

**PLAZMA İLE BİRİKTİRİLMİŞ NANOKRİSTAL
SİLİSYUM FİMLERİN DÜŞÜK ALTTABAN
SICAKLIK OPTİMİZASYONU**

**2012
YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK**

Sema UYSAL

**PLAZMA İLE BİRİKTİRİLMİŞ NANOKRİSTAL SİLİSYUM FİMLERİN
DÜŞÜK ALTTABAN SICAKLIK OPTİMİZASYONU**

Sema UYSAL

**Karabük Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalında
Yüksek Lisans Tezi
Olarak Hazırlanmıştır**

**KARABÜK
Haziran 2012**

Sema UYSAL tarafından hazırlanan "PLAZMA İLE BİRİKTİRİLMİŞ NANOKRİSTAL SİLİSYUM FİLMLEİN DÜŞÜK ALTTABAN SICAKLIK OPTİMİZASYONU" başlıklı bu tezin Yüksek Lisans Tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Yrd. Doç. Dr. Tamila ANUTGAN
Tez Danışmanı, Fizik Anabilim Dalı

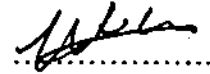


Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Fizik Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir. 28/06/2012

Ünvanı. Adı SOYADI (Kurumu)

İmzası

Başkan : Prof. Dr. İsmail ATILGAN (KBÜ)



Üye : Yrd. Doç. Dr. Tamila ANUTGAN (KBÜ)



Üye : Yrd. Doç. Dr. Habibe USLU (KBÜ)



...../...../2012

KBÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu, bu tez ile, Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Nizamettin KAHRAMAN
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü



“Bu tezdeki tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu; ayrıca bu kuralların ve ilkelerin gerektirdiği şekilde, bu çalışmadan kaynaklanmayan bütün atıfları yaptığımı beyan ederim.”

Sema UYSAL

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

PLAZMA İLE BİRİKTİRİLMİŞ NANOKRİSTAL SİLİSYUM FİMLERİN DÜŞÜK ALTTABAN SICAKLIK OPTİMİZASYONU

Sema UYSAL

Karabük Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

Tez Danışmanı:

Yrd. Doç. Dr. Tamila ANUTGAN

Haziran 2012, 67 sayfa

Bu çalışmada, hidrojenlenmiş nanokristal silisyum (nc-Si:H) filmler endüstriyel olarak kabul edilen kapasitif eşleşmiş plazma destekli kimyasal buhar biriktirme (PECVD) tekniği kullanılarak düşük alttaban sıcaklıklarında (T_s) üretildi. Biriktirme esnasında silan gazı hidrojen ile yüksek oranında seyreltildi ve daha önce optimize edilmiş yüksek radyo frekans (RF) güç yoğunluğu kullanıldı. Yüksek RF güç yoğunluğunun oluşturduğu yüksek enerjili iyon bombardımanı alttaban sıcaklığında kararsızlığa sebep olduğu gözlemlendi. Bundan dolayı ilk önce, kullanılan yüksek RF güç yoğunluğu için en düşük kararlı T_s 'yi saptamak amacıyla filmler değişen T_s 'lerde büyütüldü ve bu sıcaklık 80 °C olarak belirlendi. Daha sonra, nc-Si:H ince filmler $T_s = 80$ °C – 200 °C aralığında büyütüldü ve filmlerin yapısal, optik ve elektriksel özellikleri üzerine T_s 'nin etkisi sistematik bir şekilde incelendi. Ayrıca, filmler mevcut PECVD sisteminin hem gaz girişinin altında hem de uzağında büyütüldü, böylece iki örnek yer için her T_s 'de karşılaştırma çalışması yapıldı. Film

karakterizasyon ölçümleri X-ışını kırınım, Fourier dönüşümlü kızılötesi ve morötesi-görünür bölge geçirgenlik spektroskopisi yöntemleri kullanılarak gerçekleştirildi. Sonuç olarak, elde edilen verilerden, üretilen nc-Si:H filmlerin optimum T_s 'si esnek plastik alttabanlar üzerine ince film aygıt uygulamaları amacıyla belirlendi.

Anahtar Sözcükler : hidrojenlenmiş nanokristal silisyum film, PECVD tekniği, düşük alttaban sıcaklığı, Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi, morötesi-görünür bölge geçirgenlik spektroskopisi

Bilim Kodu : 202.1.166

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

LOW SUBSTRATE TEMPERATURE OPTIMIZATION OF PLASMA DEPOSITED NANOCRYSTALLINE SILICON FILMS

Sema UYSAL

Karabük University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Physics

Thesis Advisor:

Assist. Prof. Dr. Tamila ANUTGAN

June 2012, 67 pages

In this work, hydrogenated nanocrystalline silicon (nc-Si:H) films were produced by the industrially accepted capacitively-coupled plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) technique at low substrate temperatures (T_s). During deposition, silane gas was highly diluted by hydrogen and the previously optimized high radio frequency (RF) power density was utilized. It was observed that the high-energy ion bombardment due to the high power density led to the substrate temperature instability. Therefore firstly, to establish the lowest stable T_s for the utilized high RF power density, the films were deposited at floating T_s and this temperature was determined to be 80 °C. Afterwards, nc-Si:H thin films were produced within $T_s = 80$ °C – 200 °C interval and the effect of T_s on the structural, optical and electrical properties of the films was investigated in a systematic way. In addition, the films were grown both directly under the gas inlet of the PECVD system at hand and away from it, so that the comparison study was done on the two sample positions at each

T_s . The film characterization measurements were utilized by X-ray diffraction, Fourier transform infrared and UV-visible transmittance spectroscopy methods. Finally, from the obtained data, the optimum T_s of the deposited nc-Si:H films was determined for the applications of thin film devices produced on flexible plastic substrates.

