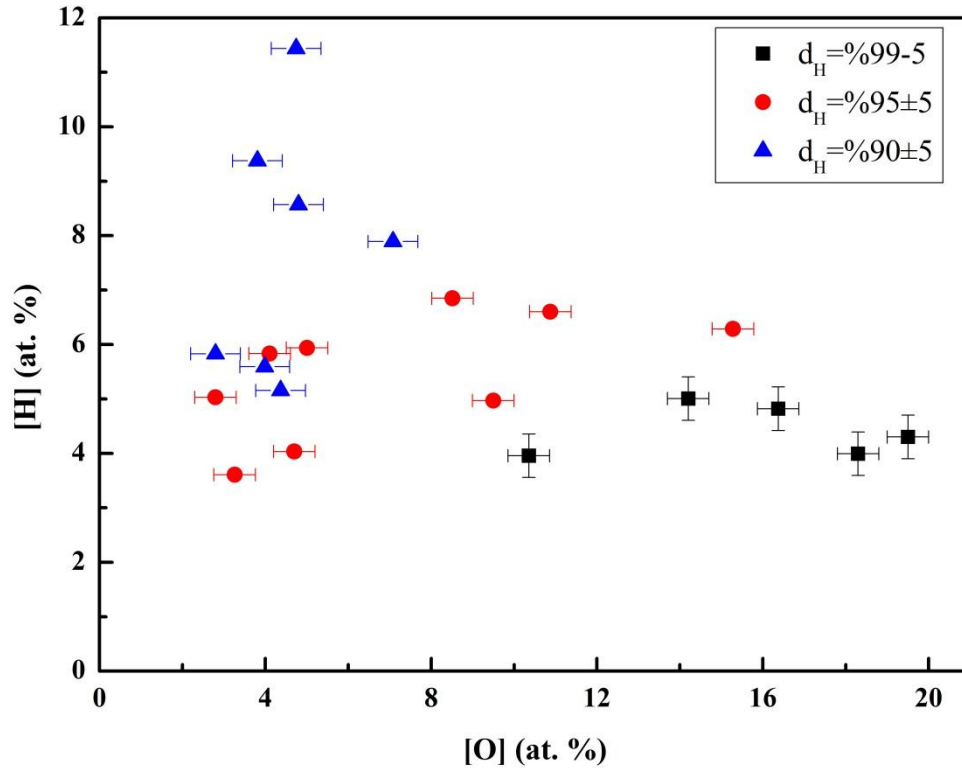
Ek 2’den de görüldüğü üzere genel olarak akış miktarları ve yapıda oluşan oksijen bağlarının konsantrasyonu arasında bir uyum olsa da karbondioksit akış oranı sıfır olan, yani akış verilmeyen, örneklerde bile oksijen içeriğine rastlamak mümkündür. Bunun temel sebebi her ne kadar yüksek vakum seviyelerine çıkılsa da ortamda oksijen atomlarının veya oksijenli bileşiklerin olmasıdır. Öte yandan alttaban olarak kullanılan kristal silisyum dilimlerin yüzeyine kaplanmış SiO_2 katmanı da sonuçları etkilemiş olabilir.



Şekil 4.4 Örnek üretimi sırasında akıtılan bağlı karbondioksit gazının oranı ile değişen yapıya yerleşen oksijen atomu miktarı.

Şekil 4.4’ten de görüldüğü gibi CO_2 bağlı akış oranı ile yapıya giren oksijen konsantrasyonu arasında düzgün bir ilişki vardır. Hidrojenlendirilmiş amorf silisyumda % 10 civarında hidrojen atomu olduğu bilinmektedir. Hidrojenlendirilmiş amorf silisyum altoksit yapısının daha az hidrojen içerdiğini görmek mümkündür. Buradan yapıya giren

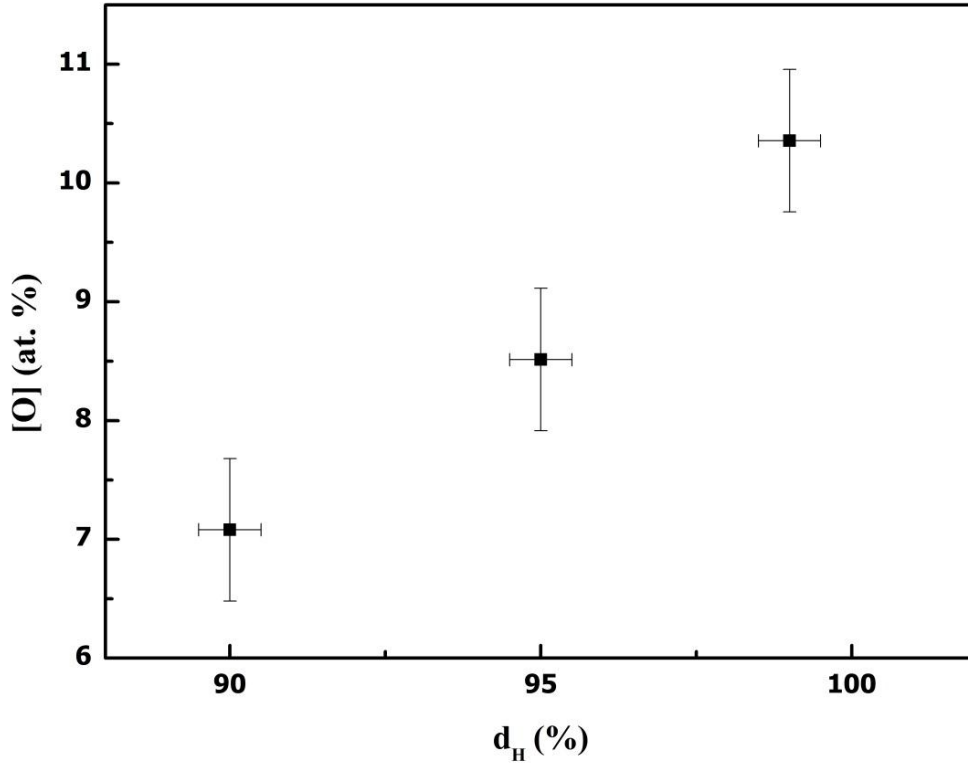
oksijen miktarlarının, hidrojen konsantrasyonunun azalmasına neden olduğu sonucu çıkartılabilir. Bu sonuçları daha net görebilmek üzere, örneklerdeki oksijen konsantrasyonu ile hidrojen konsantrasyonu karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırma Şekil 4.5'te verilmiştir.



Şekil 4.5 Örnek kümelerindeki oksijenlenme miktarı ile hidrojen konsantrasyonunun değişimi

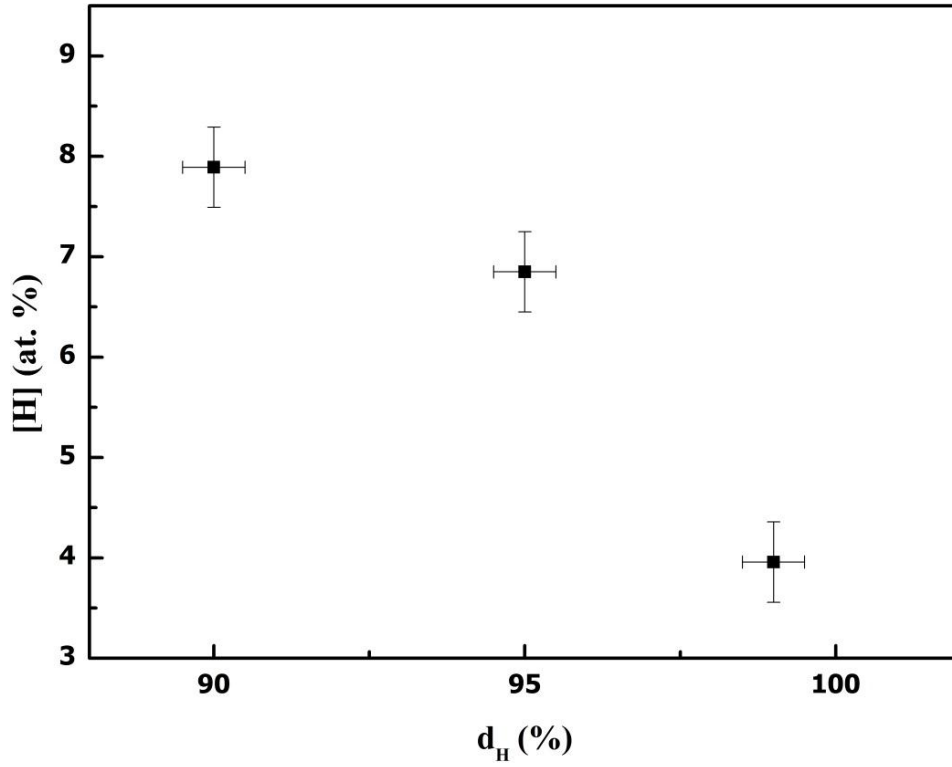
Şekil 4.5'ten görüldüğü üzere oksijen miktarındaki artış ile hidrojen konsantrasyonları genel olarak bir azalış içerisinde. Bu azalışa bakıldığında verileri sadece oksijen konsantrasyonuna bağlayarak incelemek doğru değildir. Bunun yanında örnek büyütme sırasında yapılan hidrojen seyreltme değerleri dikkate alındığında, H seyreltmesinin yüksek olduğu ($d_H = \% 99$) durumda yapıya giren oksijenin arttığı ancak, [H] yaklaşık at.% 4 civarında sabit kaldığı görülmektedir. Öte yandan $d_H = \% 90$ olan örneklerde $[O] \approx$ at.% 4 aralığında kaldığı ancak [H]'nin at.% 10'lara kadar arttığı gözlenmektedir. Bu sonuçlardan yola çıkarak yapıya giren oksijen miktarının, hidrojen konsantrasyonunu etkilediği net bir şekilde görülmektedir. Üretilen örneklerin için değişken diğer bir parametre olan hidrojen seyreltmesi ile oksijen ve hidrojen konsantrasyonunun değişimi en az yapıya yerleşen oksijenlerin hidrojen konsantrasyonunu etkilemesi kadar önemlidir. Hidrojen seyreltmesi ile oksijen konsantrasyonunun değişimi Şekil 4.5'ten net bir şekilde görülmemektedir. Bu

yüzden hidrojen seyreltmesi ile oksijen konsantrasyonunun ayrı bir şekilde incelenmesi daha uygundur.



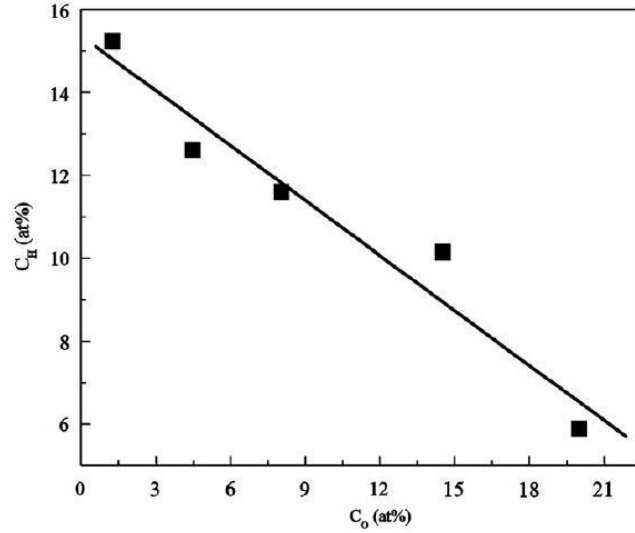
Şekil 4.6 Hidrojen seyreltmesinin değişimi ile yapıya giren oksijenin değişimi (her örnek kümesi için aynı oksijen bağlı akış oranlarında büyütülmüş basınç sıcaklık ve RF gücü gibi tüm diğer parametrelerin sabit kaldığı örnekler için çizilmiştir.)

Şekil 4.6’da hidrojen seyreltmesinin Şekil 4.5’ten elde edilemeyen bir bilgi içerdiği net bir şekilde görülmektedir. Şekil 4.6’dan çıkarılabilecek en net sonuç hidrojen seyreltmesinin oksijen konsantrasyonunu artırmasıdır. Şekil 4.6 incelenirken dikkat edilmesi gereken diğer bir sonuç bu grafikten verilmeyen hidrojen konsantrasyonudur. Hidrojen seyreltmesi ile hidrojen konsantrasyonu değişimi incelenirse şekil 4.5’ten çıkarılan sonucun doğruluğu test edilebilir. Şekil 4.7’de verilen grafiğe bakıldığında hidrojen seyreltmesinin değişimi ile yapıya giren hidrojenin azaldığı görülmektedir. Şekil 4.6 ve 4.7’nin birleşimi ile şekil 4.5’te verilen sonucun doğruluğu kanıtlanmış olur. Şekiller 4.6 ve 4.7 sadece örnek kümelerinden seçilmiş birer örnek için çizilmiş olsa dahi genel olarak tüm örneklerin aynı davranışta olduğunu söylemek şekiller 4.5, 4.6 ve 4.7’nin birbirini destekleyici nitelikte olmasından dolayı mümkündür.

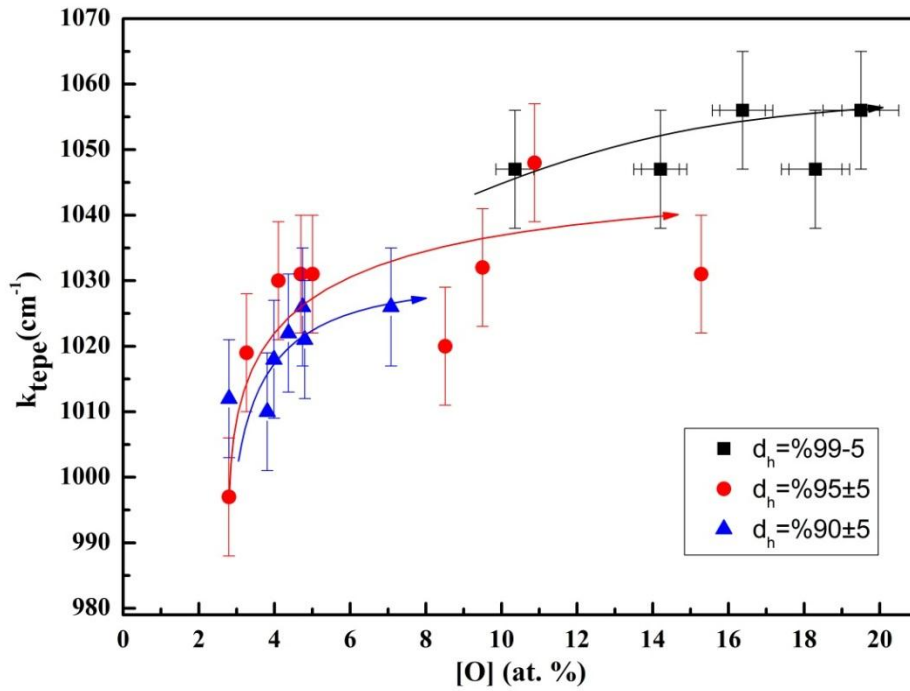


Şekil 4.7 Hidrojen seyreltmesinin değişimi ile yapıya giren hidrojenin değişimi (her örnek kümesi için aynı oksijen bağıl akış oranlarında büyütülmüş basınç sıcaklık ve RF gücü gibi tüm diğer parametrelerin sabit kaldığı örnekler için çizilmiştir.)

Örneklerin FTIR verilerinden çıkartılabilecek diğer bir sonuç (Bkz. Şekiller 4.1, 4.2 ve 4.3), yapıya giren oksijen atomlarının soğurma spektrumu üzerindeki etkisidir. Yapıda [O] artışı ile, maksimum soğurmanın görüldüğü dalgasayısındaki kayma ve soğurma bandındaki genişlemedir. Ayrıca bulunan sonuçları destekleyen çalışmalardan biri de Samanta vd. (2009) çalışmasıdır [77].



Şekil 4.8 Samanta vd.'nin (2009) ürettikleri örneklerde oksijen konsantrasyonları ile hidrojen konsantrasyonunun değişimi [77].



Şekil 4.9 Örnek kümelerindeki oksijen konsantrasyonu ile FTIR soğurma spektrumu tepe noktalarının konumlarındaki değişim.

Bunun yanı sıra Şekil 4.9'da yapıya giren oksijenin artması ile dalga sayısının daha büyük değerlere kaydığı görülmektedir. Bu sonuç Das vd. (2000) yaptığı çalışma ile desteklenmektedir [16]. Bu da soğurma enerjisinin yükseldiği anlamı taşımaktadır. Yapıya giren oksijen miktarının artışı örneklerin soğurma spektrumunu dolayısıyla soğurulan fotonun enerjisindeki değişimi direk olarak göstermektedir. Öte yandan değişken parametreler arasında yer alan hidrojen seyreltmesi ile soğurma bantlarının tepe

noktalarının değişimi de araştırılması gereken bir konudur. Şekil 4.9’de açıkça görülen bir diğer değişim de budur. Hidrojen seyreltmesi arttıkça tüm örnek kümelerindeki artışın yanında örnek kümeleri tek tek incelendiğinde de seyreltmenin artmasıyla tepe noktalarının kaymasındaki artışın da daha fazla olduğu görülmektedir. Seyreltmenin oksijen konsantrasyonunu artırdığı bilgisi göz önüne alınarak bu sonuç beklenen bir sonuç olarak karşımıza çıkar [16].

Tez çalışması süresince büyütülen ince film örneklerin üretiminde CO₂ kullanıldığından dolayı FTIR incelemesi sırasında örneklerin içerdiği silisyum karbon bağları (Si-C), silisyum OH bağları (Si-OH) ve bu bağlar yanında karbon-hidrojen (C-H), oksijen-hidrojen (O-H) gibi bağların da titreşim modları incelenmiştir. FTIR spektrumlarında amorf silisyum-karbon alaşımlarına ($\approx 800 \text{ cm}^{-1}$), silisyum-hidroksil ($\approx 810-950 \text{ cm}^{-1}$) ve karbon-hidrojen bağına ($\approx 1540 \text{ cm}^{-1}$) ait soğurma tepeleri gözlenmiştir (bu değerler literatürdeki değerler ile uyum içindedir [79].) FTIR spektrumunda gözlenen bu tepe değerleri integre edilebilecek değerlerden küçük alanlara sahip olduğundan örneklerdeki karbon atomlarının varlığı ihmal edilebilecek ölçüde olduğu öngörülmüştür.