Keywords : hydrogenated nanocrystalline silicon film, PECVD technique, substrate temperature, Fourier transform infrared spectroscopy, UV-visible transmittance spectroscopy

Science Code : 202.1.166

TEŞEKKÜR

Bu tez alıőmasının planlanmasında, araőtırılmasında, yürütülmesinde ve oluşumunda ilgi ve desteğini esirgemeyen, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, yönlendirme ve bilgilendirmeleriyle çalıőmamı bilimsel temeller ışığında şekillendiren sayın hocam Yrd. Doç. Dr. Tamila ANUTGAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca, bu tez çalıőmasına ait filmlerin büyütülmesinde ve optik özelliklerin tartışılmasında yardımcı olan Prof. Dr. İsmail ATILGAN ve Yrd. Doç. Dr. Mustafa ANUTGAN'a teşekkür ederim.

Bugünlere gelmemi sağlayan, her zaman desteklerini benden esirgemeyen, her koşulda yanımda olan sevgili aileme içtenlikle teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

KABUL	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.
ÖZET	iv
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xv
BÖLÜM 1	1
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2	4
HİDROJENLENMİŞ AMORF VE NANOKRİSTAL SİLİSYUM FİMLER	4
2.1. FİZİKSEL ÖZELLİKLER	4
2.2. ELEKTRONİK DURUM YOĞUNLUĞU	6
2.3. BÜYÜTME TEKNİĞİ.....	10
2.4. BÜYÜME MODELLERİ.....	17
2.5. OPTİK ÖZELLİKLER.....	20
2.6. İLETKENLİK ÖZELLİKLERİ.....	26
2.7. HİDROJENLENMİŞ NANOKRİSTAL SİLİSYUMUN DÜŞÜK ALTTABAN SICAKLIĞINDA BÜYÜTÜLMESİ ÜZERİNE YAPILAN LİTERATÜR TARAMASI	28
BÖLÜM 3	29
HİDROJENLENMİŞ NANOKRİSTAL SİLİSYUM İNCE FİMLERİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYON DENEYLERİ.....	29
3.1. PECVD REAKTÖR.....	29
3.2. X-IŞINI KIRINIM (XRD) SPEKTROSKOPİSİ.....	32

	<u>Sayfa</u>
3.3. FOURIER DÖNÜŞÜMLÜ KIZILÖTESİ (FTIR) SPEKTROSKOPİSİ	35
3.3.1. Michelson İnterferometresi.....	35
3.3.2. Fourier Dönüşümü	37
3.3.3. Mevcut FTIR Sistemi	37
3.3.4. FTIR Spektroskopi Verilerinin Ölçümü ve İşlenmesi.....	38
3.3.5. nc-Si:H'un FTIR Spektrumundaki Bağ Konfigürasyonları.....	41
3.4. UV-GÖRÜNÜR BÖLGE GEÇİRGENLİK SPEKTROSKOPİSİ.....	44
3.5. DEĞİŞEN ALTTABAN SICAKLIĞI ALTINDA BÜYÜTÜLEN HİDROJENLENMİŞ NANOKRİSTAL SİLİSYUM FİLMER	45
BÖLÜM 4	48
BULGULAR VE TARTIŞMALAR	48
4.1. BULGULAR	48
4.1.1. Büyüme Hızı.....	48
4.1.2. XRD Spektroskopisi	48
4.1.3. FTIR Spektroskopisi	49
4.1.4. UV-Görünür Bölge Geçirgenlik Spektroskopisi	53
4.1.5. Yanal Karanlık İletkenliği	56
4.2. TARTIŞMALAR.....	56
BÖLÜM 5	59
SONUÇLAR	59
KAYNAKLAR	61
ÖZGEÇMİŞ	61

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.1. Esnek plastik üzerine 2011 yılında Samsung tarafından büyütülen ekran	2
Şekil 2.1. Si malzemelerin 2 boyutta şematik gösterimi: a) c-Si, b) a-Si, c) a-Si:H ve d) nc-Si:H.	4
Şekil 2.2. nc-Si:H'un yüksek çözünürlüklü geçirmeli elektron mikroskobu ile elde edilen görüntüsü. Dairesel eklenti küçük alan kırınım desenini, grafik ise amorf dokunun içerdiği nanokristallerin boyut dağılımı ve sayı yoğunluğunu gösterir	5
Şekil 2.3. nc-Si:H'daki hacimsel kristal ve amorf oranlarının H seyreltme oranı ile değişiminin şematik gösterimi. Kristal hacmi yüksek olan nc-Si:H filmler için nanokristaller mikron büyüklükteki kümelere sıkıca birleşmektedir	6
Şekil 2.4. Si malzemelerin bant yapısı: a) c-Si, b) a-Si, c) a-Si:H ve d) nc-Si:H.	7
Şekil 2.5. a-Si:H'un elektronik durum yoğunluğu	8
Şekil 2.6. Katkılanmamış a-Si:H'un yasak enerji aralığındaki DOS. VB, toplam verim fotoelektron spektroskopisi ile ölçülen a-Si:H'un dolu DOS ile ifade edilmiştir	9
Şekil 2.7. a-Si:H ve alaşımlarının büyütülmesi için tipik RF diyot plazma reaktörün şematik diyagramı	10
Şekil 2.8. Farklı RF güç ve SiH ₄ /H ₂ oranına bağlı olarak amorf veya nanokristal Si filmlerin büyüme koşullarını gösteren diyagram	15
Şekil 2.9. SiH ₄ plazması ile büyütülen filmlerin H konsantrasyonun ve kusur yoğunluğunun T _s ile değişimi	15
Şekil 2.10. a-Si:H'un büyüme modeli	17
Şekil 2.11. nc-Si:H için yüzey difüzyon büyüme modeli	18
Şekil 2.12. nc-Si:H için aşındırma büyüme modeli	19
Şekil 2.13. nc-Si:H için kimyasal tavlama büyüme modeli	19
Şekil 2.14. a-Si:H'un DOS'unu yaklaşık olarak gösteren diyagram. Yerleşmiş VB kuyruk durumlarının yoğunluğu kolay gösterilmesi için abartılı çizilmiştir	21
Şekil 2.15. a-Si ve c-Si'daki belirli VB durumun optik geçişleri	22
Şekil 2.16. Yarıiletkenlerde: a) direkt bant aralığı için VB ve İB'nin ekstremumları aynı momentumdadır, b) dolaylı bant yapısı için fononlar ile foton enerjisinin yetersizliğinin telafisi olmaktadır	22

Şekil 2.17. Bu tez çalışmasında 160 °C’de üretilen nc-Si:H filmin $(h\nu\alpha)^{1/2}$ ’nin foton enerjisine karşılık çizimi. Buradan E_G^{Tauc} bulunur.	24
Şekil 2.18. Bu tez çalışmasında 160 °C’de üretilen nc-Si:H filmin soğurma katsayısının foton enerjisine karşılık çizimi. Buradan E_{04} bulunur.	24
Şekil 2.19. Bu tez çalışmasında 160 °C’de üretilen nc-Si:H filmin $h\nu\alpha^2$ ’nin foton enerjisine karşılık çizimi. Buradan Urbach enerjisi, E_0 bulunur.	25
Şekil 3.1. Bu çalışmadaki nc-Si:H ince filmlerin biriktirilmesinde kullanılan PECVD sistemi	30
Şekil 3.2. Mevcut PECVD sisteminin reaktör odası. Alttabanlar topraklanmış alt elektroda konuldu. 1 orta ve 1 kenar olmak üzere 2 örnek seti oluşturuldu	31
Şekil 3.3. Kristaldeki örgü atomları ile X-ışını etkileşiminin görsel anlatımı	33
Şekil 3.4. İki paralel örgü düzlemlerinden saçılan X-ışınlarının yapıcı (solda) ve yıkıcı (sağda) girişiminin şematik diyagramı	33
Şekil 3.5. 160 °C’de üretilen nc-Si:H filmin XRD spektrumu. (111) XRD tepesinin oturturulması: Peak Fit v4.12 programını kullanarak ilk önce ele alınmayacak kısımlar veriden çıkarıldı, Gauss dağılımını kullanarak verideki tepenin üzerine oturtulma yapıldı. Büyütülmüş şekilde (111) XRD tepesine ait veri ve oturturulan tepe gözükmemektedir.	34
Şekil 3.6. Michelson interferometresi: a) şematik gösterimi, b) tek IR frekanstan sinüs dalgası ile sonuçlanan girişim deseni, c) 10 tane farklı frekansa sahip sinüs dalgalar ve d) onların girişimi.....	36
Şekil 3.7. Mevcut FTIR spektroskopi sistemi.....	38
Şekil 3.8. Bu tez çalışmasında 160 °C’de üretilen nc-Si:H filmin FTIR spektroskopi verisi: IR geçirgenliğinin dalga sayısına karşılık çizimi.	39
Şekil 3.9. Sonsuz kalınlıkta şeffaf bir alttaban üzerindeki film tarafından soğurulan elektromanyetik alanın yansıtılması ve geçirilmesi.....	40
Şekil 3.10. IR geçirgenlik ölçümünden elde edilen $(\alpha = (1/d)\ln(1/T))$ denklemini kullanarak soğurma katsayısının dalga sayısına karşılık çizimi.	40
Şekil 3.11. 160 °C’de üretilen nc-Si:H ince filme ait ana çizgisi düzeltilmiş IR soğurma spektrumunun Peak Fit v4.12 programı kullanılarak tepe ayrıştırılma işlemi. Her bir tepeye (P_1, P_2, \dots) karşılık gelen modlar Bölüm 3.3.5’te verildi.....	41
Şekil 3.12. Si-H _x titreşim modları ve onlara karşılık gelen hesaplanmış frekanslar	42
Şekil 3.13. Si-O ₂ IR titreşim modları.....	43

Şekil 3.14. UV-görünür bölge geçirgenlik spektroskopisi için kullanılan sistem	45
Şekil 3.15. Değişen T_s 'nda büyüyen nc-Si:H ince film örneğine ait T_s 'nin film biriktirme zamanına karşı grafiği.	46
Şekil 3.16. Yanal (lateral) σ , nc-Si:H film/cam yapı üzerinde büyütülen düzlemsel Al elektrotlardan (iki elektrot arasındaki mesafe 1 mm) karanlık koşullarda alınan I-V ölçümlerinden elde edildi.	47
Şekil 4.1. nc-Si:H filmlerin orta ve kenar örneklerinin UV-görünür bölge geçirgenlik ve profilometre ölçümlerinden elde edilen büyüme hızının T_s 'ye karşı çizimi.	49
Şekil 4.2. PECVD elektrodun orta (o) ve kenarında (k) büyütülen nc-Si:H filmlerin her T_s için ölçülen a) XRD spektrumları, b) normalize edilmiş (111) XRD tepe şiddeti ve Si nanokristalitlerin tane boyutunun T_s 'ye karşı çizimi. Not: o-80–160 °C örnekler için bu parametreler mevcut değil.	50
Şekil 4.3. PECVD reaktörün ortasında farklı T_s altında büyütülen nc-Si:H filmlerin tepelere ayrıştırılmış FTIR spektrumları	51
Şekil 4.4. PECVD reaktörün kenarında farklı T_s altında büyütülen nc-Si:H filmlerin tepelere ayrıştırılmış FTIR spektrumları	52
Şekil 4.5. FTIR sonuçları: a) H konsantrasyonunun (C_H) T_s 'ye karşılık çizimi; IR 640 cm^{-1} ve 2090 cm^{-1} tepelerinden hesaplanan normalize edilmiş IR b) 2090 cm^{-1} (Si-H ₂), c) 2000 cm^{-1} (Si-H) tepe alanları T_s 'nin fonksiyonu olarak gösterilmektedir. d) Mikroyapısal faktörün T_s 'ye karşı çizimi.	53
Şekil 4.6. Büyütülen nc-Si:H filmlerin a) optik bant aralığı (E_{04}) ve b) optik bant aralığındaki soğurma kuyruğu (Urbach kuyruğu, E_0) T_s 'nin fonksiyonu olarak gösterilmektedir.	54
Şekil 4.7. 1050 cm^{-1} IR tepesinden hesaplanan a) O yoğunluğunun (C_O) ve OPTICAR programından bulunan b) kırılma indisinin (n) T_s 'ye karşı çizimi.	55
Şekil 4.8. Yanal karanlık iletkenliğinin T_s 'ye karşı çizimi.	56