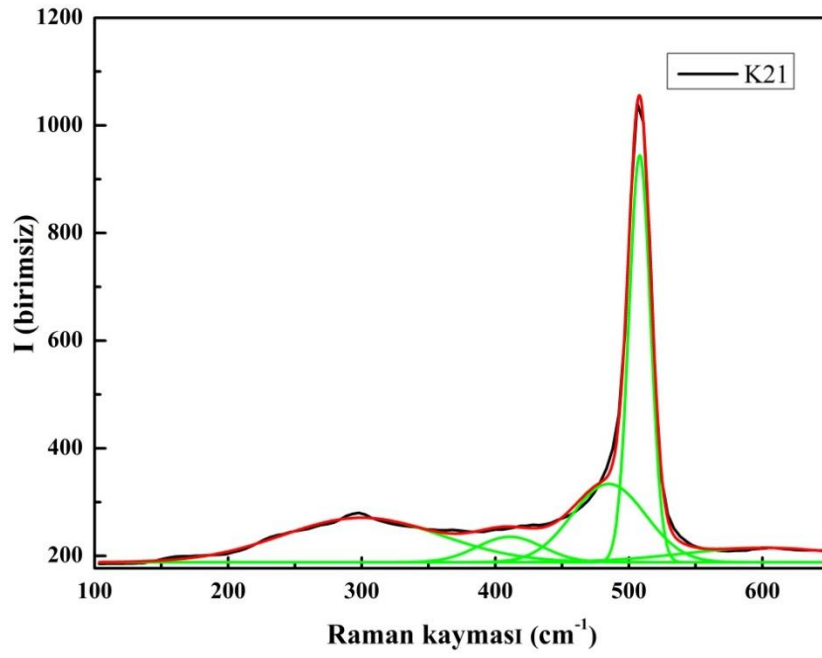
4.2.2. Raman Saçılması ile Kristalleşmenin Belirlenmesi

Üretilen örneklerdeki kristalleşme oranını belirlemek amacıyla Raman saçılması deneyleri Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Merkezi’nde bulunan konfokal Raman mikroskobu sisteminde yapılmıştır. Spektrumlar $250-550 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında alınmıştır.

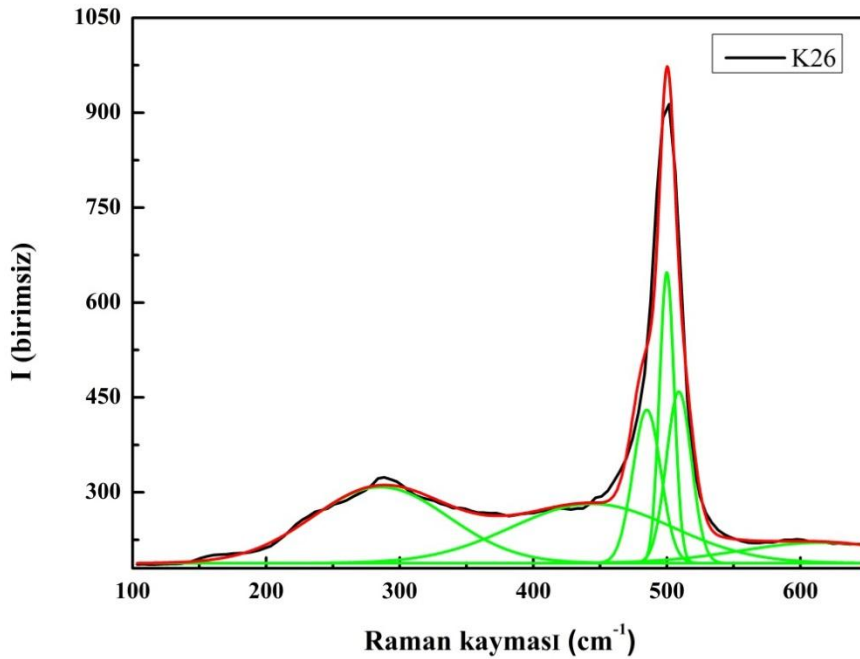
Raman saçılması ile elde edilen verilerden kristalleşme oranlarının bulunması mümkündür. Bunun için bu bantların altında kalan alanlar hesaplanarak kristalleşme oranı hesaplanabilir:

$$X_c = \frac{I_c + I_m}{I_c + I_m + I_a} \quad (4.3)$$

Burada, X_c kristalizasyon oranı, I_c ve I_m farklı büyüklükteki kristal fazların altında kalan alanları göstermektedir. I_a ise amorf faza ait eğrinin altında kalan alanı göstermektedir. Mikrokristal silisyum fazdaki enine optik fononlardan gerçekleşen Raman saçılması $k_c=520 \text{ cm}^{-1}$ dalgasayısında keskin bir Raman kayması tepesi verir. Kristal boyutu küçüldükçe Raman kayması $k_c=500 \text{ cm}^{-1}$ ’e kadar azalır [68]. Amorf silisyum fazdaki enine optik fononlardan gerçekleşen saçılma ise $k_a=480 \text{ cm}^{-1}$ dalgasayısında ve daha yaygın bir sinyaldir [70,74, 75]. Gauss fonksiyon atama yöntemi ile elde ettiğimiz tepe noktaları ve altında kalan alan hesaplamaları Ek 3’te verilmiştir.



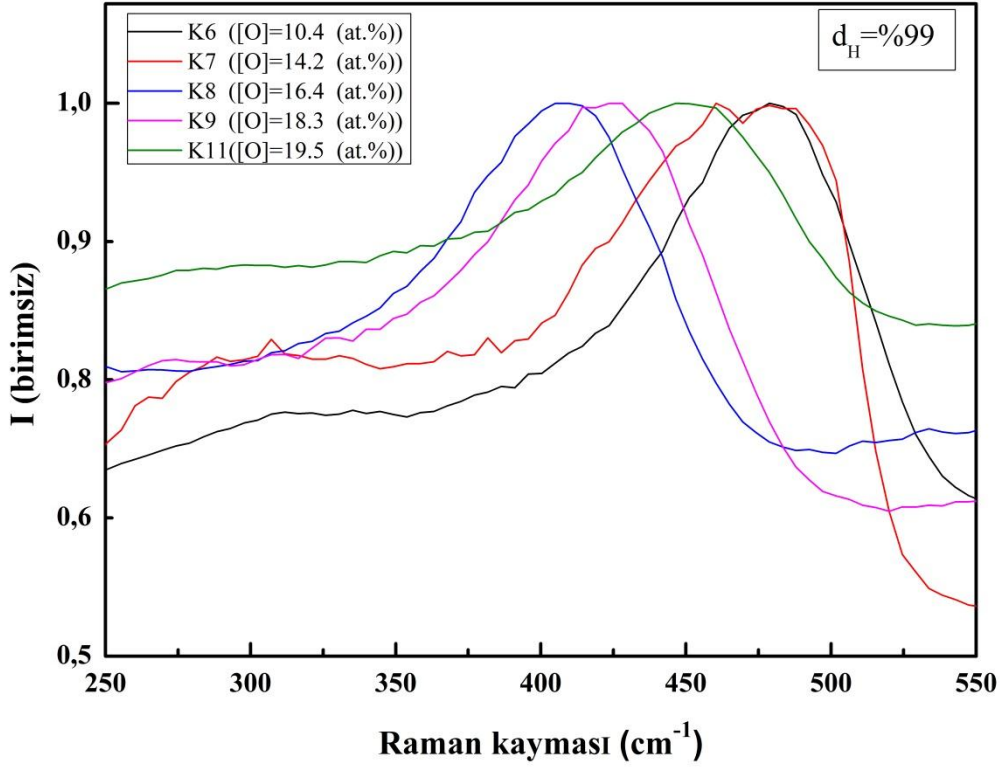
Şekil 4.10 Tez çalışması sırasında büyütülen K21 isimli örneğin Raman saçılma spektrumu ve gauss fonksiyonu atama yönteminde kullanılan çoklu gauss eğrileri (yeşil çizgiler, fonksiyon atamalarına, kırmızı çizgiler bu atamaların süper pozisyonuna aittir ve siyah çizgiler Raman saçılması deneyinden gelen veridir.).



Şekil 4.11 Tez çalışması sırasında büyütülen K26 isimli örneğin Raman saçılma spektrumu ve gauss fonksiyonu atama yönteminde kullanılan çoklu gauss eğrileri (yeşil çizgiler, fonksiyon atamalarına, kırmızı çizgiler bu atamaların süper pozisyonuna aittir ve siyah çizgiler Raman saçılması deneyinden gelen veridir.).

Şekil 4.10 ve 4.11 Ek 3'te verilen bilgilerin alındığı spektrumlar ve atanan gauss eğrileri gösterilmektedir.

Raman saçılması sonuçları incelenen örneklerin farklı hidrojen seyreltme oranları ve karbondioksit akış gazı akış hızlarına göre kendi içlerindeki değişimi anlamak üzere her grup için ayrı Raman saçılma spektrumları çizilmiş ve sonuçlar bu grafikler üzerinden yorumlanmıştır.

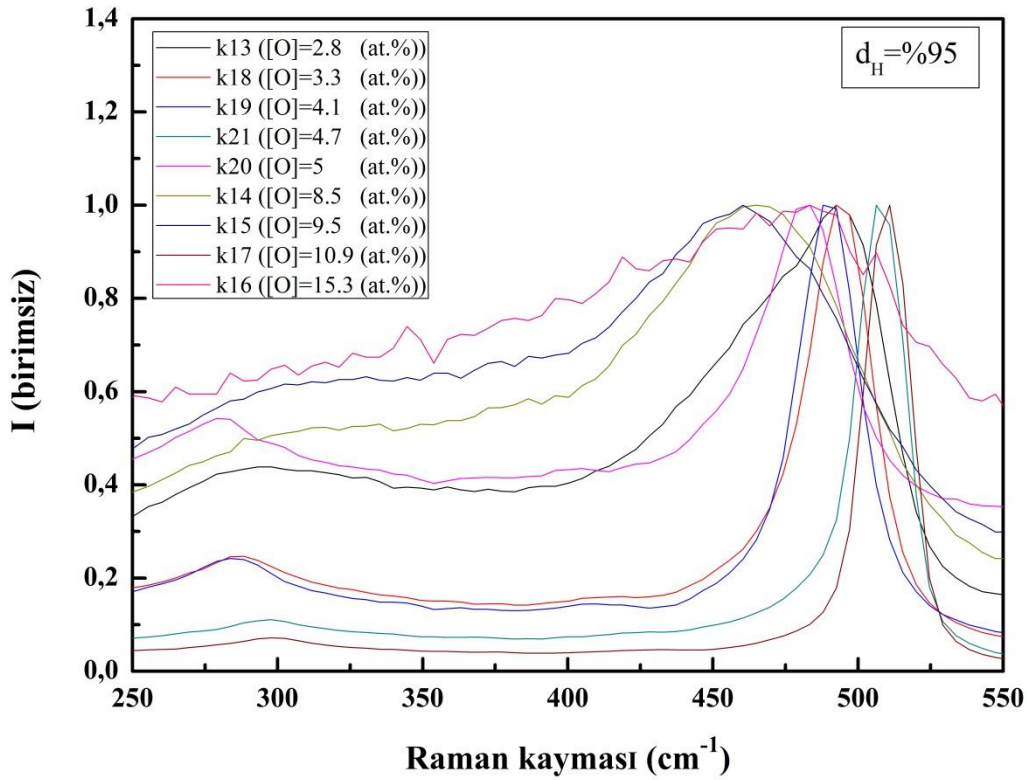


Şekil 4.12 %99 hidrojen seyreltmesi altında büyütülen ince filmlerin Raman saçılması (sinyal şiddetleri normalize edilmiştir).

İlk küme olarak büyütülen % 99 hidrojen seyreltmesine sahip ve grup içinde farklı oksijen gazı akışları ile büyütülen ince filmlerin Raman saçılması sinyallerinin bant genişlikleri ve tepe noktaları farklılık göstermektedir. Raman saçılması sonuçlarından yararlanılarak hesaplanan kristalizasyon oranı haricinde yapı içinde oluşan kristallerin boyut tayinini Raman sinyallerinin tepe konumlarına bakarak yapmak mümkündür. Daha önceki bölümlerde de açıklandığı gibi kristalleşme oluşan örnekler amorf fazın yanında bir de kristal faza ilişkin sinyal içerirler. Fazların baskınlığına karar veren bilgi ise Raman sinyallerinin şiddetinden elde edilir. Kristalleşmenin çok az olduğu bölgelerdeki Raman sinyalleri tam bir tepe oluşturmak yerine geniş bant aralığı gösteren amorf faza bir ek omuz olarak gözlenmektedir. Kristalleşme miktarına bağlı olarak bu omuz, amorf fazın sinyalini genişletebilir ya da daha büyük dalga sayılarına (520 cm^{-1}) doğru kaymasını sağlar. Oluşan kristallerin boyutuna bağlı olarak da kristalleşmeye bağlı Raman sinyali konumu değişir

[68]. Veprek'in (1982) ileri sürdüğü gibi, mikrokristal yapıda kristal boyutları küçüldükçe Raman saçılma spektrumundan gelen kristal fazın sinyalinin tepe noktası daha küçük dalga sayısı değerlerine doğru (520 'den $\sim 485 \text{ cm}^{-1}$ 'e kadar) kayabilir [75].

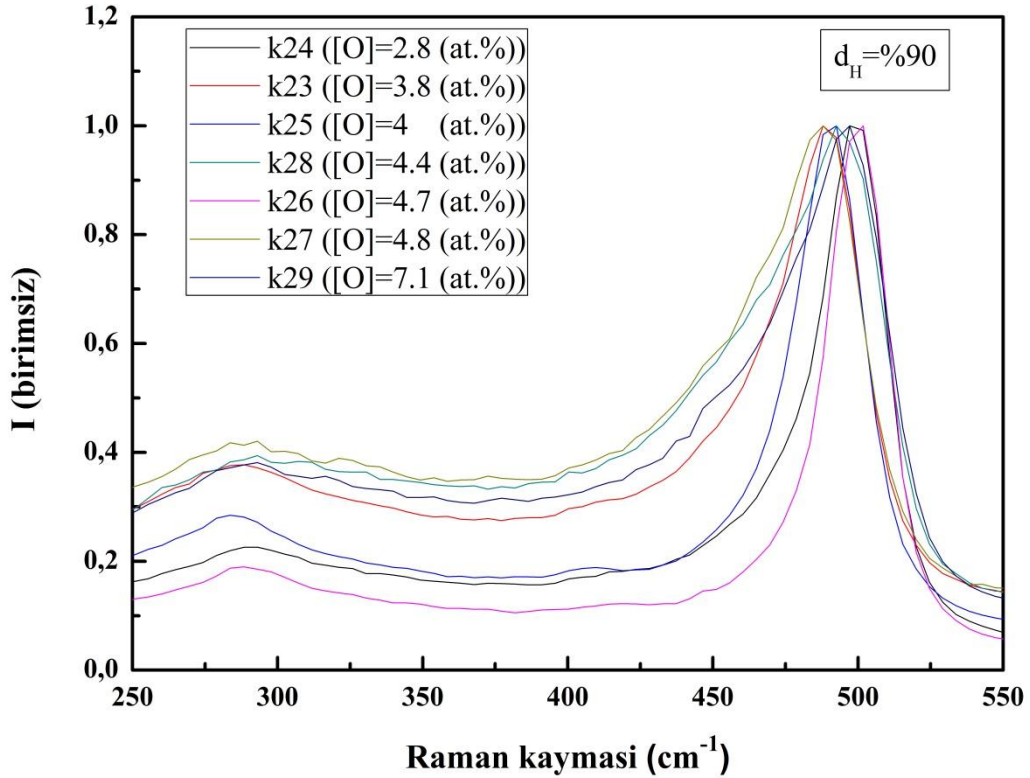
Şekil 4.12'de spektrumlar arasında net bir kayma olduğu görülmektedir. Küme 1'in kristalizasyon bilgilerine bakıldığında, fonksiyon ataması ile kristalleşme olduğu belirlenmiştir. Oksijen konsantrasyonu en az olan örneklerde spektrumun 500 cm^{-1} 'e yaklaşması oksijen konsantrasyonunun kristalleşme üzerinde etkisi olduğunun bir ipucu olması yanında 480 cm^{-1} 'den daha yüksek değerlerde tepe noktası olan bu sinyallerde kristalleşme başlangıcı olduğu savunulabilir.



Şekil 4.13 %95 hidrojen seyreltmesi altında büyütülen ince filmlerin Raman saçılması (sinyal şiddetleri normalize edilmiştir).

% 95'lik hidrojen seyreltmesi altında, farklı oksijen konsantrasyonlarında büyütülmüş örneklerde Raman sonuçlarından bu örneklerde net bir kristalleşme olduğu görülmektedir. Oksijen gazı akış miktarının belirli değerlerinde büyütülen örneklerin Raman sinyallerinde 500 cm^{-1} 'den daha yüksek konumlarda tepe noktaları ve bu sinyallerin şiddet ve genişlik bakımından amorf faza baskın olduğu görülmektedir. Bu sonuçlardan yola çıkarak küme 1'de izlerini gördüğümüz kristalleşmenin var olduğu sonucuna ulaşabiliriz. Diğer yandan oksijen konsantrasyonunun kristalleşmeyi etkilediği sonucunu da bu spektrumlardan

çıkarmak doğru olacaktır. Örneklerin büyütülmesi sırasında deney koşullarında değiştirilen iki nicelik olduğundan elde edilen sonuçlara dayanılarak tez çalışması sırasında büyütülen örneklerin kristalizasyonun oksijen konsantrasyonu ve hidrojen seyreltmesi ile ilişkilendirilmesi yapılmaktadır. Küme 2'nin küme 1'de büyütülen örneklerden en göze batan farkı örneklerin içerdiği oksijen konsantrasyonlarıdır. Örnek üretimi sırasında kullanılan oksijen gazı miktarlarını ayarlayarak yapıdaki oksijen konsantrasyonun değiştirilebileceği FTIR sonuçlarına bakılarak önceki bölümde tartışılmıştı. Küme 2'de oksijen konsantrasyonun düşük olduğu örneklerde spektrumdaki yüksek dalga sayısına kayma miktarı net bir şekilde görülebilmektedir. Buradan oksijen miktarının fazlalığı yapıyı amorf faza yaklaştırdığı yorumu yapılabilir. Fakat kristalizasyon için tek parametrenin oksijen konsantrasyonu olmadığı bilinmektedir.