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 3.1. Mevcut nc-Si:H filmleri ayrıştırılmış FTIR tepelerin tepe aralıkları, FWHM titreşim modların işaretlemeleri ve referansları.....	44
---	----

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

c-Si	: kristal silisyum
a-Si	: amorf silisyum
a-Si:H	: hidrojenlenmiş amorf silisyum
T_s	: alttaban sıcaklığı
nc-Si:H	: hidrojenlenmiş nanokristal silisyum
SiH ₄	: silan
H	: hidrojen
$g(E)$: durum yoğunluğu dağılımı
E_0	: Urbach enerjisi
PH ₃	: fosfin
B ₂ H ₆	: diboran
a-Ge	: amorf germanyum
Ar	: argon
F	: elektrik alan
V_s	: sürdürülen enerji
E_G	: optik bant aralığı
$E(k)$: kristallerde enerji
L	: örgü sabiti
\vec{k}	: dalga vektörü
E_{04}	: soğurma katsayısı 10^4 cm^{-1} 'e ulaşan soğurma spektrumunda bir enerji noktası
μ_h	: hol mobilitesi
μ_n	: elektron mobilitesi

E_F	: Fermi seviyesi enerjisi
E_C	: iletim bandı enerjisi
E_V	: valans bandı enerjisi
E_A	: aktivasyon enerjisi
σ_D	: karanlık iletkenliği
O	: oksijen
C	: karbon
He	: helyum
I_0	: gelen ışın şiddeti
δ	: yol farkı
C_H	: hidrojen bağ konsantrasyonu
C_O	: oksijen bağ konsantrasyonu
N_H	: hidrojen yoğunluğu
N_O	: oksijen yoğunluğu
R^*	: mikroyapısal faktör
n	: kırılma indisi
d	: film kalınlığı
t_d	: üretim zamanı

KISALTMALAR

LC	: sıvı kristal
TFT	: ince film transistör
PECVD	: plazma destekli kimyasal buhar biriktirme
İB	: iletim bandı
VB	: valans bandı
DOS	: durum yoğunluğu
RF	: radyo frekans
DC	: doğru akım
CVD	: kimyasal buhar biriktirme
PVD	: fiziksel buhar biriktirme
CMOS	: tamamlayıcı metal-oksit-yarıiletken
HWCVD	: kızgın-tel kimyasal buhar biriktirme
RT	: oda sıcaklığı
IR	: kızılötesi
XRD	: X-ışını kırınımı
FWHM	: tepenin yarı maksimumdaki tam genişliği
FTIR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi
UV-visible	: morötesi-görünür
DR	: film büyüme hızı

BÖLÜM 1

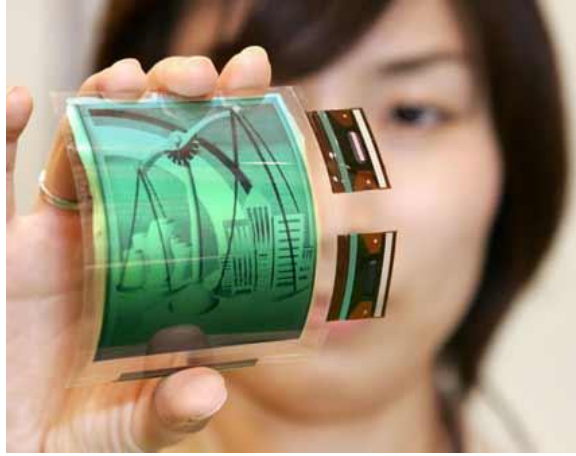
GİRİŞ

Günümüzde, bilgi sistemleri iki tamamlayıcı unsurdan oluşmaktadır: elektronik işlemci (mikroelektronik) ve giriş/çıkış aygıtları (geniş-alan elektroniği). İlk grup aygıtlar (çip, rastgele erişim belleği, vb.) kristal silisyum (c-Si) üzerinde inanılmaz minyatürleşme ile sürekli gelişmekte iken, ikinci gruba ait döküman tarayıcıları, görüntüleme aygıtları, yazıcılar vb. aygıtlar insan/makine arayüzünün bir zorunluluğu olarak büyük boyutlu kalmaktadır. Mikroelektronikğin temeli olan c-Si elektronik olarak iyi bir malzemedir [1]. Öte yandan, zayıf optik özellikleri, sınırlı boyutlar ve yüksek maliyet nedenleriyle c-Si geniş-alan elektroniğine ait aygıtların ihtiyaçlarını karşılayamamaktadır [1]. Bunun yerine, geniş-alan elektroniğin uygulamaları için silisyumun (Si) ve diğer yarıiletkenlerin ince film şeklinde biriktirilmesi ucuz ve uygundur. Geniş-alan elektroniğin çeşitli uygulamaları sıvı kristal (LC) monitörlerde, optik tarayıcılarda ve radyasyon görüntüleme birimlerinde kullanılan ince film transistörler (TFT) ile fotosensörler, ince film güneş pilleri, ışık yayan *pin* diyotlar, vs.'dir.