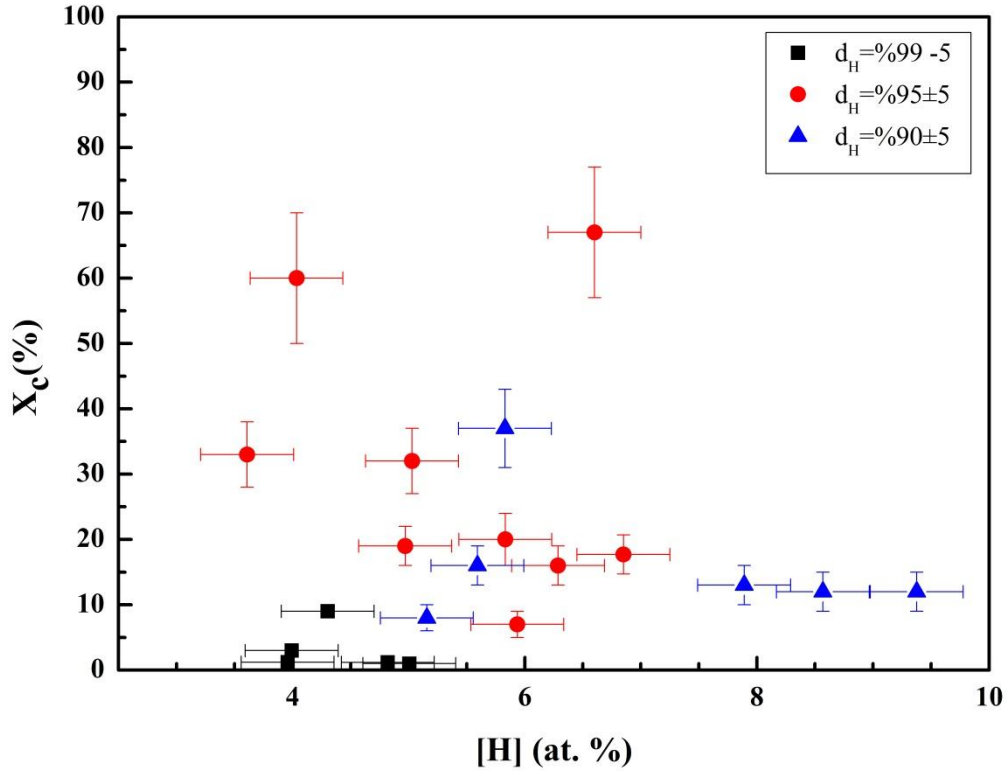


Şekil 4.14 %90 hidrojen seyreltmesi altında büyütülen ince filmlerin Raman saçılması (sinyal şiddetleri normalize edilmiştir).

Küme 3'ün Raman saçılması spektrumları genel olarak aynı bölgede oluşan tepe noktalarını göstermektedir. Burada da Küme 2'de yapılan yaklaşımı yapmak yanlış olmaz. Oksijen konsantrasyonlarını birbirinde çok farklı olmaması sebebiyle spektrumlar birbirine yakındır. Bunun yanında oksijen konsantrasyonundaki küçülme burada da kendini sinyalin tepe noktasının konumu ile belli etmiştir. Oksijen konsantrasyonunun yanında hidrojen

konsantrasyonu da büyütülen örneklerdeki kristalizasyon için çok önemlidir. Bunu Küme 3 ve Küme 2'deki oksijen konsantrasyonları aynı olan fakat sinyal tepe noktalarının konumları farklı olan örneklerden çıkarmak mümkündür. Bunu örneklerdeki tek farklı nicelik olan hidrojen seyreltmesi ile ilişkilendirmek doğru olacaktır.

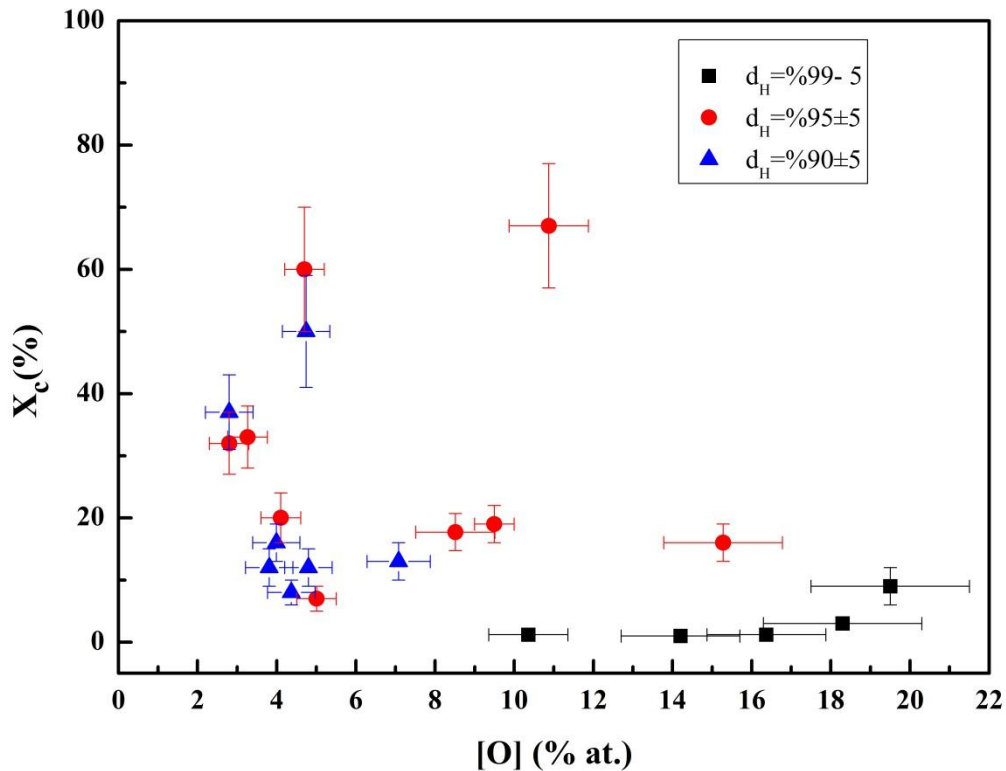
Elde edilen Raman saçılması sonuçlarından Eşitlik 4.3 yardımıyla üretilen ince film örneklerin kristalizasyon oranları hesaplanmış ve bu kristalizasyon oranlarının FTIR yardımıyla elde edilen oksijen ve hidrojen konsantrasyonları ile ilişkisi belirlenmeye çalışılmıştır. Örnek büyütülürken kullanılan farklı hidrojen seyreltmeleri ve oksijen akış oranları sonucunda örneklerdeki kristalizasyon miktarları değişmektedir. Bunun temel sebebi kristalizasyonun oluşabileceği optimum koşulların, kullanılan gazın cinsi ve akış miktarı ile doğrudan orantılı olmasıdır.



Şekil 4.15 Örnek kümelerindeki hidrojen konsantrasyonları ile kristalizasyon oranının değişimi

Kesim 4.2.1'de de irdelendiği üzere hidrojen seyreltmesi farklı olan üç örnek grubu içinde, hidrojen konsantrasyonu en fazla olan grup hidrojen seyreltmesinin en az olduğu örnek grubundadır. Hidrojenlendirilmiş mikrokristal silisyum oluşturmak için yüksek hidrojen seyreltmesine ihtiyaç duyulduğu bilinmektedir [21]. Oksijen ve hidrojen konsantrasyonlarının kristalleşme üzerindeki etkisini Raman küme spektrumları incelenirken tartışılmıştı. Bunun yanında Şekil 4.15'ten hidrojen seyreltme oranının

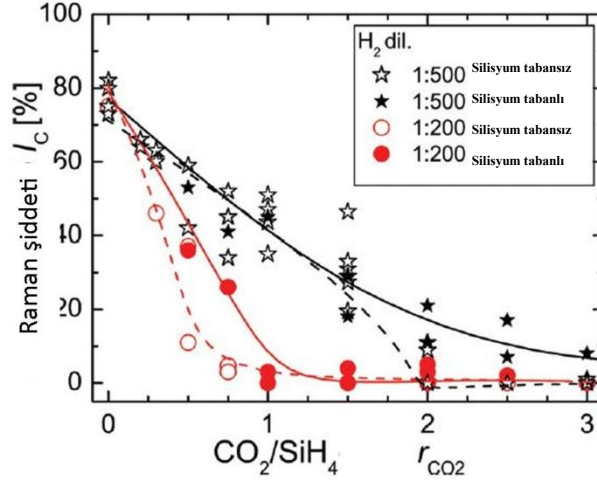
kristalleşme oranını çok değiştirmiyor gibi görünse de bunun temel sebebi yapıya oksijen atomlarının girmesi ve bunun sonucunda [O]'nın [H]'yi etkilemesidir. Şekil 4.15'ten görüldüğü üzere hidrojen konsantrasyonunun artışı kristalizasyonu az da olsa azaltıcı yöndedir. Fakat sadece hidrojen ve kristalizasyon grafiğine bakarak hidrojen içeriğinin, kristalizasyon oranını azalttığı sonucuna varmak doğru bir yaklaşım değildir. Sonuçları daha net inceleyebilmek için kristalleşme oranının oksijen konsantrasyonu ile değişimi yanında oksijen konsantrasyonu ile hidrojen konsantrasyonunun nasıl değiştiği veya hidrojen seyreltmesi ile oksijen konsantrasyonunun nasıl değiştiğinin bilinmesi gerekmektedir. Yüksek hidrojen seyreltmesi ile büyütülen ($d_H = \% 99$) kümedeki örneklerin kalınlıkları diğer kümelerdeki örneklerden daha azdır (Bkz. Ek 4). Film kalınlıklarının azalması kristalleşmenin görülebileceği eşik değerinden daha az kalınlıklar sebebiyle olduğu düşünülebilir. Raman saçılması sinyallerinin şiddetlerine de bakılarak tayin edilen kristalizasyon oranı da filmin kalınlığı ile ilgilidir. Kristalizasyon miktarı az olan örneklerde yeterince yüksek duyarlılıkla yapılamayan ölçümler sebebiyle kristalleşmenin gözlenmesi güçleşmektedir.



Şekil 4.16 Örnek kümelerindeki hidrojen konsantrasyonları ile kristalizasyon oranının değişimi

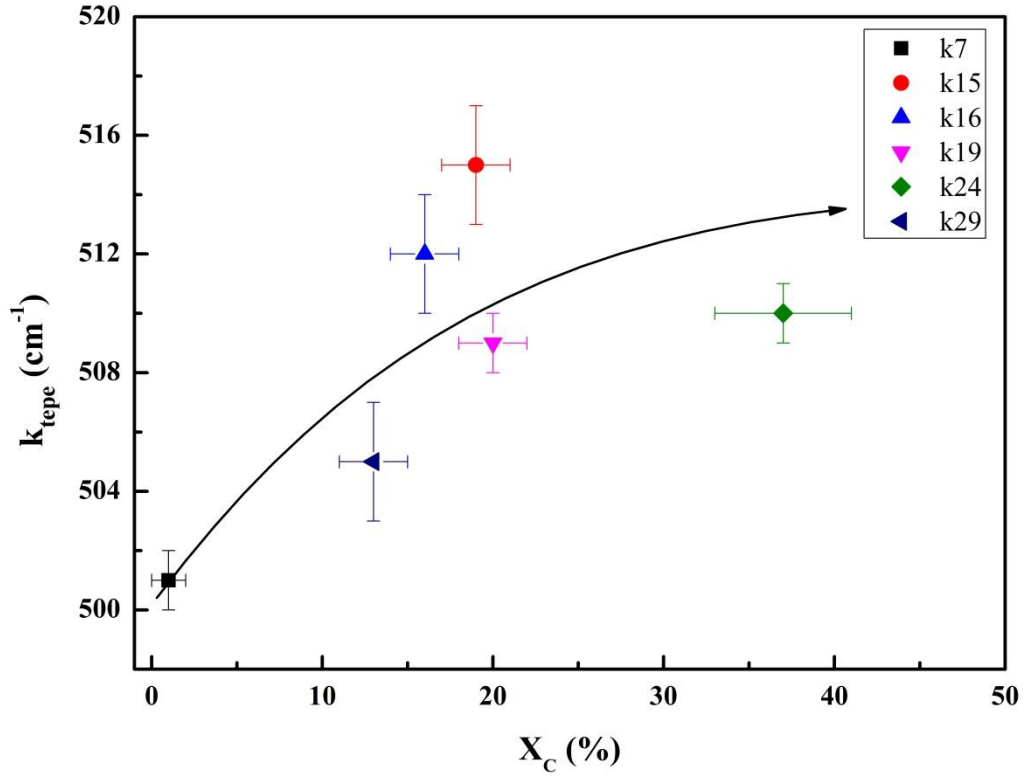
Her ne kadar küme spektrumlarından oksijen miktarının Raman sinyali tepe noktası üzerindeki etkisi tartışılmış olsa da Şekil 4.15'ten net olarak görülen bir azalış vardır.

Oksijen konsantrasyonunun artmasıyla kristalizasyonda lineer olmayan bir azalma hemen hemen tüm kümeler için görülmektedir. Bu tür davranış Lambertz vd. (2011) çalışmasıyla da desteklenmektedir [8].



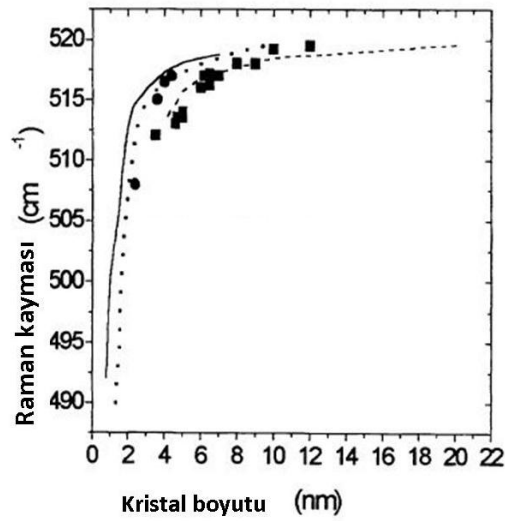
Şekil 4.17 Lambertz vd. (2011) çalışmasında ölçülen örneklerdeki karbondioksit bağlı akış oranları ile kristalizasyonun değişimi [8].

Bunun temel sebeplerinden biri silisyumca zengin örneklerin içine giren oksijen atomlarının birer safsızlık gibi davranması ve silisyum-silisyum bağ yapısına girerek büyümekte olan silisyum kristallerini engellemesidir. Tez çalışması sırasında T. Eren tarafından üretilen amorf/mikrokristal silisyum örneklerde görülen kristalinite oranı ve boyutlarının büyüklükleri, aynı koşullarda oksijen içeren örneklerde de yakalanmıştır. Bu da yapıya giren oksijenin kristal faz üretimi üzerindeki olumlu etkisinin somut kanıtlarından biri olarak yorumlanabilir.



Şekil 4.18 Örnek kümelerindeki kristalizasyon oranlarının artışı ile nanokristal silisyuma ilişkin Raman sinyallerindeki tepe noktası konumunun kayması.

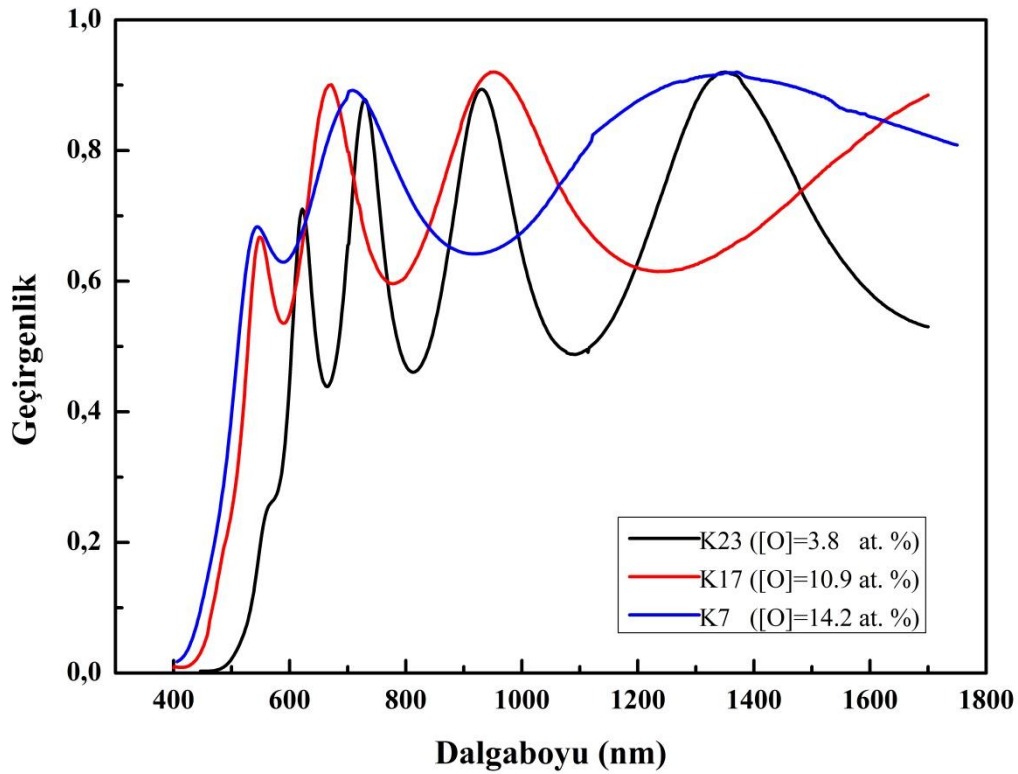
Öte yandan Raman saçılması sinyallerinin görüldüğü tepe konumu kristalleşme oranı ile büyük dalgasayılarına kaymaktadır. Bu kayma yapı içinde oluşan kristal boyutları ile ilişkilidir. Boyutlar büyüdükçe hem Raman sinyallerinin şiddetleri artmakta hem de sinyalin olduğu konum kristal silisyumun sinyal konumuna yaklaşmaktadır [68,75].



Şekil 4.19 Kristal boyutlarına göre Raman kayma spektrumundaki değişim [68].

4.2.3. Optik Geçirgenlik Deneyleri

Optik geçirgenlik deneyi sonuçlarından üretilmiş, örneklerin dalgaboyuna bağlı kırma indisi, kalınlık ve soğurma katsayısı bulunabilir. Corning 7059 cam üzerine büyütülmüş örneklerin dalgaboyuna bağlı optik geçirgenlik spektrumları ölçülmüş ve Swanepoel yöntemi ile incelenmiştir. Ardından, soğurma katsayıları hesaplanarak T_{auc} ($E_g^{T_{auc}}$) bant aralıkları belirlenmiştir. Üretilen örneklerin, optik geçirgenlik spektrumlarından T_{auc} enerji aralığı ve diğer optik parametrelerin (kırma indisi, α , vb.) hesaplanabilmesi için ince filmin uygun kalınlıkta olması gerekmektedir. Bu kalınlık, yaklaşık 400 nm ve üzerinde olması gerekmektedir. Bunun temel sebebi, kırma indisine bağlı olsa da, yaklaşık 400 nm'den daha az kalınlığa sahip örneklerde, Swanepoel tekniğinin uygulanabileceği sayıda girişim saçığı gözlenememesidir.