Si ince film malzemesi düşük sıcaklıkta (< 300 °C) büyütüldüğü için amorf halindedir (amorf Si, a-Si) ve özellikle kusur yoğunluğu nedeniyle elektronik iletkenliği çok düşüktür. a-Si hidrojenlendiği zaman, yasak enerji bant aralığının orta bölgesindeki durumlarından sorumlu olan bu yüksek kusur yoğunluğu $10^{20} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ 'den $10^{15} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ 'e azalır [1]. Ayrıca, bant aralığı 1,8–2,0 eV'a kadar yükselmekte (c-Si'daki bant aralığı 1,12 eV), *k*-momentum vektörünün korunmaması nedeniyle optik soğurma c-Si'a göre 20 kat artmakta ve böylece hidrojenlenmiş a-Si (a-Si:H) optik bakımdan da değerli bir malzeme haline gelmektedir [1]. Diğer yandan, a-Si:H'un hem *n* hem de *p* tipi seçici katkılanmasının mümkün olması Schottky diyotlar, *p-n*, *p-i-n* vb. kullanışlı pratik aygıtların yapılmasını olası kılmaktadır [1]. Bu aygıtlar sayesinde bugün a-Si:H ince filmlerin kullanıldığı güneş

pilleri, aktif matris görüntüleme sistemleri, dijital tarayıcılar, video ve dijital kameralar gibi uygulamalar üretilmektedir [2].

Özetle, a-Si:H geniş-alan elektroniği için bir çözüm gibi görünüyor: c-Si'un dezavantajları (yani kötü optik özelliği, sınırlı geometrik alanı ve çok yüksek maliyeti) a-Si:H filmleri ile giderilmektedir. Bu düşük maliyetli geniş-alan ince filmler ucuz alttaban (örneğin, cam ve sıradan plastik malzemeler) üzerine düşük alttaban sıcaklıklarında ($T_s < 300$ °C) akkor boşalma yöntemi (glow discharge yöntemi) ya da daha güncel ismiyle plazma destekli kimyasal buhar biriktirme (PECVD) yöntemi ile büyütülür [1].



Şekil 1.1. Esnek plastik üzerine 2011 yılında Samsung tarafından büyütülen ekran [5].

Son zamanlarda, geniş-alan elektroniğin yukarıda belirtilen uygulamalarında alttaban için plastik malzemenin kullanılması hedeflenmektedir [3,4]. Şekil 1.1'de bu uygulamanın örneği olarak Samsung tarafından üretilen esnek monitör gösterilmektedir. Plastik alttaban, yüksek üretim sıcaklıklarına dayanıklı değildir. Yani, ince film üretimi düşük T_s 'de (< 150 °C) yapılmalıdır. Diğer taraftan son çalışmalarda, aygıtların ince film tabakası olarak hidrojenlenmiş nanokristal Si (nc-Si:H) ince film endüstriyel olarak kullanılan a-Si:H'un yerine önerilmektedir: nc-Si:H film amorf dokunun içerisinde küçük nanokristal tanelerini (boyutları < 20 nm) buldurması sayesinde a-Si:H filme göre daha düşük foto-kaynaklı bozulma ve

daha yüksek elektriksel iletkenlik göstermektedir [3]. nc-Si:H filmi, a-Si:H filminden büyütme sonrası kristalleştirme teknikleri ile elde edilebilir, ancak bu yöntem plastik yüzeyler için uygun olmayan yüksek sıcaklık süreçleri gerektirir. Bu nedenle, plastik uygulamalar için nc-Si:H ince filmler doğrudan biriktirme yöntemi ile düşük T_s 'de büyütülmelidir. Dolayısıyla, bu tez çalışmasının temel amacı nc-Si:H ince filmleri plastik uygulamalar için farklı düşük T_s 'lerde doğrudan büyütülmesi ve özelliklerinin araştırılmasıdır.

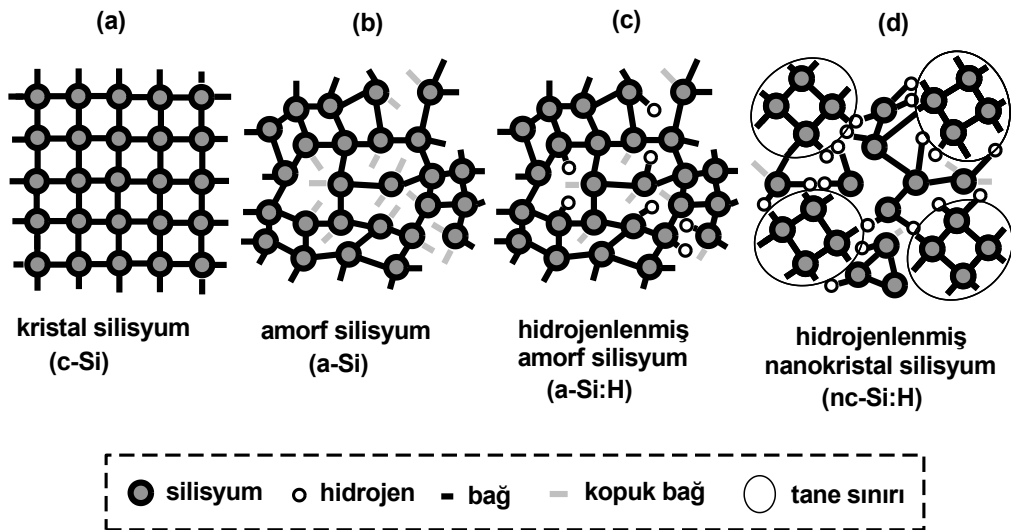
Bu tezin ikinci bölümünde a-Si:H ve nc-Si:H filmlerin özellikleri literatür taraması yapılarak özetlenmiştir. Bölüm 3'te, tezin deneysel kısmı yer almaktadır. Burada nc-Si:H ince filmlerin nasıl hazırlandığı ve film karakterizasyonunun nasıl yapıldığı açıklanmıştır. Bölüm 4'te, karakterizasyon deneylerinin sonuçları ve tartışması yer almaktadır. Son olarak, bu tezde elde edilen sonuçlar Bölüm 5'te özetlenmiştir.

BÖLÜM 2

HİDROJENLENMİŞ AMORF VE NANOKRİSTAL SİLİSYUM FİLMLER

2.1. FİZİKSEL ÖZELLİKLER

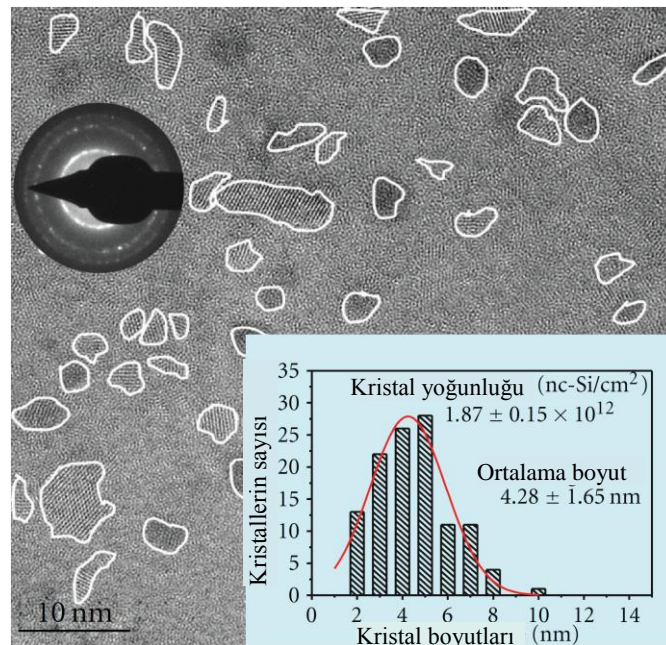
Daha önce bahsedildiği gibi, a-Si ince film düşük sıcaklıkta (< 300 °C) büyütüldüğü için amorf halindedir. c-Si düzenli yapıya sahipken (Şekil 2.1a), a-Si düzensiz yapıya sahiptir (Şekil 2.1b). Diğer bir deyişle, a-Si'da bağ uzunlukları, bağ açıları farklıdır. c-Si'daki ideal bağ uzunluğu ve açısındaki sapmalardan dolayı a-Si'daki bağlarda oluşan gerilme enerjisi bazı bağların kopması ve bağ yapmayan sarkık bağlar haline gelmeleriyle açığa verilir. Bu, yapının kendini enerji bakımından rahatlatması için gerçekleşen termodinamik bir süreçtir. Amorf yapıdaki en yakın komşu atomların sayısı ve konumları kristalinki ile aynıdır, ama daha ileriye gidildikçe atomlar arası bağ uzunluklarının ve bağ açılarının farklılık göstermesinden dolayı kristal yapıdan uzaklaşır [1]. Dolayısıyla, kısa mesafede yaklaşık olarak bir düzenlilik olsa dahi (1. özellik), uzun mesafede düzensizlik vardır (2. özellik) [1].



Şekil 2.1. Si malzemelerin 2 boyutta şematik gösterimi: a) c-Si, b) a-Si, c) a-Si:H ve d) nc-Si:H.

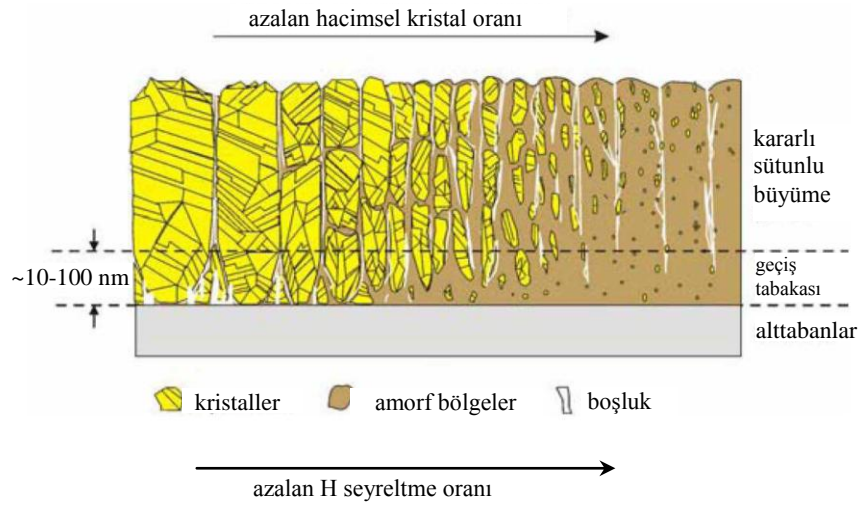
Amorf maddeyi tanımlayan 3. özellik ise koordinasyon kusurudur. a-Si'un mikroyapısı, c-Si'da olduğu gibi, dört sp^3 bağ orbitallerine sahip Si atomlarını içerir. Ama bu orbitallerin bazıları en yakın komşu atomları ile bağ yapmayabilir ve yapı içinde sarkık bağlar kalır. Bağlanmamış orbitaller, yani sarkık bağlar, ince filmde serbest elektron ve holleri yakalayıp elektrik iletimini yavaşlatmaktadır. Bu, a-Si'un elektronik özelliklerini uygulamalar açısından elverişsiz hale getirmektedir. Sarkık bağların yoğunluğundaki azalma, a-Si'un elektronik kalitesine ulaşmasını sağlayan anahtardır. Araştırmacılar, bu engeli aşmak için silan (SiH_4) plazmayı kullanarak elde edilen filmlerde sarkık bağların hidrojen (H) ile pasivasyonunu başarmış ve dolayısıyla üretilen filmlerin elektronik kalitesini arttırmışlar. Aygıt literatüründe, a-Si hidrojenlendiği zaman, H'nin çok önemli pasivasyon görevi sebebiyle a-Si:H (Şekil 2.1c) olarak adlandırılır [6].

nc-Si:H (Şekil 2.1d) mikroyapısı, amorf doku içine yerleştirilmiş nanometre ölçekli tanelerden oluşan kümeleri içerir. Bu kümelerin boyutları üretim şartlarına bağlı olarak birkaç nm ile birkaç μm arasında değişebilir (Şekil 2.2).