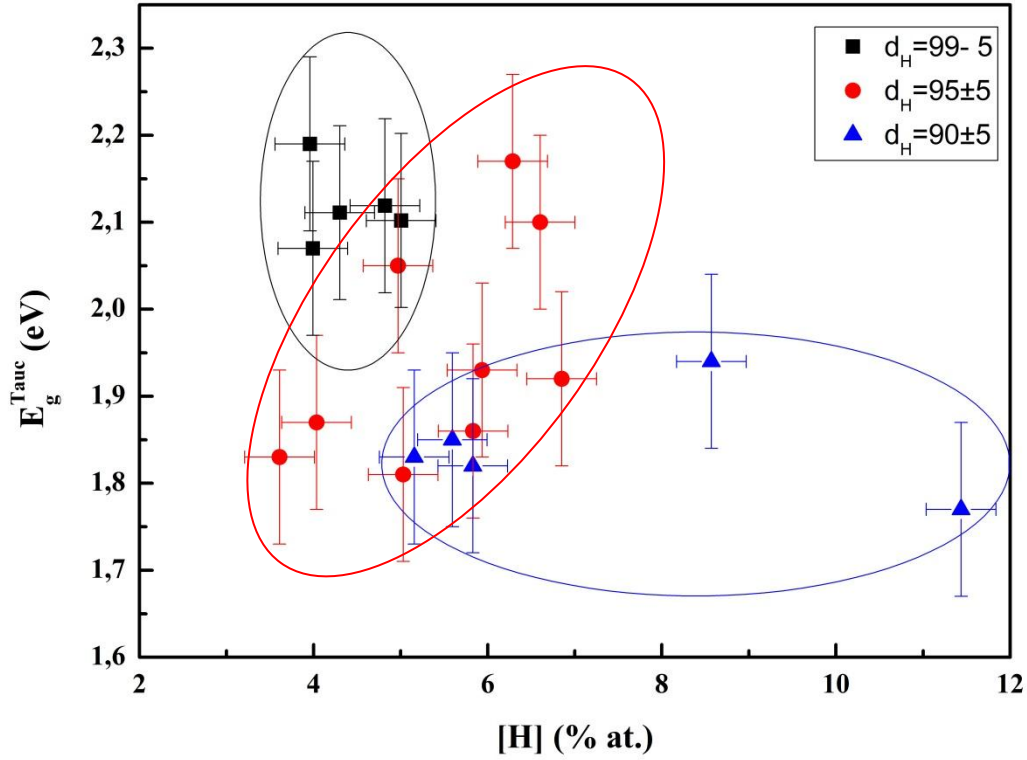


Şekil 4.20 Tez süresince büyütülen farklı [O] içeren üç farklı örneğin geçirgenlik spektrumları

Şekil 4.20'de farklı oksijen konsantrasyonlarına sahip üç örneğin optik geçirgenlik spektrumları verilmiştir. Oksijen konsantrasyonu arttıkça spektrumun yüksek enerji kuyruğu kısa dalgalılarına doğru kaymaktadır. Bu kayma yarıiletken ince film için yasak enerji aralığının büyüdüğünü göstermektedir. Optik geçirgenlik spektrumlarından yola çıkarak örneklerin kalınlıkları, kırma indisleri ve T_{auc} optik bant aralıkları hesaplanmıştır.

Hesaplanan değerler ve bu değerlerin elde edildikleri karbondioksit bağlı akış oranları ve hidrojen seyreltme oranları Ek 4'te verilmiştir.

Ek 4'ten Tauc optik bant aralıkları ile oksijen ve hidrojen konsantrasyonları arasında bir ilişki olduğu net bir şekilde görölmektedir. Bu ilişkiyi incelemek üzere oksijen ve hidrojen konsantrasyonları ile optik bant aralığı grafikleri şekil 4.18 ve 4.19'da çizilmiştir.

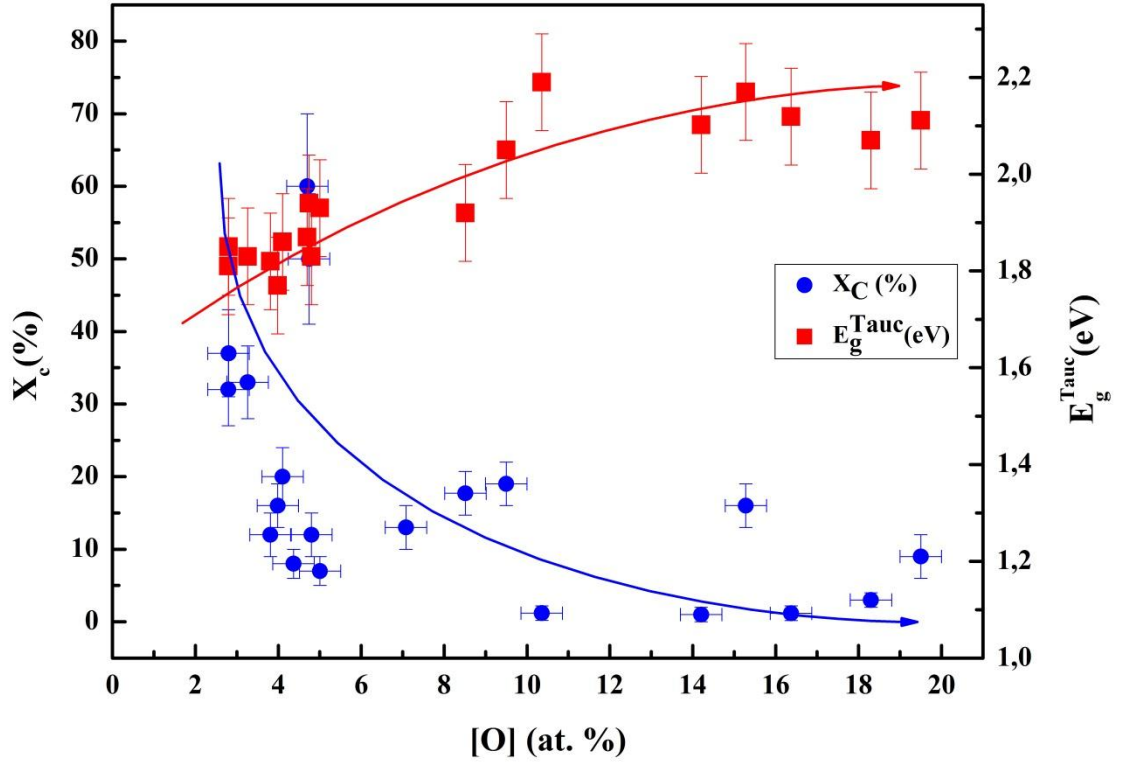


Şekil 4.21 Hidrojen konsantrasyonu değerlerine göre çizilen Tauc optik bant aralığı grafiği

Şekil 4.18'den Tauc optik bant aralığının hidrojen konsantrasyonu ile değiştii görölse de birbirine yakın hidrojen konsantrasyonlarında optik bant aralığını değiştiren temel etmenin oksijen konsantrasyonu olduğu yorumu yapılabilir. Bunun yanında, yüksek hidrojen konsantrasyonuna sahip örneklerin optik bant aralığının daha düşük olması hidrojen ve oksijenin yapı içinde birbirini etkileyen bir davranış içinde olması ile ilişkilendirilmiştir. Bu ilişki bize yüksek hidrojen konsantrasyonlarında yapıya daha az oksijen girdiğini göstermektedir [Bkz. Şekil 4.5].

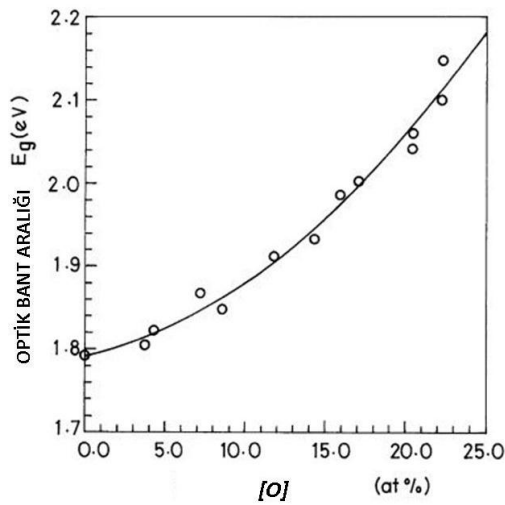
Oksijen konsantrasyonu değişimi ile E_g^{Tauc} değişimine bakıldığında yapıya giren oksijen atomlarının optik bant aralığını değiştirdiği görölmektedir. Bu beklenen bir etkidir. İyi kalitede standart bir hidrojenlendirilmiş amorf silisyum için Tauc optik bant aralığı ~1,7 eV'tur. Oksijen konsantrasyonlarının artışı ile yapının optik bant aralığı 1,8'den 2,2 eV'a

arttığı görülmüştür. Oksijen konsantrasyonu sadece optik bant aralığını değil aynı zamanda kristalizasyon oranını da etkilediği Şekil 4.20’den görülmektedir.

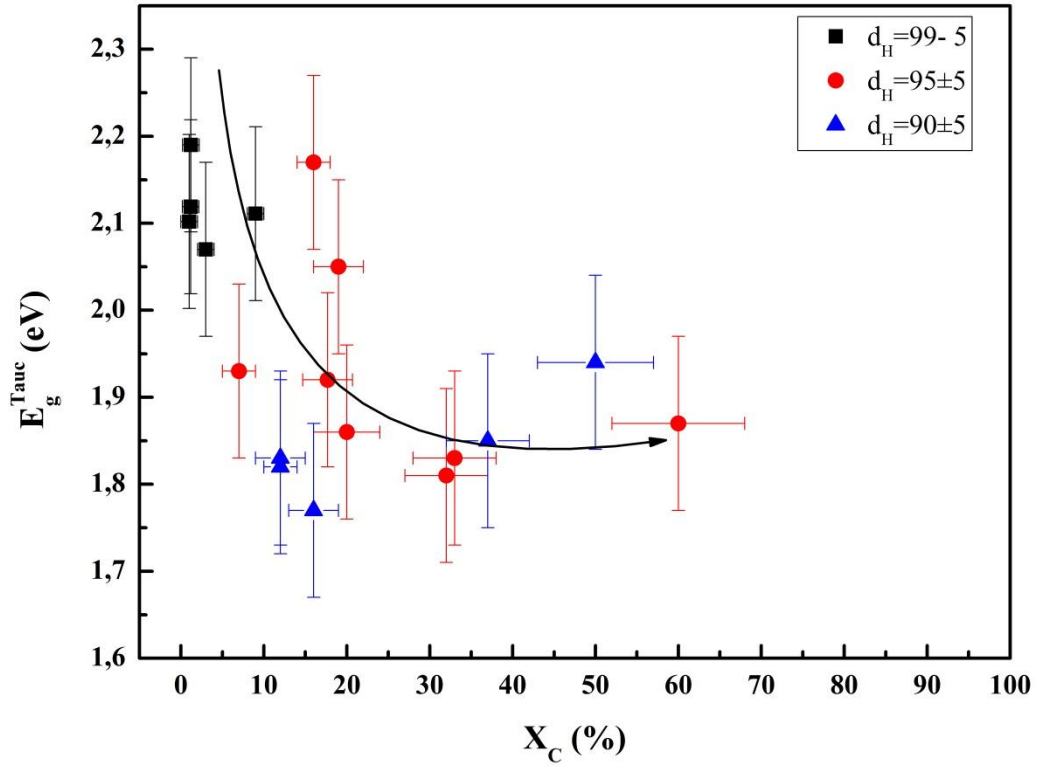


Şekil 4.22 Oksijen konsantrasyonu değişimi ile kristalizasyon ve Tauc optik bant aralığı grafiği.

Şekil 4.19’den yapıya giren oksijen konsantrasyonu ile kristalizasyonun net bir şekilde azaldığı görülmektedir. Yapıya giren oksijen ile E_g^{Tauc} ’un artması beklenen bir sonuçtur [16]. Ancak $\sim$ at. % 10’dan daha büyük konsantrasyonlar için E_g^{Tauc} yaklaşık 2,1 eV kadardır.

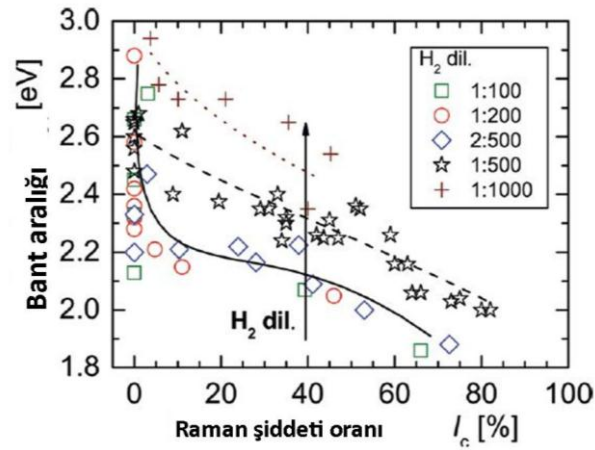


Şekil 4.23 Optik bant aralığı değerlerinin yapıya yerleşen oksijen konsantrasyonları ile değişimi [16].



Şekil 4.24 Tez süresince büyütülen incefilm örneklerdeki kristalizasyon oranlarındaki değişimler ile Tauc optik bant aralığının değişimi.

Üretilen örnekler genel olarak amorf yapı tabanında büyüyen nanokristalleri içerdiğinden nanokristalinitenin fazla olduğu bölgelerde optik bant aralığının büyümesi beklenir. Enerjideki bu büyümenin nedeni önceki bölümlerde anlatıldığı gibi nano boyutta yapıların oluşmasıdır. Büyütülen örnekler bakıldığında kristalizasyon ile ilk olarak bir enerjide küçülme bölgesi gözlenmektedir. Bu küçülme Lambertz vd. (2011) çalışmasıyla uyum içerisindedir [8].

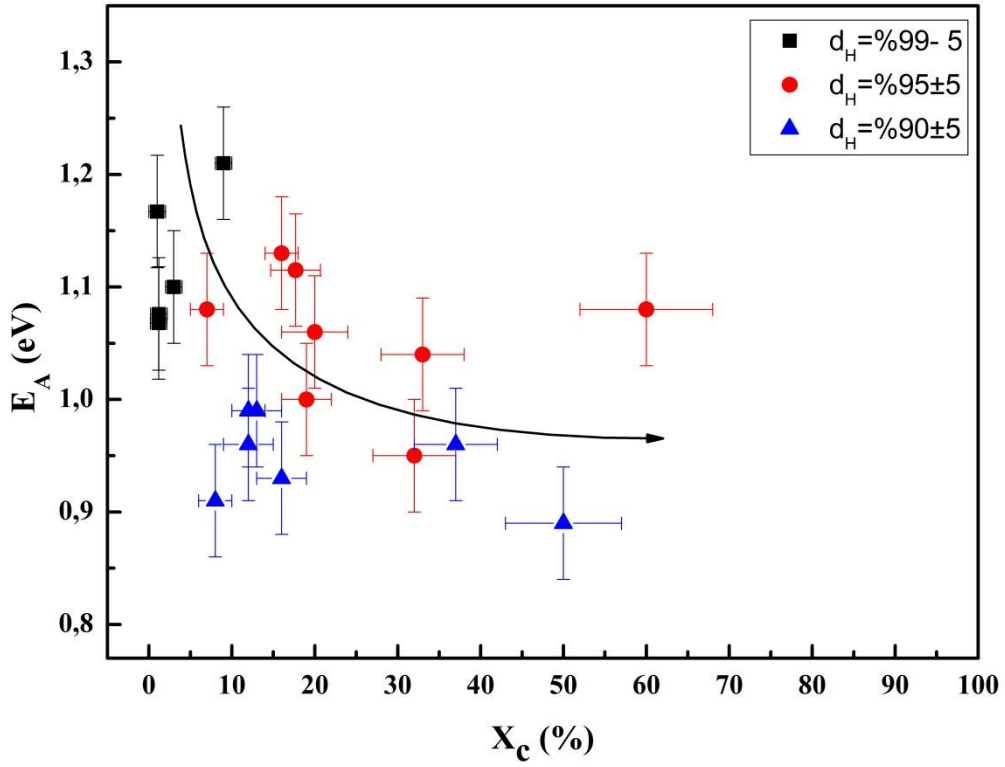


Şekil 4.25 Bant aralığının yapıdaki kristalleşme ile değişimi [8].

Bu küçülme bölgesine odaklanmak gerekirse enerjideki küçülme kristal boyutlarının büyüdüğünü işaret etmektedir. Kristal boyutları büyüdükçe yapının enerjisi kristal silisyumun enerjisine yaklaşmaya çalışır. Bunun anlamı enerjideki küçülmeyle anlaşılabilir. Kristalizasyon bant aralığı grafiğinin ikinci bölgesine bakıldığında burada kristalizasyonun maksimum olduğu bölgede enerjide de bir artış görülmektedir. Bu artışın nedeni yapıdaki kristalizasyon ve bu kristalizasyonun boyutlarıdır. Nano boyutta oluşan silisyum kristalleri optik bant aralığını bölüm 2.4'te anlatıldığı gibi enerjisi en yüksek olan taban malzemesine yaklaşmaya çalışır. Bu malzeme ise üretilen yapıdaki oksijen konsantrasyonu en yüksek olan örneklerdir. Şekil 4.22 ve 4.24 birlikte ele alınırsa X_c 'nin küçük değerleri için $[O]$ büyük bu sebeple E_g^{Tauc} da büyüktür. X_c 'nin küçük değerlerine bakıldığında ise kristal boyutlarının da küçük olduğu düşünülerek E_g^{Tauc} 'un büyümesine katkı sağlayabileceği sonucuna varılabilir. Kristalinite oranının artması ile kristal boyutlarının da arttığı düşünülürse yapının E_g^{Tauc} enerjisinin de mikrokristal silisyuma yaklaştığı düşünülmektedir.

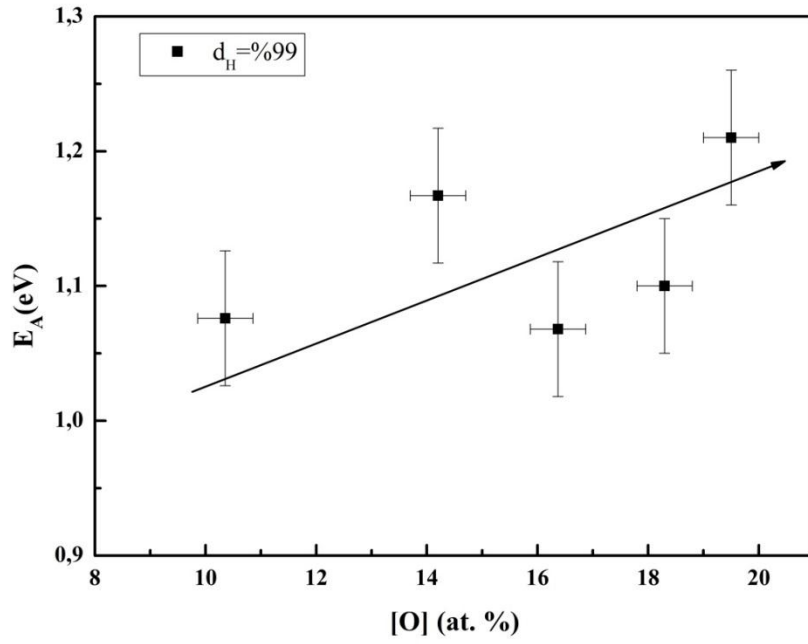
4.2.4. Sıcaklığa Bağlı Karanlık İletkenlik Ölçümü Ve Kristalleşme

Corning 7059 cam alttabanlar üzerine üretilmiş ve birbirine koştur alüminyum kontak atılmış örneklerde sıcaklığa bağlı karanlık iletkenlik ölçümleri yapılmıştır. yararlanarak ölçülmüştür. 150 °C'de 30 dakika süreyle tavllanmış olan ince film örneklerin sıcaklığa bağlı karanlık akım değerleri ölçülmüş ve bu akım değerlerinden yararlanılarak $(\ln[I/I_0]-1000/T(K))$ grafikleri çizilmiştir. Çizilen bu grafiklerin eğimlerinden yararlanarak örnekler için aktivasyon enerjileri saptanmıştır. Aktivasyon enerjisinin saptanması ile Fermi enerji seviyesinin iletim bandı enerji seviyesine göre konumları saptanmıştır. Tez çalışması sırasında üretilen örneklerin kristalleşme oranlarına göre aktivasyon enerjisi değişimi Şekil 4.26'da gösterilmiştir.