Şekil 2.2. nc-Si:H'un yüksek çözünürlüklü geçirmeli elektron mikroskobu ile elde edilen görüntüsü. Dairesel eklenti küçük alan kırınım desenini, grafik ise amorf dokunun içerdiği nanokristallerin boyut dağılımı ve sayı yoğunluğunu gösterir [7].

Ayrıca, boşluklar ve çatlaklar nc-Si:H mikroyapı içinde eş zamanlı olarak mevcuttur ve bu durum yüksek kristalli nc-Si:H için daha belirgin hale gelmektedir (Şekil 2.3). nc-Si:H içinde hacimsel kristal oranı SiH₄ plazma içindeki değişen H konsantrasyonu ile bağlantılıdır. Plazma içindeki H seyreltme oranı belirli geçiş değerinin üstüne çıktığında, büyüyen filmin hacimsel kristal oranı artmaktadır. Filmin büyümesinin başlangıcında nc-Si:H'un yapısal doğası amorfudur. İlk başta oluşan ve kalınlığı 10 nm – 100 nm arasında değişebilen amorf bölgeye geçiş tabakası (incubation layer) denir. Bu tabakanın kalınlığı artan H seyreltme oranı ile azalır [8].

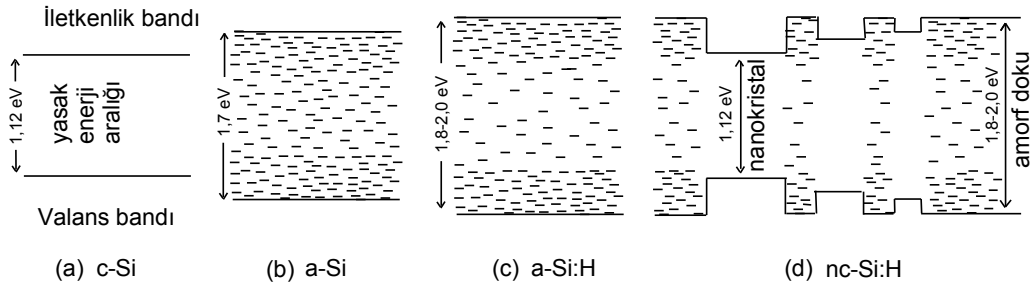


Şekil 2.3. nc-Si:H'daki hacimsel kristal ve amorf oranlarının H seyreltme oranı ile değişiminin şematik gösterimi. Kristal hacmi yüksek olan nc-Si:H filmler için nanokristaller mikron büyüklükteki kümelerle sıkıca birleşmektedir [9].

2.2. ELEKTRONİK DURUM YOĞUNLUĞU

a-Si:H ve nc-Si:H'un elektronik ve optik özelliklerinin anlaşılabilmesi için bant yapısının bilinmesi gerekir. Bilindiği üzere, her bir yarıiletken malzeme iletim bandı (İB) ve valans (değerlik) bandına (VB) sahiptir (Şekil 2.4a) ve bu a-Si için de farklı değildir. Ancak a-Si, düzensiz yapısı nedeniyle c-Si'dan farklı olarak kendine özgü bazı özellikler de sergiler. a-Si'da uzun mesafeli düzenin olmaması, yani yapıda atomlar arası bağ açılarının ve bağ uzunluklarının farklı olmasından dolayı, kristaldekenden farklı olarak yasak enerji aralığında çok sayıda yerleşmiş kusur

durumları oluşur. Bu durumlar İB ve VB'lerine daha yakınlar. Diğer taraftan, sarkık bağlardan dolayı yasak enerji aralığının ortasının etrafında da durumlar oluşur (Şekil 2.4b). a-Si:H'da sarkık bağlar H ile doyurulduğundan kusur durumlarının sayısında çok fazla azalma meydana gelir ve buna paralel olarak yasak enerji aralığı biraz daha (1,8–2,0 eV'e kadar) genişler (Şekil 2.4c). nc-Si:H'da ise değişen yasak enerji aralığı vardır: nanokristallerin yasak enerji aralığı amorf dokuya göre daha küçüktür, dolayısıyla potansiyel kuyuları gibi davranırlar (Şekil 2.4d). nc-Si:H'da hacimsel kristal oranına göre ortalama yasak enerji aralığı 1,1–2,0 eV aralığında değişmektedir (Bkz. Bölüm 2.5).