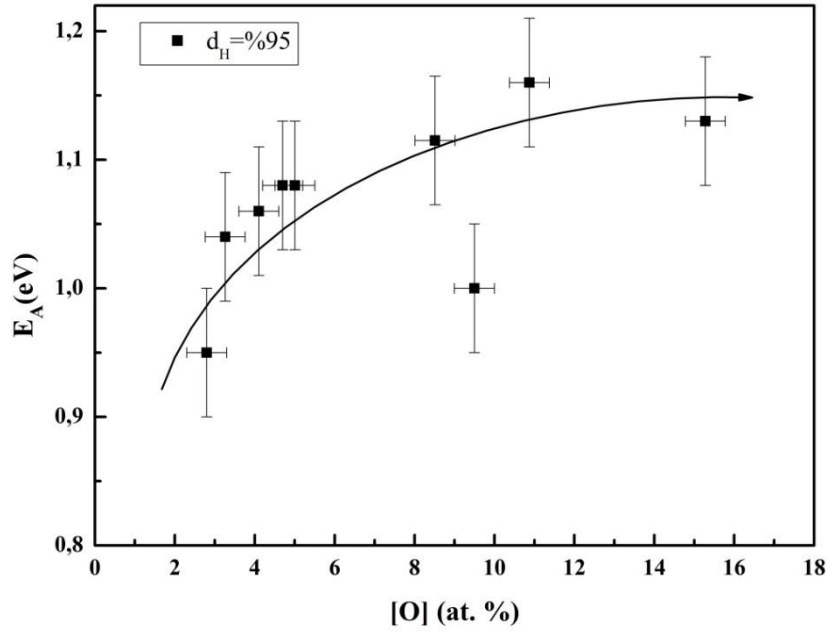
Şekil 4.26 Farklı hidrojen seyreltmelerinde büyütülen ince film örneklerin kristalleşme oranına bağlı aktivasyon enerjilerindeki değişim.

Daha öncede belirtildiği gibi yapı içindeki oksijen miktarlarındaki artış yasak bant aralığını artırdığı gibi aktivasyon enerjisine de etkisi görülmektedir. Büyütülen örneklerde kristalizasyonun artması ile artan aktivasyon enerjisi yapının düzenli bir hale geçtiğinde bantlar arasındaki yerleşmiş düzeylerden değil daha fazla banttan banda geçişler ile oluştuğunu bize göstermektedir. a-Si:H için iletkenlik bandına uyarılma yerleşmiş enerji düzeylerinden olup, iletkenlik sıcaklıkla aktivasyon türü bir davranış gösterir. Aktivasyon enerjisi yaklaşık mobilite aralığının yarısı kadardır. Kristalleşme ile aktivasyon enerjisi değişimi incelenirken yapının içerdiği oksijen konsantrasyonu ve buna bağlı optik bant aralığı da önem taşımaktadır. Aktivasyon enerjisi Fermi enerjisinin iletim bandına olan uzaklığının bir ölçüsü olması sebebiyle aktivasyon enerjisinin bant aralığına bağlı değişimi de incelenmelidir.



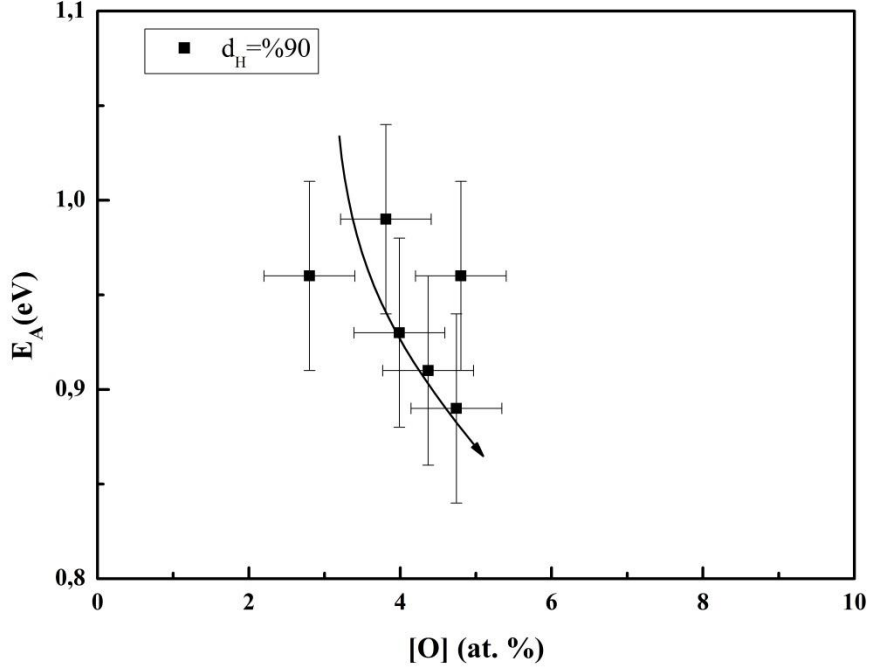
Şekil 4.27 Üretilen örneklerdeki oksijen miktarlarındaki değişim ile aktivasyon enerjisinin değişimi (Küme 1).

Üretilen örneklerdeki oksijen konsantrasyonlarının artmasıyla aktivasyon enerjileri de artmaktadır. Bu artış oksijen konsantrasyonunun iletkenlik üzerindeki etkisinden gelmektedir. Küme 1'deki yüksek oksijen konsantrasyonu, aktivasyon enerjisini artırmaktadır. Çünkü $E_g^{T_{auc}}$ da artmaktadır.



Şekil 4.28 Üretilen örneklerdeki oksijen miktarlarındaki değişim ile aktivasyon enerjisinin değişimi (Küme 2).

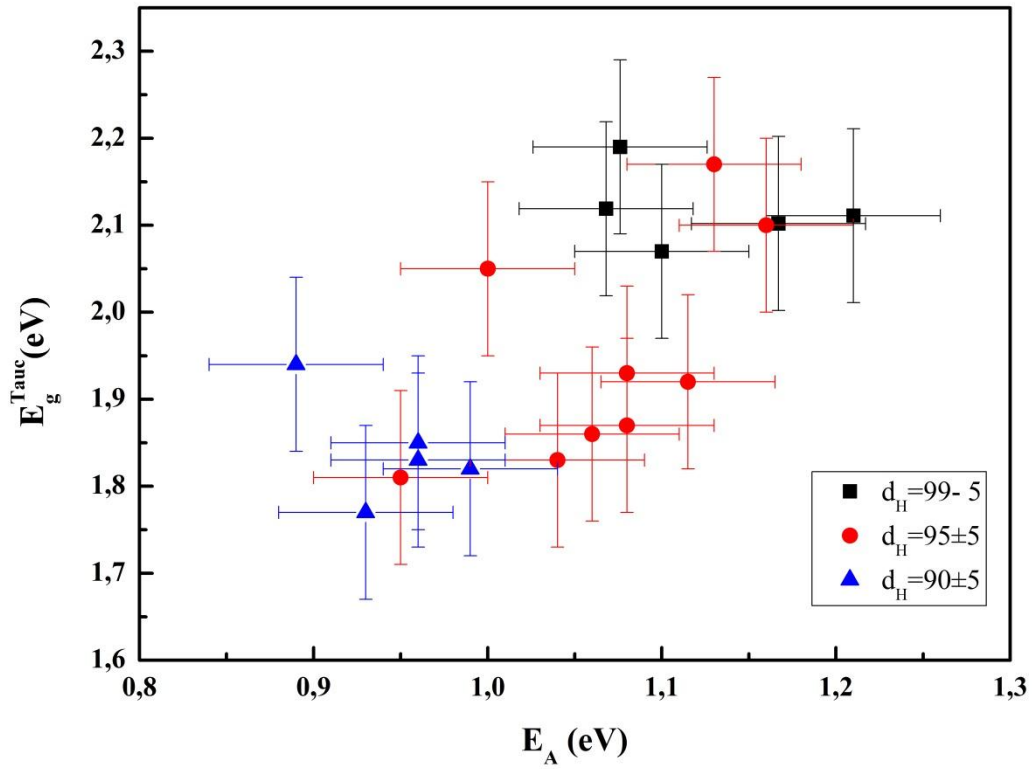
Ancak $\sim$ at. % 10'dan daha çok oksijen içeren örneklerde, [O] artışı da E_A 'yı artırmaktadır. Bu sonuç [O] ile E_g^{Tauc} değişiminin verildiği şekil 4.22'deki sonuçla uyumludur. E_A yaklaşık bant ortasında ($E_g^{Tauc} / 2$) yer almaktadır.



Şekil 4.29 Üretilen örneklerdeki oksijen miktarlarındaki değişim ile aktivasyon enerjisinin değişimi (küme 1).

Küme 3 örnekleri için aktivasyon enerjisi oksijen konsantrasyonundan neredeyse bağımsızdır. Yine yaklaşık bant ortasında yer alan aktivasyon enerjisi değerleri bulunmuştur.

Aktivasyon enerjisi, Fermi enerjinin iletim bandına göre konumu belirttiği düşünülürse aktivasyon enerjisi ile optik yasak bant aralığı arasında bir ilişki bulunması gerekmektedir. Eğer, yerleşmiş girilebilir enerji durumları söz konusu ise (a-Si:H gibi) $E_f = E_g/2$ olarak kabul edilir. Aktivasyon enerjisinin artışı ile optik bant aralığı grafiğinde düzenli bir artış görülmesi gerekir. Üretilen örneklerin ölçülen bant aralığı değerleri ve aktivasyon enerji değerleri arasındaki ilişki Şekil 4.30'da verilmiştir.



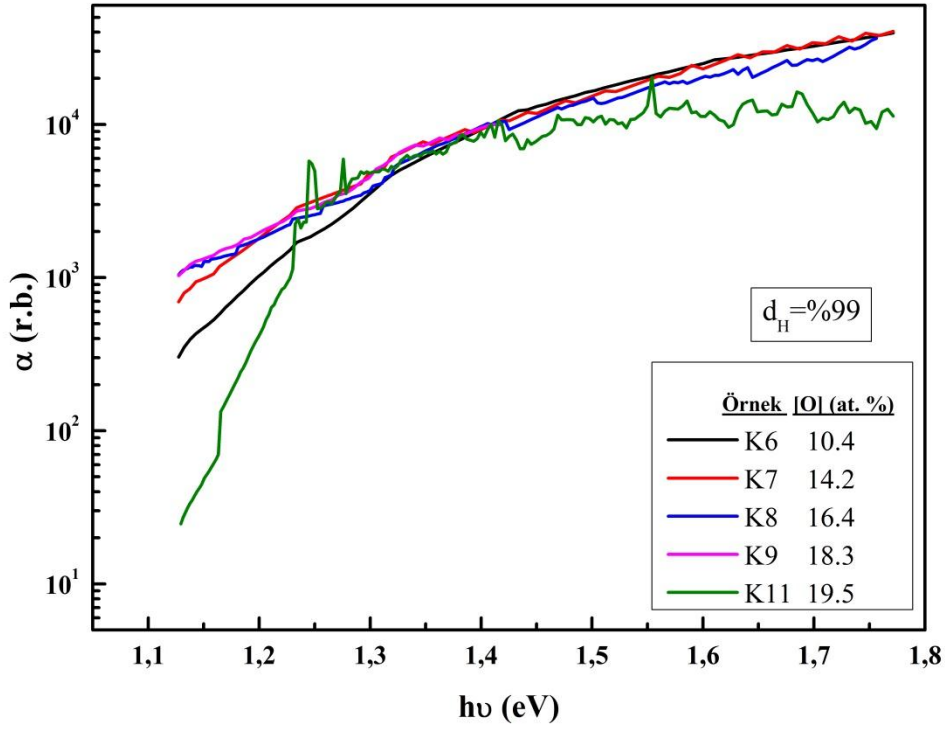
Şekil 4.30 Üretilen örneklerin optik bant aralığının örneklerin aktivasyon enerjisi değerlerine göre değişimi.

Aktivasyon enerjisi ile örneklerin Tauc optik bant aralığı değişimine bakıldığında daha önce de bahsedildiği gibi iki özellik arasında doğrusal bir uyum görmek mümkündür. Aktivasyon enerjisinin arttığı bölgedeki optik bant aralığının davranışına bakıldığında aslında hemen hemen tüm örnekler için iletim bandı ile Fermi enerjisi arasında enerjice uzaklığın belirli oranlarda büyüdüğü gözlenmektedir. Büyüyen optik bant aralığı yapıdaki oksijen konsantrasyonuna bağlı incelenmişti. Aynı şekilde oksijen konsantrasyonu ile aktivasyon enerjisindeki değişim de yapıya giren oksijen sonucunda enerjice yüksek değerlere taşındığını fakat oksijen konsantrasyonunun Fermi enerjisi ile iletim bandı arasında karanlık akıma katkı verecek ölçüde yerleşmiş enerji düzeyleri yaratmadığı öngörülmüştür.

4.2.5. Sabit Fotoakım Yöntemi (CPM) Deneyi

Tez çalışması sırasında ince film örneklerin karakterizasyonunda kullanılan diğer bir teknik de sabit fotoakım yöntemidir. Bu teknik kullanılarak örneğin soğurma katsayısı spektrumları elde edilir. Buradan da örgü düzensizliğinin bir ölçüsü olan, Urbach parametresi ve kopuk bağ kusur yoğunluğu N_D hesaplanabilir. Ancak yeterince kalın olmayan örneklerde optik geçirgenlikten hesaplanan α değerleri yoktur. CPM'den bulunan

$\alpha(h\nu)$ değerleri bağıl olduğundan N_D 'yi bulmak mümkün olmamıştır. Standart bir a-Si:H örneğin içerdiği kopuk bağ kusur yoğunluğu α 'nın 1.2 eV foton enerjisinde aldığı değer kullanılarak hesaplanabilir (Bkz. Bölüm 3.4).

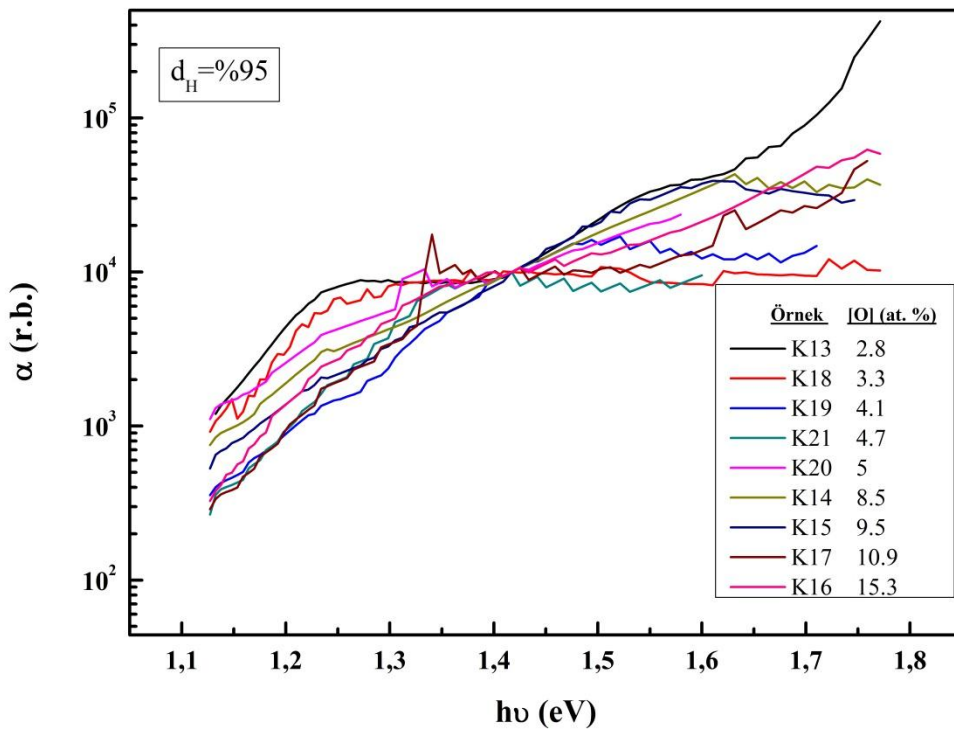


Şekil 4.31 Tez süresince büyütülen küme 1 (%99 hidrojen seyreltmesi ile) örneklerinin sabit fotoakım yöntemi (CPM) deneyi sonucunda bulunan soğurma katsayısı grafikleri.

Yarıiletken filmlerin karakteristik özelliklerinden biri olan soğurma katsayısı spektrumlarını ölçmek amacıyla kullanılan sabit fotoakım yöntemi (CPM) deneyi sonuçları 5.31, 5.32 ve 5.33'de verilmiştir. Deneyler sonucunda ölçülen soğurma katsayılarının karşılaştırılabilir olması için yaklaşık 1,4 eV foton enerjisine karşılık gelen α 'lar aynı değere (10^4) gelecek biçimde birer katsayı ile çarpılmıştır. Örnek kümeleri tek tek incelenecek olursa %99'luk hidrojen seyreltmesine sahip olan Küme 1'deki soğurmaların oksijen konsantrasyonu ile değiştiği fakat 1,4 – 1,5 eV'den yüksek enerjiye sahip foton enerjilerinde soğurmanın yaklaşık aynı değerlerde olduğu görülmektedir. [O]'daki artış ile α spektrumundan iki önemli sonuç çıkarılabilir. $\sim 1.1 - 1.3$ eV aralığındaki üstel artış Urbach kenarıdır. [O]'nun artışı ile E_0 artma eğilimindedir. İkinci önemli gözlem ise α 'nın doyuma ulaştığı enerji değeridir. E_{doyum} , [O] ile büyümektedir. Öte yandan $\sim 1,6 - 1,8$ eV aralığında α tekrar artmaya başlamıştır.

Yapıdaki kristal oranı arttıkça, E_0 'ın azalması beklenmelidir. nc/ μ c-Si:H ve türevi yapılarda iletkenlik daha çok kristal tanecikler üzerinden gerçekleşmektedir [21]. CPM, fotoiletkenlik temeline dayandığından, E_0 'ın azalması iletme bu foton enerjilerinde nc/ μ c-Si:H yapıların hakim olduğu sonucunu destekler.

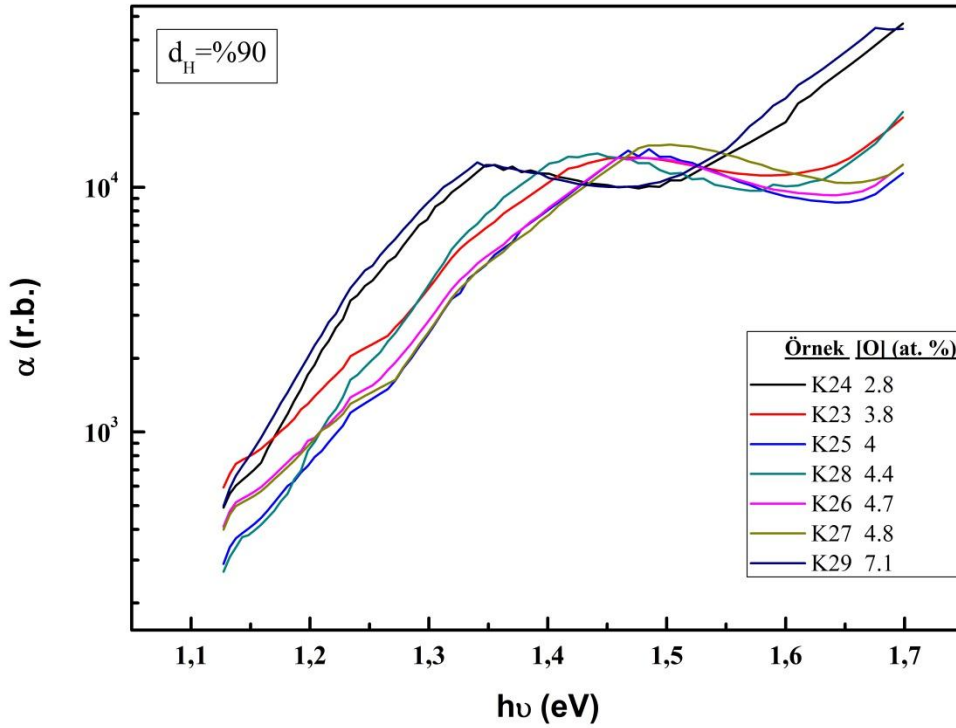
α 'nın doyuma ulaştığı enerji değeri, E_0 , [O] ile yüksek enerjilere kayması, en az kristalinite gözlenen Küme 1 örneklerinde, [O] ile elektriksel özelliklere $\text{SiO}_x\text{:H}$ matrisin hakim olduğunu önermektedir. [O] ile E_0 'ın da artması yapıya giren O atomlarının düzensizliği artırdığının diğer bir göstergesidir.



Şekil 4.32 Tez süresince büyütülen küme 2 (%95 hidrojen seyreltmesi ile) örneklerinin sabit fotoakım yöntemi (CPM) deneyi sonucunda bulunan soğurma katsayısı grafikleri.

Küme 2 örneklerinin (d_H % 95) CPM spektrumları Şekil 4.28'de verilmiştir. Yaklaşık 1,1 – 1,3 eV aralığındaki soğurma kenarı [O] ile değişmektedir. Bu bölgede hesaplanan E_0 ile [O] ilişkisi daha ileride tartışılacaktır. Öte yandan Küme 1 örneklerinde görüldüğü gibi, Küme 2 örneklerinde de 1,4 eV civarında gözlenen doyumun başladığı enerji, artan [O] ile, $E_{\text{doyum}} \sim 1,25$ 'ten 1,35 eV'a kadar kaymaktadır.

Küme 2'ye ait CPM spektrumlarından çıkan diğer bir gözlem ise 1,4 eV'tan yüksek enerjilerdeki α 'nın artışı, [O]'ya bağlı olarak değişmektedir. Örneğin α 'daki ikinci hızlı artışı, [O] = at. % 2,8 olan K13 örneğinde $\sim 1,42$ eV'tan itibaren kaydedilirken, [O] = at. % 15 olan K16 için $\sim 1,55$ eV'ta başlamaktadır.



Şekil 4.33 Tez süresince büyütülen küme 3 (%90 hidrojen seyreltmesi ile) örneklerinin sabit fotoakım yöntemi (CPM) deneyi sonucunda bulunan soğurma katsayısı grafikleri.

Küme 3'teki örneklerin (d_H % 90) α spektrumları da Küme 1 ve 2 örneklerinin α spektrumuna benzer özellikler taşımaktadır. Yaklaşık 1,1 – 1,3 eV aralığında soğurma kenarı gözlenirken, soğurmanın doyuma ulaştığı E_{doyum} değeri, Küme 3 örneklerinde de [O] ile değişmektedir. Ancak E_{doyum} değeri Küme 3 için açık bir soğurma tepesine dönüşmüştür. E_{doyum} 'un gözlemlendiği enerji değeri, yaklaşıklıkla $\mu\text{c-Si:H}$ için verilen enerji aralığına (1,3 – 1,4 eV) çok yakındır. Aynı zamanda optik enerji aralığı (E_g^{Tauc}) 1,8 – 1,9 eV aralığında hesaplanmıştır (Bkz. Bölüm 4.2.3). Küme 3 örnekleri (d_H % 90) kristalleşmenin en yoğun gözlemlendiği örnek kümesidir.

Öte yandan, CPM spektrumu yüksek enerji bölgesinde ($> 1,4$ eV) $\alpha(h\nu)$ yeniden artmaktadır. Bu artış küme 3 örneklerinin optik enerji aralığının (E_g^{Tauc}) 1,8 – 1,9 eV aralığında olduğunun hesaplanması ile uyumludur.

Burada optik özelliklerin enerji aralığı daha geniş olan SiO_x matrisi tarafından; elektriksel özelliklerin ise enerji aralığı daha dar olan $\text{nc}/\mu\text{c-Si}$ adacıklar tarafından yönetildiği ayrık fazlar modeli önerilebilir. Ayrık fazla modeli kristalleşme oranının daha yüksek olduğu Küme 2 (d_H % 95) ve Küme 3 (d_H % 90) örneklerinde daha ayırt edilebilir. Ancak küme 1 örneklerinde bu ayırım açık değildir. Öte yandan E_0 'ın en büyük olduğu örnekler Küme 1'dedir.

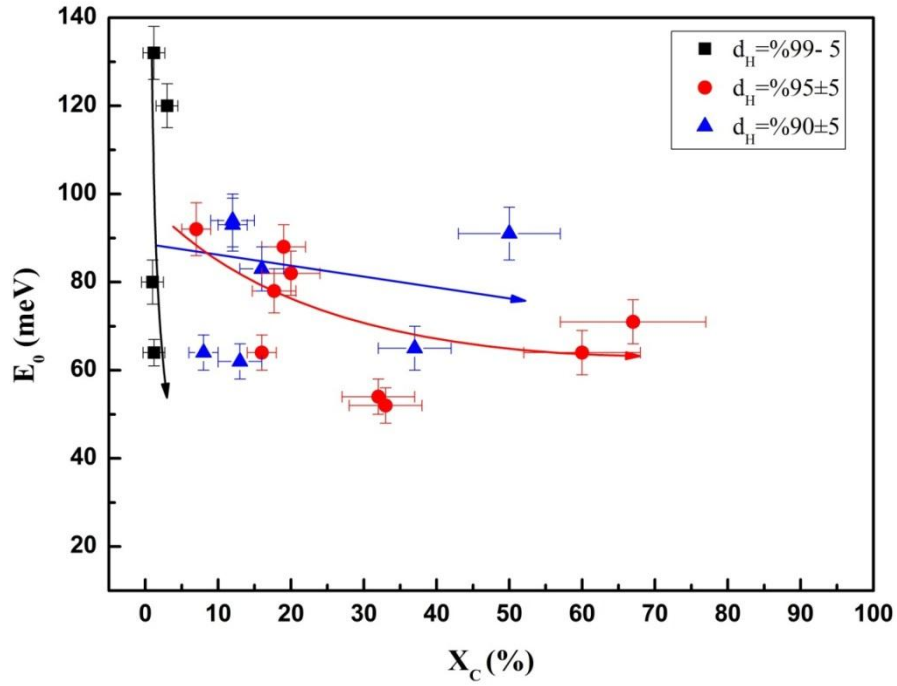
Bu sonuçlarla, Küme 1 örneklerinde kristalleşmenin boyutlarının küçük (yaklaşık birkaç nanometre) ve birbirinden uzak konumlanmış olduğu söylenebilir. O nedenle elektriksel özellikler de SiO_x tarafından belirlenir.

Sabit fotoakım yöntemi bulunan soğurma katsayısı grafiği yardımı ile hesaplanan Urbach parametreleri çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1 Üretilen örneklerin Urbach parametreleri çizelgesi.

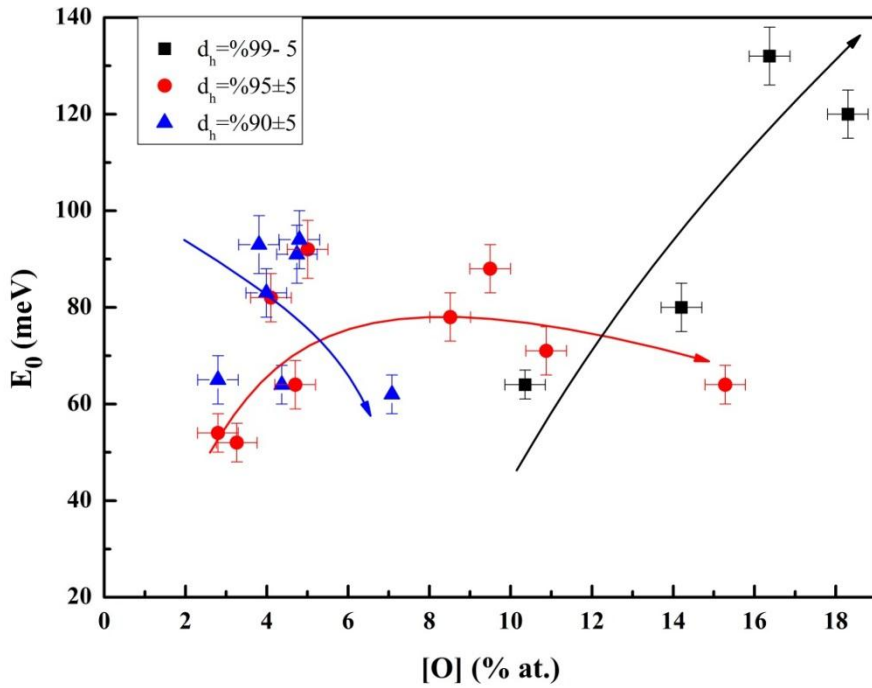
Küme 1		Küme 2		Küme 3	
Örnek Adı	E_0 (meV)	Örnek Adı	E_0 (meV)	Örnek Adı	E_0 (meV)
K6	64 ± 2	K13	54 ± 5	K23	93 ± 4
K7	80 ± 3	K14	78 ± 6	K24	65 ± 4
K8	132 ± 4	K15	88 ± 6	K25	$83 \pm$
K9	120 ± 6	K16	64 ± 5	K26	91 ± 3
K11	-	K17	71 ± 3	K27	94 ± 7
-	-	K18	52 ± 4	K28	64 ± 4
-	-	K19	82 ± 5	K29	62 ± 3
-	-	K20	92 ± 6	-	-
-	-	K21	64 ± 3	-	-

Çizelge 4.1’de verilen Urbach parametresi değerlerinin kristalizasyonla ilişkisinin yorumlanması büyük önem taşımaktadır. Urbach parametresinin kristalleşme ile bağlı bir şekilde değişmesi beklenir. Yapıda düzenin artması ile Urbach parametresinin azalır. Kristal silisyum için bu değer 50 meV’den daha küçük değerlere sahiptir [26,76]. Buradan yola çıkarak, üretilen silisyum altoksit malzemelerde örgü içene giren oksijen atomlarının düzensizliği artırması sebebiyle, Urbach parametresinin artması beklenmelidir.



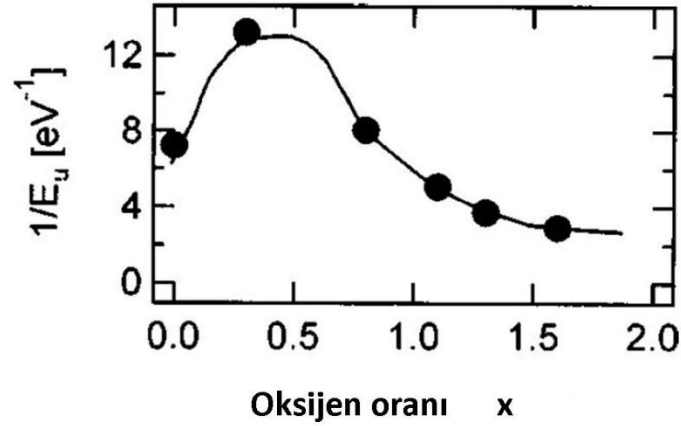
Şekil 4.34 Örneklerdeki Urbach parametresi değerlerinin kristalizasyon oranlarının miktarına göre değişimi

Şekil 4.34'den de görüldüğü üzere kristalizasyon oranlarının artışı ile Urbach parametresinde azalma söz konusudur. Buradan, Raman deneyleri ile sabit fotoakım yöntemi (CPM) deneylerinden elde edilen sonuçlarının kristalleşmenin gerçekleştiğini destekleyen sonuçlar verdiği yorumu yapılabilir.



Şekil 4.35 Örnek kümelerindeki oksijen konsantrasyonu ile Urbach parametresinin değişimi

Şekil 4.35’de tüm örnekler için Urbach parametrelerinin oksijen konsantrasyonları ile değişimi çizilmiştir. Yoshida vd. (2002) çalışmasında oksijen konsantrasyonu ile Urbach parametresi değerlerinin değişimi incelenmiş ve Şekil 4.35’e benzer değişimler gözlenmiştir [65].



Şekil 4.36 Yapıdaki oksijen oranının (x, SiO_x) değişimi ile Urbach parametresinin değişimi [65].

Küme 1 örnekleri kristalleşme oranının en küçük olduğu örneklerdir. Dolayısıyla hem optik hem de elektriksel özellikleri a-SiO_x:H tarafından belirlendiği örnek setidir. Bu nedenle [O] ile E₀’daki artış, standart a-SiO_x:H özelliklerini gösterir. Küme 2 örneklerinde E₀’ın [O]’na bağlılığı daha azdır. Küçük [O]’ları (~ at. % 2 – 4) için E₀ = 50 meV değerini alırken, artan [O] ile E₀’da 80 meV’a kadar artıp, neredeyse değişmez kalmaktadır.

Küme 1 ve 2 örneklerinin [O] ~at. % 10 – 15 aralığında birbirinden farklı E₀değerleri vermesinden, örneklerin hazırlanma koşulları, özellikle de hidrojen seyreltme oranının sorumlu olduğu söylenebilir. Küme 3 için ise, tüm örneklerin oksijen içeriği az olsa da (< at. % 8) E₀ [O] ile 60 meV’a kadar azalmaktadır.

5. SONUÇLAR

Hidrojenlendirilmiş nanokristal silisyum altoksit (nc-SiO_x:H) ince filmler hazırlanması için PECVD sisteminde alttaşı sıcaklığı 150 °C, kazan basıncı 1900 mTorr ve RF güç yoğunluğu 60 mW/cm² sabit tutulan parametreler ile örnekler büyütülmüştür. nc-SiO_x:H örneklerin CO₂ ve SiH₄ gazları ile seyreltme için yüksek oranda H₂ kullanılmıştır. Bağlı karbondioksit gazı akış oranları (R_{CO₂}) ve hidrojen seyreltme oranları d_H = %99, %95 ve %90 değerlerinde ve R_{CO₂} % 0'dan %85 aralığında değiştirilmiştir ($d_H = f_{H_2} / [f_{H_2} + f_{SiH_4}]$, $R_{CO_2} = f_{CO_2} / [f_{CO_2} + f_{SiH_4}]$). Örnekler, hidrojen seyreltmesi değerlerine göre üç farklı kümeye ayrılarak büyütülmüş ve incelenmiştir.

Üretilen nanokristal/amorf (nc/a-SiO_x:H) örneklerin yapısal, kimyasal ve optoelektronik özelliklerinin saptanması amacıyla Raman saçılması, FTIR, sabit fotoakım yöntemi (CPM), optik geçirgenlik ve karanlık iletkenlik deneyleri yapılmıştır. Örneklerin yapısal özelliklerini belirlemek için yapılan Raman saçılması deneyinde değişik hidrojen seyreltmeleri ve değişik karbondioksit akış değerlerine bağlı kristalleşmeler gösterdikleri saptanmıştır.

Fourier dönüşümlü kızılaltı spektroskopisi tekniği kullanılarak örneklerin içerdiği hidrojen ve oksijen konsantrasyonları belirlenmiştir. FTIR tekniği ile örnek büyütülmesi sırasında verilen bağlı karbondioksit gazı akış oranları ile örnek yapısına yerleşen oksijen atomlarının uyumuna bakılmış ve aralarında lineer olmayan, fakat birbirini destekleyen bir ilişki olduğu saptanmıştır. Bağlı oksijen akışı R_{CO₂} = % 0 – 85 arasında değişmekte ve bunun yapı içerisine giren oksijen konsantrasyonunu [O] = %2 – 20 arasında değiştirdiği gözlenmiştir. FTIR deneyi ile Si-H bağları da incelenerek yapıdaki hidrojen konsantrasyonu da saptanmıştır. Hesaplanan oksijen ve hidrojen konsantrasyonları değerlerinden oksijen konsantrasyonu fazla olan filmlerde hidrojen seyreltmesi fazla olsa dahi yapıya yerleşen hidrojen atomlarının az olduğu gözlenmekte ve bunun sebebi olarak oksijen atomlarının yapı içine yerleşmeye çalışan hidrojen atomlarını engellediğiyle ilişkilendirilmiştir. Bu sonuç oksijen atomlarının yapıda hidrojen atomlarının üstlendiği kopuk bağ pasivasyon işlemini üstlendiğinin bir işareti olabilir. Öte yandan bu durum fazla hidrojen konsantrasyonu içeren örneklerde, oksijen konsantrasyonunun azalması ile sonuçlanmaktadır. FTIR spektrumlarına bakıldığında ise oksijen konsantrasyonunun artışı ile soğurma spektrumu tepe noktalarının konumlarında yüksek dalga sayılarına kayma ve genişleme görülmüştür. Bu durum oksijen konsantrasyonunun yapıdaki yüksek enerji

bölgesindeki soğurmayı artırdığı gözlenmiştir. Raman saçılması deneylerine bakıldığında tez çalışması süresince üretilen örneklerin bazılarında yüksek kristalizasyon oranları gözlenmiştir. Örnek kümesi 1'e ($d_H = \%99$) bakıldığında yüksek oksijen konsantrasyonu olan örnekler içerdiğinden bu küme içindeki kristalizasyon yalnızca en düşük oksijen miktarını içeren örnekte oluşmuştur. Bu kümeden yola çıkarak kristalizasyonun oksijen konsantrasyonundan da etkilendiği ve bu etkinin oksijenin artışı ile kristal fazın ya da düzenin azaldığı şeklinde olduğu görülmektedir. Küme 2'ye ($d_H = \%95$) bakıldığında bu grupta üretilmiş örneklerin çoğunda kristalizasyon gözlenmekte ve bu değerler temelde oksijen konsantrasyonuna bağlı hidrojen konsantrasyonu ile değişmektedir. $X_c = \% 7 - 60$ olan örnekler barındıran bu küme 3'te örneklerin kristalizasyonları oksijen ve hidrojen derişimlerine bağlı olarak incelenmiş ve oksijenin fazla olduğu bölgelerde küçük kristalizasyon değerlerine rastlanmıştır. Son olarak incelenen örnek kümesi 3'te de ($d_H = \%90$) örneklerde kristalizasyon olduğu saptanmıştır. Küme 3'teki kristalizasyon $X_c = \% 8 - 50$ arasında değişmektedir. Tez çalışması süresince oksijen ve hidrojen konsantrasyonları haricinde tüm hazırlama koşulları sabit tutularak yapılan büyütülen örneklerin kristalizasyon koşullarının değişimleri yapıya giren oksijen ve hidrojen atomlarının değişimi ile ve hidrojen seyreltmesinin yapı üzerindeki etkisi ile irdelenmiş ve genel olarak oksijen konsantrasyonunun silisyum altoksit yapısında kristalizasyonu azalttığı yönde bulgulara rastlanmıştır.

Üretilen örneklerin optik geçirgenlik spektrumlarına da bakılmıştır. Bu yöntemle örneklerin kalınlıkları, kırma indisleri ve optik bant aralıkları hesaplanmıştır. Örneklerin kalınlıklarının hesaplanması örneklerdeki soğurma katsayılarının bulunması ve buradan T_{auc} optik bant aralıklarının hesaplanması için büyük önem taşımaktadır. Yüksek oksijen konsantrasyonu içeren örneklerin kalınlıklarının hesaplanması diğer örneklere göre oksijenin film büyütme hızını etkilemesi ve bu örnek kümesi içinde hidrojen seyreltmesinin yüksek olması sebebiyle daha zor olmuştur. Örnek kalınlıklarının ve kırma indislerinin değişimine bakılarak yapıda oksijen konsantrasyonunun artması ile kırma indisinin azaldığı da gözlemlenmiştir. Deney süresince değişen parametre olması nedeniyle T_{auc} optik bant değerleri ilk olarak oksijen konsantrasyonu ile irdelenmiştir. Oksijen konsantrasyonunun yapının optik bant aralığını artırdığı görülmüştür. Optik bant aralığı ile kristalizasyon arasındaki ilişki irdelendiğinde kristalizasyon olmayan amorf örneklerin T_{auc} optik bant aralığının maksimum değerinde ($\sim 2,2$ eV) olduğu gözlenmektedir. Diğer örneklerde ise optik bant aralığının kristalizasyon miktarına bağlı olarak değişiklik gösterdiği, ancak düşük kristalizasyon oranlarında daha düşük, yüksek kristalizasyonda

neredeyse amorf silisyum altoksit yapı ile aynı seviyelere ulaştığı saptanmıştır. Bunun sebebi olarak da yüksek kristalizasyonun görüldüğü Raman sinyallerinin tepe noktalarının $505-511 \text{ cm}^{-1}$ konumları olduğu düşünülmektedir. Raman saçılma spektrumunda bahsedilen tepe konumları nanokristal silisyum için öngörülen Raman sinyalleri olduğundan bu bölgedeki kristalleşme nano boyutta kristalleşmedir ve bu kristallerde içinde bulundukları yapının optik bant aralığını, oluşan kristalin boyutuna göre kuantum boyut etkisi ile değiştirme özelliğine sahiptir. Genel olarak üretilen örneklerin optik bant enerji değerleri kristalleşmeye ve oksijen konsantrasyonuna bağlı olarak $2=1,72 - 2,19 \text{ eV}$ arasında değişmektedir.

Karanlık akım ve aktivasyon enerjisi ölçümlerine bakıldığında karanlık akım değerlerinin saptanması için $300 - 450 \text{ K}$ sıcaklık aralığında örneklerin sıcaklığa bağlı karanlık akım değerlerine bakılmıştır. Aktivasyon enerjileri optik bant aralığı değerleri içinde uyumlu bir şekilde artış ve azalış göze çarpmaktadır. Genellikle katkısız yarıiletkenlerde aktivasyon enerjisi optik bant aralığının yarısı kadar bir değer alır. Yapılan deneyler bu bilgiyi destekler nitelikte olsa da yapı içerisine giren oksijen ve hidrojen atomları yapıda kusurları doldurduğu gibi yeni lokalize enerji seviyeleri de yaratmış olabileceğinden bazı örneklerin aktivasyon enerjileri beklenen değerlerinden farklıdır. Bu örnekleri için ayrıca yapıdaki düzenin belirlenmesi ve aktivasyon enerjisinin tekrar irdelenmesi gerekmektedir. Kristalizasyonla aktivasyon enerjisi tıpkı optik bant aralığı gibi uyumludur ve kristalizasyon fazla olduğu noktalarda aktivasyon enerjisinin düştüğü görülmektedir.

Üretilen malzemenin karakterizasyonu için yapılan deneylerden sonuncusu sabit fotoakım yöntemi (CPM) deneyidir. Bu deneyle birlikte bant altı soğurma spektrumları incelenmiş ve örgü düzeni parametresi olan Urbach parametresi değerleri hesaplanmıştır. Urbach parametrelerinin hesaplanmasıyla büyütülen yarıiletken ince film örneklerin yapısındaki düzen ile ilgili bilgi edinilmeye çalışılmış ve bu düzen ile Raman saçılmasından bulunan kristalleşme değerleri karşılaştırılmıştır. Urbach parametrelerinin değişimi ile örneklerin optik bant aralıklarında değişme ve aynı şekilde oksijen konsantrasyonunun Urbach parametresi ile ilişkisi incelenerek konsantrasyonların kristalleşmeyi etkilediği gibi düzeni de etkilediği sonucuna varılmıştır. Bu sonuçtan yola çıkılarak üretilen örneklerde Urbach parametresinin Raman saçılma deneylerinde saptanan kristalleşmeye bir ek kanıt olarak sunulması mümkün hale gelmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Markvart T., Solar Electricity, Editör: Markvart T., John Wiley, Birleşik Krallık, 280, **1994**.
- [2] Green M., Third Generation Photovoltaics Advanced Solar Energy Conversion, Springer, A.B.D., 160, **2003**.
- [3] Duerinckx, F., Szlufcik, J., Defect Passivation of Industrial Multicrystalline Solar Cells Based On PECVD Silicon Nitride, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 72, 231-246, **2002**.
- [4] Smirnov, V., Böttler, W., Lambertz, A., Wang, H., Carius, R., Finger, F., Microcrystalline Silicon n-i-p Solar Cells Prepared with Microcrystalline Silicon Oxide ($\mu\text{c-SiOx:H}$) n-Layer, *Phys. Status Solidi*, C 7, No. 3–4, 1053–1056, **2010**.
- [5] Schwanitz, K., Klein, S., Stolley, T., Rohde, M., Severin, D., Trassl, R., Anti-Reflective Microcrystalline Silicon Oxide p-Layer for Thin-Film Silicon Solar Cells on ZnO, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 205, 187-191, **2012**.
- [6] Staebler, D.I., Wronski, C.R., Reversible Conductivity Changes in Discharge Produced Amorphous Si, *Applied Physics Letter*, 31, 292, **1977**.
- [7] Smirnov, V., Lambertz, A., Grootenk, B., Carius, R., Finger, F., Microcrystalline Silicon Oxide ($\mu\text{c-SiOx:H}$) Alloys: A Versatile Material For Application in Thin Film Silicon Single And Tandem Junction Solar Cells, *Journal Of Non-Crystalline Solids*, 358, 1954-1957, **2012**.
- [8] Lambertz, A., Grundler, T., Finger, F., Hydrogenated Amorphous Silicon Oxide Containing a Microcrystalline Silicon Phase and Usage as an Intermediate Reflector in Thin-Film Silicon Solar Cells, *Journal Of Applied Physics*, 109, 113109, **2011**.
- [9] Mueller, T., Schwertheim, S., Meusinger, K., Wdowiak, B., Klimkeit, R., Fahrner, W.R., Application of Plasma Deposited Nanocomposite Silicon Suboxides and Microcrystalline Silicon Alloys to Heterojunction Solar Cells, 34th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), IEEE, **2009**.
- [10] Biron, R., Pahud, C., Haug, F. J., Ballif, C., Origin of The Voc Enhancement with A P-Doped Nc-Siox:H Window Layer in N-I-P Solar Cells, *Journal of Non-Crystalline Solids*, , 358, 1958–1961, **2012**.
- [11] Emelyanov, V. I., Seminogov, V. N., Effect of Annealing Temperature on the Crystal Phase Fraction in Silicon Nanoclusters in a Silicon Oxide Matrix, *Technical Physics Letters*, 32., No. 12, 1051–1053, **2006**.
- [12] Hernández, S., Pellegrino, P., Martínez, A., Lebour, Y., Garrido, B., Spano, R., Cazzanelli, M., Daldosso, N., Pavesi, L., Jordana, E., Fedeli, J. M., Linear and Nonlinear Optical Properties of Si Nanocrystals In SiO_2 Deposited by Plasma-Enhanced Chemical-Vapor Deposition, *Journal of Applied Physics*, 103, **2008**.
- [13] Morigaki, K., Physics of Amorphous Semiconductors, Imperial College Press, London, **1999**.
- [14] Street, R. A., Hydrogenated Amorphous Silicon, Cambridge University Press, Cambridge, **1991**.
- [15] Robertson, J., Theory of Defects In Amorphous Semiconductors, *Journal of Noncrystalline Solids*, 77-78, 37-46, **1985**.

- [16] Das,D., Barua, A.K.,Properties of a-SiO:H Films Prepared by RF Glow Discharge, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 60, 167-179, **2000**.
- [17] Haga, K., Wanatabe, H., Optical Properties of Plasma Deposited Silicon-Oxygen Alloy Film, *Japanese Journal of Applied Physics*, 29, 636-639, **1990**.
- [18] Knights, J. C., Street, R. A., Lucovsky, G., Electronics And Structural Properties of Plasma Deposited a-SiO_x:H, *Journal of Non Crystalline Solids*, 35-36, 279-284, **1980**.
- [19] Lin, C. H., Lee, S. C., Chen, Y.F., Strong Room Temperature Photoluminescence of Hydrogenated Amorphous Silicon Oxide and Its Correlation to Porous Silicon, *Applied Physics Letters*, 63, 7, 902, **1993**.
- [20] Haga, K., Yamamoto, K.,Kumano, M., Wanatabe, H., Wide Optical Band Gap a-Si:O:H Films Prepared From SiH₄-CO₂ Gas Mixture, *Japanese Journal of Applied Physics*, 25, 1, L39-L41, **1986**.
- [21] Gordijn, A., Microcrystalline Silicon for Thin-Film Solar Cells, Doktora Tezi, Utrecht Universitesi, Hollanda, **2005**.
- [22] Vetterl, O., Finger F., Carius, R., Hapke, P., Houben, L., Kulth, O., Lambertz, A., Muck, A., Rech, B., Wagner, H., Intrinsic Microcrystalline Silicon: a New Material for Photovoltaics, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 62, 73, **2000**.
- [23] Mohammad, E., Microcrystalline Silicon Thin Films Prepared by Hot-Wire Chemical Vapour Depositon, Murdoch Universitesi, Avusturalya, **2004**.
- [24] Reynolds, S., Carrier Mobility, Band Tails and Defects in Microcrystalline Silicon, *Journal of Physics: Conference Series*, 253, **2010**.
- [25] Meier, J, Vallat-Sauvain, E., Dubail, S., Kroll U., Dubail, J., Golay, S., Feitknecht, L., Torres, P., Fay S., Fisher, D., Shah A., Microcrystalline/Micromorph Silicon Thin Film Solar Cells Prepared by VHF-GD Technique, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 66, 73, **2001**.
- [26] Rath, J.K., Low Temperature Polycrystalline Silicon: a Review on Deposition, Physical Properties Solar Cell Applications, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 76, 431-487, **2003**.
- [27] Rath, J.K., Tichelaar, F.D., Meiling, H., Schropp, R.E.I., Hot-Wire CVD Poly Silicon Films for Thin Film Devices, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 507, 879, **1998**.
- [28] Rezek, B., Stuchlik, J., Fejfar, A., Kocka, J., Local Characterization of Electronic Transport in Microcrystalline Silicon Thin Films with Submicron Resolution, *Applied Physics Letters*, 74(10), 1475-1477, **1998**.
- [29] Shah, A.V., Meier, J., Vallat-Sauvain, E., Wyrsh, N., Kroll, U., Droz, C., Graf, U., Material and Solar Cell Research in Microcrystalline Silicon, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 78, 469-491, **2003**.
- [30] Will, D., Lerner, C., Fuhs, W. and Lips, K., Transport and Recombination Channels in Undoped Microcrystalline Silicon Studied by ESR and EDMR, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 467, 361, **1997**.
- [31] Meier, J., Flückiger, R., Keppner, H., Shah A., Complete Microcrystalline p-i-n Solar Cell-Crystalline or Amorphous Cell Behavior, *Applied Physics Letters*, 65 (7), 860-862, **1994**.

- [32] Poruba, A., Fejfar, A., Remes, Z., Springer, J., Vanacek, M., Kocka, J., Optical Absorption and Light Scattering in Microcrystalline Silicon Thin Films and Solar Cells, *Journal of Applied Physics*, 88, 148-160, **2000**.
- [33] Kondo M., Matsuda A., Thin-Film Solar Cells Next Generation Photovoltaics and Its Applications, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2004, Berlin, Editor: Hamakawa Y., 69-87p, **2004**.
- [34] Funde, A.M., Ali Bakr N., Kamble, D.K., Hawaldar, R.R., Amalnerkar, D.P., Jadkar, S.R., Influence of Hydrogenated Dilution on Structural Electrical and Optical Properties of Hydrogenated Nanocrystalline Silicon Thin Films Prepared by PECVD, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 92, 1217-1223, **2008**.
- [35] Yu,D., Lee, S., Hwanga, G. S., On The Origin Of Si Nanocrystal Formation in a Si Suboxide Matrix, *Journal Of Applied Physics*, 102, 084309 , **2007**.
- [36] Carrier, P., Curvature Effects on Optical Response of Si Nanocrystals in SiO₂ Having Interface Silicon Suboxides, *Physical Review B*, 80, 075319, **2009**.
- [37] Das, D.,Jana, M., Barua, A.K., Characterization of Undoped μ c-SiO:H Films Prepared From (SiH₄+CO₂+H₂) Plasma in RF Glow Discharge, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 63, 285-297, **2000**.
- [38] Zhu, M., Chen, G., Chen, P., Green/Blue Light Emission and Chemical Feature of Nanocrystalline Silicon embedded in Silicon-Oxide Thin Film, *Applied Physics A* 65, 195–198, **1997**.
- [39] Li, W., Xia, D., Wang, H., Zhao, X., Hydrogenated Nanocrystalline Silicon Thin Film Prepared by RF-PECVD at High Pressure, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 356, 2552–2556, **2010**.
- [40] Iftiqar, S. M., The Roles of Deposition Pressure and RF Power in Optoelectronic Properties of a-SiO:H, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 31, 1630-1641, **1998**.
- [41] Smith, F. W., Yin, Z., Free Energy Model For Bonding in a-SiO_x:H Si Alloys, *Journal Of Non Crystalline Solids*, 137-138, 871-874, **1991**.
- [42] Matsuda, A., Microcrystalline Silicon Growth and Device Application, *Journal of Noncrystalline Solids*, 1-12, 338-340, **2004**.
- [43] Matsuda, A., Takai, M., Nishimoto T., Kondo, M., Control of Plasma Chemistry for Preparing Highly Stabilized Amorphous Silicon at High Growth Rate, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 78, 3-26, **2003**.
- [44] Matsuda, A., Formation Kinetics and Control of Microcyrstalline in c-Si:H From Glow Discharge Plasma, *Journal of Noncrystalline Solids*, 59 & 60, 767-774, **1983**.
- [45] Emel'yanov, V. I., Seminogov, V. N., Effect of Annealing Temperature on the Crystal Phase Fraction in Silicon Nanoclusters in a Silicon Oxide Matrix, *Technical Physics Letters*, 32, 12, **2006**.
- [46] Maslova, N. E.; Antonovsky, A. A.; Zhigunov, D. M.; Timoshenko, V. Yu.; Glebov, V. N.; Seminogov, V. N, Raman Studies Of Silicon Nanocrystals Embedded in Silicon Suboxide Layers, *Semiconductors*, vol. 44, 1040-1043, **2010**.
- [47] Rath, J.K., Klerk, L.A., Gordijn, A., Schropp R.E.I., Mechanism of Hydrogen Interaction with the Growing Silicon Film, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90,3385-3393, **2006**.

- [48] Rath, J.K., Franken R.H.J., Gordijn, A., Schropp, R.E.I., Goedheer, W.J., Growth Mechanism of Microcrystalline Silicon at High Pressure Condition, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 338-340, 56-60, **2004**.
- [49] Kim, J. H., Jeon, K. A., Leea, S. Y., Formation Mechanism and Optical Properties Of Nanocrystalline Silicon In Silicon Oxide, *Journal Of Applied Physics*, 98, 014303, **2005**.
- [50] Jan H. Van Der Merwe, Theoretical Considerations in Growing Uniform Epilayers, *Interface Science*, 1, Issue 1, 77-86, **1993**.
- [51] Swanepoel, R., Determination of the Thickness and Optical Constants of Amorphous Silicon, *Journal of Physics E: Sci. Instrum.*, 16, 1214, **1983**.
- [52] Pankove, J. I., Optical Processes in Semiconductors, Dover Publication, New York, 422, **1975**.
- [53] Mok, T.M., O'Leary, S.K., 2007, the Dependence of the Tauc and Cody Optical Gaps Associated with Hydrogenated Amorphous Silicon on the Film Thickness: α I Experimental Limitations and the Impact of curvature in the Tauc and Cody Plots, *Journal of Applied Physics*., 102 (113525), **2007**.
- [54] Tauc, J., Grigorovici, R., Vancu, A., Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium, *Physics Status Solidi. B*, 15(2), 627-637, **1966**.
- [55] Cody G.D., Brooks B.G., Abeles B., Optical Absorption Above the Optical Gap of Amorphous Silicon Hydride, *Solar Energy Materials*, 8(1-3), 231-240, **1982**.
- [56] Blakemore, J.S., Solid State Physics 2nd, Cambridge University Press, W.B. Saunders Company, **1974**.
- [57] Vanecek, M., Kocka, J., Stuchlik, J., Triska, A., Direct Measurement of Gap States and Band Tail Absorption by Constant Photocurrent Method in Amorphous Silicon, *Solid State Communications*, 39 (11), 1199-1202, **1981**.
- [58] Ötkü, Ö. Kodolbaş, A.O., Güngör, T. Tolunay, H., a-Si:H ve a-Si_{1-x}C_x:H Alaşımlarının Elektronik ve Optik Karakterizasyonu, TBAG, Proje No: TBAG-1266, **1997**.
- [59] Simmons, J.G. and Taylor, W., Nonequilibrium Steady-State Statistics and Associated Effects for Insulator and Semiconductors Containing an Arbitrary Distribution of Traps, *Physical Review B*, 4(2), 502-512, **1971**.
- [60] Kocka, J., Vanecek, M. and Triska, A., Energy and Density of Gap States in a-Si:H, Amorphous Silicon and Related Materials, Editor: Fritzsche H., world Scientific Publishing Co., 297-327, **1988**.
- [61] Urbach F., The Long-Wavelength Edge of Photographic Sensitivity and of the Electronic Absorption of Solids, *Physical Review*, 92, 1324, **1953**.
- [62] Cody, G.D., Urbach Edge of Crystalline and Amorphous Silicon a Personal Review, *Journal of Noncrystalline Solids*, 141, 3-15, **1992**.
- [63] Studenyak, I., Kranjčec, M., Kurik, M., Urbach Rule in Solid State Physics, *International Journal of Optics And Applications*, 4(3), 76-83, **2014**.
- [64] Janssen, R., Janotta, A., Optical and Electrical Properties of Doped Amorphous Silicon Suboxides, *Physical Review B*, 60, 19, **1999**.

- [65] Yoshida, K., Umezu, I., Effect of Structure on Radiative Recombination Processes in Amorphous Silicon Suboxide Prepared by RF Sputtering, *Journal Of Applied Physics*, 92, 10, **2002**.
- [66] Gordijn, A., Microcrystalline Silicon for Thin-Film Solar Cells, Doktora Tezi, Utrecht Universitesi, Hollanda, **2005**.
- [67] Kroely, L., Process and Material Challenges in the High Rate Deposition of Microcrystalline Silicon Thin Films and Solar Cells by Matrix Distributed Electron Cyclotron Resonance Plasma, Doktora Tezi, Laboratoire de Physique des Interfaces et des Couches Minces, **2010**.
- [68] Ma, Z., Liao, X., Zheng, W., Yu, J., Chu, J., Raman Scattering and Infrared Absorption of Silicon Nanocrystals in Silicon Oxide Matrix, Proc. SPIE 4086, Fourth International Conference on Thin Film Physics and Applications, 258, **2000**.
- [69] Tsu, D. V., Lucovsky, G., Davidson, B. N., Effects of The Nearest Neighbors and The Alloy Matrix On SiH Stretching Vibrations in The Amorphous SiO_xH (0<x<2) Alloy System, *Physical Review B*, 40, 1795, **1989**.
- [70] Lucovsky, G., Yang, J., Chao S. S., Tyler, J. E., Czubytyj, W., Oxygen-Bonding Environments in Glow-Discharge-Deposited Amorphous Silicon-Hydrogen Alloy Films, *Physical Review B*, 28, 3225, **1983**.
- [71] Burchielli, M., Conte, G., Fameli, G., Felici, C., Rossi, M.C., Rubino, A., Salvatoria, S., Villani, F., Functional Properties of Silicon Nanocrystals in Oxygen-Rich Amorphous Matrices Formed by Laser Irradiation of Substoichiometric Silicon Oxides, *Materials Science and Engineering C*, 19, 175-179, **2002**.
- [72] Liui Y., Very High Frequency Plasma Deposited Amorphous/Nanocrystalline Silicon Tandem Solar Cells on Flexible Substrate, Doktora Tezi, Utrecht Universitesi, Hollanda, **2010**.
- [73] Eren, T., Hidrojenlendirilmiş Nanokristal Silisyum (nc-Si:H) Tek Katman Örneklerin Üretimi İle Elektronik Ve Optik Özelliklerinin İncelenmesi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, **2013**.
- [74] Itohi T., Yamamoto K., Ushikoshi, K., Nonomura, S., Nitta S., Characterization and Role of Hydrogen in nc-Si:H, *Journal of Noncrystalline Solids*, 266-269, 201-205, **2000**.
- [75] Iqbal Z., Webb A. P. And Veprek S., Polycrystalline Silicon Films Deposited in a Glow Discharge at Temperatures Below 250°C, *Applied Physics Letters*, 36 (2), 163-165, **1980**.
- [76] Vanecek M., Poruba A., Remes Z., Beck N., Nesladek M., Optical Properties of Microcrystalline Materials, *Journal of Noncrystalline Solids*, 227-230, 967, **1998**.
- [77] Samanta, A., Das, D., Studies on The Structural Properties of SiO_xH Films Prepared From (SiH₄+CO₂+He) Plasma in RF-PECVD, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93, 588–596, **2009**.
- [78] Beard, M. C., Knutsen, K. P., Yu, P., Luther, J. M., Song, Q., Metzger, W. K., Ellingson, R. J., Nozik, A. J., Multiple Exciton Generation in Colloidal Silicon Nanocrystals, *Nano Letters*, Vol. 7, No. 8, 2506-2512, **2007**.

ÖZGEÇMİŞ

Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı : Kemal RÜZGAR
Doğum Yeri : Gazimağusa/KKTC
Medeni Hali : Bekar
E-posta : kruzgar@hacettepe.edu.tr

Eğitimi

Lise : Bülent Ecevit Anadolu Lisesi
Lisans : Hacettepe Üniversitesi Fizik Mühendisliği Bölümü
Yüksek Lisans : Hacettepe Üniversitesi Fizik Mühendisliği Bölümü

Yabancı Dil ve Düzeyi

- İngilizce (iyi)

İş Deneyimi

-

Deneyim Alanları

-

Tezden Üretilmiş projeler ve Bütçesi

-

Tezden Üretilmiş Yayınlar

-

Tezden Üretilmiş Tebliğ ve/veya Poster Sunumu ile Katıldığı Toplantılar

Science and Application of Thin Film 2014 (poster sunumu)

EK 1: ÖRNEK BÜYÜTME PARAMETRELERİ

Tez çalışması için üretilen örneklerin büyütme parametreleri (tüm örnekler 1900 mTorr kazan basıncı altında, 150 °C alttaş sıcaklığında, 62 mW/cm² RF güç yoğunluğu ve 120 dk. süre ile büyütülmüştür.)

Örnek Adı		SiH ₄ (sccm) (±1 sccm)	CO ₂ (sccm) (±1 sccm)	H ₂ (sccm) (±3 sccm)	R _{CO2} (%)	d _H (%)
K Ü M E 1	K6	1	1	100	50 ± 10	99 - 5
	K7	1	2	100	66 ± 6	99 - 5
	K8	1	3	100	75 ± 3	99 - 5
	K9	1	4	100	80 ± 3	99 - 5
	K11	1	5	100	83 ± 1	99 - 5
K Ü M E 2	K13	5	0	100	0	95 ± 5
	K14	5	5	100	50 ± 6	95 ± 5
	K15	5	10	100	66 ± 3	95 ± 5
	K16	5	15	100	75 ± 2	95 ± 5
	K17	5	20	100	80 ± 1	95 ± 5
	K18	5	1	100	16 ± 4	95 ± 5
	K19	5	2	100	29 ± 7	95 ± 5
	K20	5	3	100	38 ± 6	95 ± 5
	K21	5	4	100	45 ± 5	95 ± 5
K Ü M E 3	K23	10	1	101	10 ± 8	90 ± 5
	K24	10	2	101	16 ± 7	90 ± 5
	K25	10	4	101	28 ± 5	90 ± 5
	K26	10	5	101	33 ± 4	90 ± 5
	K27	10	6	101	38 ± 4	90 ± 5
	K28	10	8	101	44 ± 1	90 ± 5
	K29	10	10	101	50 ± 2	90 ± 5

EK 2: ÖRNEKLERİN HİDROJEN VE OKSİJEN KONSANTRASYONLARI

Tez çalışması sırasında büyütülen ince film örneklerin üretimi sırasında gaz karışımı içine akıtılan karbondioksit gazı ve hidrojen gazı akış miktarları ve bu akışlarla oluşan hidrojen ve oksijen konsantrasyonları çizelgesi.

Örnek Adı		$f[\text{SiH}_4]$ (± 1 sccm)	$f[\text{CO}_2]$ (± 1 sccm)	$f[\text{H}_2]$ (±3 sccm)	[O] (± 5 at.%)	[H] (± 5 at.%)
K Ü M E 1	K6	1	1	100	10,3	3,9
	K7	1	2	100	14,2	5,0
	K8	1	3	100	16,3	4,8
	K9	1	4	100	18,2	3,9
	K11	1	5	100	19,5	4,3
K Ü M E 2	K13	5	0	100	2,7	5,0
	K14	5	5	100	8,5	6,8
	K15	5	10	100	9,4	4,9
	K16	5	15	100	15,2	6,2
	K17	5	20	100	10,8	6,6
	K18	5	1	100	3,2	3,6
	K19	5	2	100	4,1	5,8
	K20	5	3	100	5,0	5,9
	K21	5	4	100	4,6	4,0
K Ü M E 3	K23	10	1	101	3,8	9,3
	K24	10	2	101	2,7	5,8
	K25	10	4	101	3,9	5,5
	K26	10	5	101	4,7	11,4
	K27	10	6	101	4,8	8,5
	K28	10	8	101	4,3	5,1
	K29	10	10	101	7,10	7,8

EK 3: ÖRNEKLERİN KRİSTALLEŞME DEĞERLERİ

Tez çalışması sırasında üretilen örneklerin Raman saçılma spektrumuna göre uygun gauss fonksiyonu atama yöntemi ile hesaplanan kristalleşme oranları ve bu kristalleşmelerin görüldüğü dalga sayıları çizelgesi.

	Örnek Adı	k_c (cm^{-1})	k_m (cm^{-1})	k_a (cm^{-1})	I_c (r.b.)	I_m (r.b.)	I_a (r.b.)	X_c (%)
K Ü M E 1	K6	498±2		478±2	19±2		1,5x10 ³ ± 1x10 ²	1,2±1
	K7	501±1		470±2	3 x10 ³ ±9 x10 ²		2,6x10 ⁴ ± 1,2 x10 ⁴	1±1
	K8			482±2			6 x10 ³ ± 4 x10 ³	0
	K9			475±7			1,9 x10 ⁴ ± 9 x10 ³	0
	K11			482±1			3,8 x10 ³ ±3,4 x10 ³	0
K Ü M E 2	K13	498±2		475±2	1,7 x10 ³ ±2,26		3,5 x10 ³ ± 9,8 x10 ²	32±3
	K14	500±2		469±8	6,2x10 ² ± 1,5 x10 ²		2,9 x10 ³ ± 1,5 x10 ²	18±2
	K15	515±1		469±4	4,1x10 ² ± 1 x10 ²		1,7 x10 ³ ± 1 x10 ²	19±3
	K16	512±1		482±4	1,5x10 ² ± 10		8 x10 ² ± 1 x10 ²	16±2
	K17	510±1	502±1	470±6	2,7x10 ³ ± 5 x10 ²	6,7x10 ³ ± 7,2 x10 ²	1,2 x10 ⁴ ±1 x10 ³	67±9
	K18	503±1		489±2	1,1 x10 ² ± 12		2,3 x10 ⁴ ± 1 x10 ³	33±5
	K19	509±1		487±3	7,1 x10 ³ ± 1 x10 ²		2,8 x10 ⁴ ± 1 x10 ³	20±3
	K20	505±2		482±3	1,6 x10 ³ ± 1 x10 ²		2 x10 ⁴ ± 1 x10 ³	7±2
	K21	508±1		490±2	1,5 x10 ⁴ ± 1 x10 ³		3,7x10 ³ ± 1 x10 ²	60±7

K Ü M E 3	K23	513±1		487±2	1,0 x10 ³ ± 2x10 ²		7,6 x10 ³ ± 1x10 ³	12±3
	K24	510±1		483±3	2,2 x10 ³ ± 2x10 ²		3,7 x10 ³ ± 1 x10 ²	37±6
	K25	506±2		490±2	4,1 x10 ³ ± 1 3x10 ²		2,1 x10 ⁴ ± 1 x10 ³	16±2
	K26	500±2		490±3	1,2 x10 ⁴ ± 1 x10 ³		8 x10 ³ ± 1 x10 ²	50±5
	K27	505±2		487±5	5,6 x10 ² ± 1x10 ¹		3,8 x10 ³ ± 2x10 ²	12±4
	K28	513±1		482±2	4,3x10 ² ± 50		5,1 x10 ³ ± 3 x10 ²	8±3
	K29	505±2		478±3	1,3x10 ³ ± 40		8 x10 ³ ± 2 x10 ²	13±3

EK 4: ÖRNEKLERİN OPTİK BANT ARALIKLARI

Tez çalışması sırasında büyütülen örneklerin kalınlık, kırma indisi ve Tauc optik bant aralıkları.

Örnek adı		R _{CO2} (%)	d _H (%)	Kalınlık (d)	Kırma indisi, n	Eg Tauc (eV)
K Ü M E 1	K6	50	99±1	215±40	2,5±0,6	2,19±0,2
	K7	66	99±1	300±40	2,4±0,6	2,10±0,2
	K8	75	99±1	250±40	2,3±0,6	2,12±0,2
	K9	80	99±1	266±40	2,3±0,6	2,07±0,2
	K11	83	99±1	208±40	2,2±0,6	2,11±0,2
K Ü M E 2	K13	0	95±1	588±20	2,72±0,2	1,81±0,1
	K14	50	95±1	441±20	2,54±0,2	1,92±0,1
	K15	66	95±1	464±20	2,4±0,2	2,05±0,1
	K16	75	95±1	350±20	2±0,2	2,17±0,1
	K17	80	95±1	390±20	2,29±0,2	2,1±0,1
	K18	16	95±1	800±20	2,87±0,2	1,83±0,1
	K19	29	95±1	461±20	2,56±0,2	1,86±0,1
	K20	38	95±1	440±20	2,58±0,2	1,93±0,1
	K21	45	95±1	564±20	2,3±0,2	1,87±0,1
K Ü M E 3	K23	10	90±2	404±20	2,35±0,2	1,82±0,1
	K24	16	90±2	525±20	2,73±0,2	1,85±0,1
	K25	28	90±2	430±20	2,74±0,2	1,77±0,1
	K26	33	90±2	346±20	2,35±0,2	1,94±0,1
	K27	38	90±2	429±20	2,74±0,2	1,83±0,1
	K28	44	90±2	455±20	2,68±0,2	1,8±0,1
	K29	50	90±2	404±20	2,45±0,2	1,8±0,1

EK 5: FTIR KONSANTRASYON HESABI

FTIR konsantrasyon hesabı:

$$I = I_0 e^{-\alpha d}$$

Burada I_0 FTIR spektrumu ölçülecek örnek üzerine gelen birincil ışın şiddeti, I ise örnekten örnek içinde d kadar kalınlık geçtikten sonra kalan şiddettir. α burada soğurma katsayısıdır. FTIR spektrumları iki şekilde alınabilir. Bunlardan biri absorbens spektrumu diğeri ise geçirgenlik spektrumudur. Geçirgenlik spektrumu şu şekilde bulunmaktadır.

$$TR(k) = \frac{I(k)}{I_0(k)}$$

TR burada geçirgenlik olmak üzere, k ise geçirgenliğin hangi dalga sayısında alındığını göstermektedir.

Absorbans spektrumuna bakıldığında absorbens değeri şu şekilde bulunmaktadır:

$$AB(k) = -\ln[TR(k)]$$

FTIR'dan bulunan absorbens değerleri soğurma katsayısı değerleri değildir. Genellikle ölçümler kalınlıktan bağımsız yapıldığından gerçek soğurma katsayısı değerleri yerine bağıl bir soğurma değeri verir. Bu değerleri gerçek soğurma değerlerine çevirmek için ölçülen örneklerin kalınlıklarının bilinmesi gerekmektedir.

Kalınlığı d olan bir örnek için soğurma katsayısı:

$$\alpha(cm^{-1}) = -\frac{\ln[TR]}{d(cm)}$$

şeklinde bulunabilir.

Örneklerin içerdiği oksijen ve hidrojen konsantrasyonlarının hesaplanabilmesi için:

$$[O](\%at.) = A(O)I(980 \text{ cm}^{-1}), \quad A(O) = 0.156 \frac{\%at.}{eV.cm^{-1}}$$

$$[H](\%at.) = A(H)I(2090 \text{ cm}^{-1}), \quad A(H) = 0.77 \frac{\%at.}{eV.cm^{-1}}$$

bağıntıları kullanılır.

$A(O)$ ve $A(H)$ kalibrasyon katsayıları olmak üzere I aranan bağa tipine ilişkin pik değerinin altında kalan alandır ve şu şekilde hesaplanır.

$$I = \int_{X \text{ cm}^{-1}} \alpha dE$$

X ile gösterilen değer integralin hangi değer civarında alınacağını ifade eder ve bu değer oksijen için 980 cm^{-1} hidrojen için ise 2090 cm^{-1} civarındadır.

İntegral boyutu eV.cm^{-1} olmalıdır. Bu sebeple alınan integralde kullanılması gereken terim absorbands değil kalınlık yardımıyla bulunan soğurma katsayısıdır. İntegralin değişik

biçimlerde yazılması mümkün olsa da $(I = \int_{X \text{ cm}^{-1}} \alpha(k)dk)$ enerji boyutunda yazılması en uygun hesaplama şeklidir.

Konsantrasyonların hesaplanması için I integralinin sonucu eV.cm^{-1} biriminde olmalıdır. Bu sebeple enerji dalgasayısı dönüşümlü yapılarak integral sonucu istenen boyutta elde edilir. Daha sonra konsantrasyon formülüne yerleştirilen integral ile konsantrasyon doğru şekilde hesaplanır.