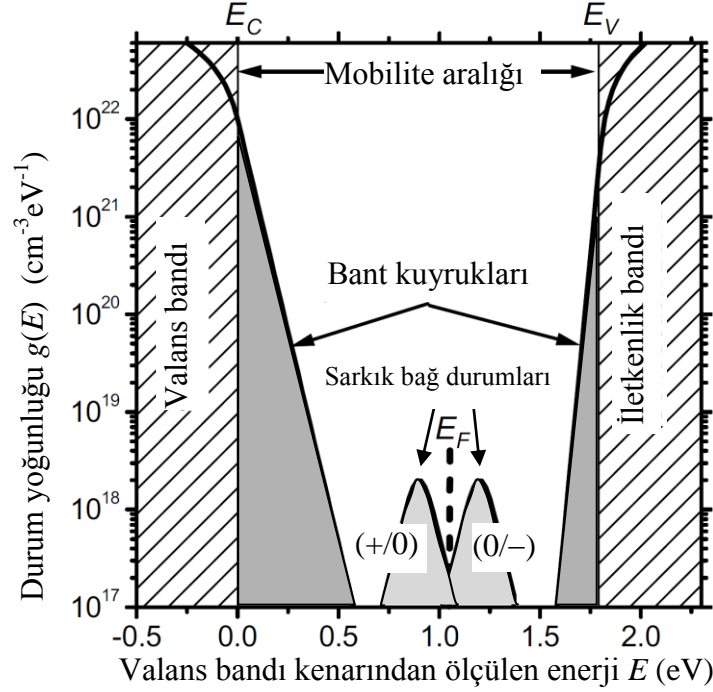


Şekil 2.4. Si malzemelerin bant yapısı: a) c-Si, b) a-Si, c) a-Si:H ve d) nc-Si:H.

a-Si:H'un yerleşmiş kusur durumlarına sahip olmasından dolayı mobilite aralığı iyi tanımlanmamıştır. Fakat, yerleşmiş bant kuyruk durumlarında bulunan taşıyıcıların mobiliteleri, VB ve İB'lerin uzatılmış durumlardaki taşıyıcıların mobilitelerinden 10^2-10^3 merteye daha düşüktür. Bu sebepten dolayı yerleşmiş durumlar yasak enerji aralığı içinde bırakılır ve mobilite aralığı VB'den İB'ye kadar olan aralık ile belirlenir. Bant kenarı yerleşmiş durumlardan uzatılmış durumları ayıran enerji olarak tanımlanır, ve genellikle bu enerjinin üstündeki ve altındaki hareketlilik farkından dolayı mobilite kenarı olarak da adlandırılır.

Şekil 2.4'ten görüldüğü üzere, c-Si için durum yoğunluğu ($g(E)$, DOS: elektronun birim enerji ve birim hacimdeki doldurulabilir müsait durumlarının sayısını ifade etmektedir) sırasıyla İB ve VB kenarlarında aniden sona erer [10]. Bu özellik c-Si'un uzun mesafeli düzenine dayanmaktadır. a-Si:H'da ise uzun mesafede düzensizlik olduğundan, ani sonlanan bant kenarları sırasıyla İB ve VB için yasak enerji aralığı bölgesinin içine doğru uzanan uzatılmış kuyuklar tarafından değiştirilir (Şekil 2.5).

Bu durumlar bant kuyruğu (bant uzantısı) olarak bilinir. DOS'un yasak enerji aralığının içine doğru genişlemesi, a-Si:H matris içinde uzun mesafeli düzen eksikliğinden kaynaklanan farklı bağ uzunlukları ve açıları ile ilgilidir [1].

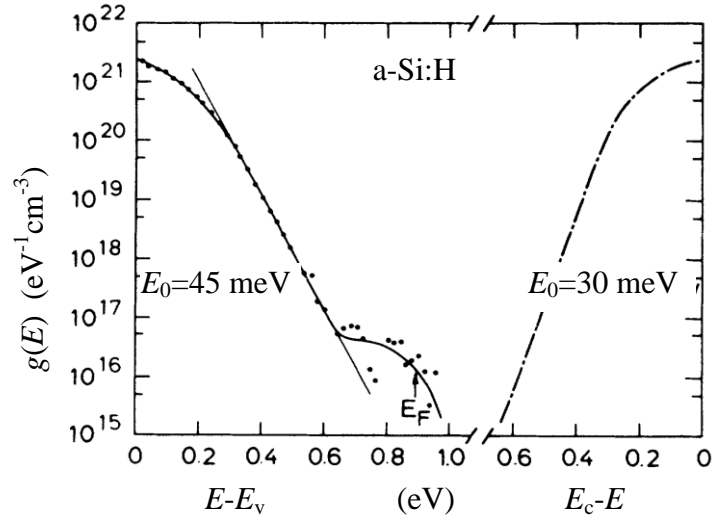


Şekil 2.5. a-Si:H'un elektronik durum yoğunluğu [6].

a-Si:H'un VB kuyruğunun fotoemiyon tekniği ile deneysel ölçümü Şekil 2.6'da gösterilmiştir. Burada, E_v 'nin üzerinde ve yakınında lineer durum yoğunluğu ve E_v 'nin aşağısında enerji bağımlı DOS dağılımının birkaç merteye boyunca üstel bant kuyruğu vardır. Üstel eğim yaklaşık 50 meV'dur ve diğer deneysel teknikleri kullanarak elde edilen sonuçlar ile uyumludur. Kuyruk eğimi, yani Urbach enerjisi, genellikle E_0 ile tarif edilir ve:

$$g(E)_{\text{bant kuyruğu}} = g_0 \exp(-E / E_0) \quad (2.1)$$

şeklindedir. Burada, E - VB'nin kenarından ölçülen enerjidir ve g_0 - $E=0$ 'daki $g(E)$ 'nin değeri, yani üstel çizginin uzantısıdır. Bu optik ölçümlerde sadece Fermi enerjisine bağlı dolu durumlar, yani VB'ye ait bant kuyruğunun genişliği ölçülür [1]. Bant kuyruk enerji genişliği VB'de 50 meV civarı iken İB'de ise daha küçük, yaklaşık 30 meV'dir [11].



Şekil 2.6. Katkılanmamış a-Si:H'un yasak enerji aralığındaki DOS. VB, toplam verim fotoelektron spektroskopisi ile ölçülen a-Si:H'un dolu DOS ile ifade edilmiştir [12].

Diğer yandan, a-Si'da olduğu gibi a-Si:H'da da sarkık bağlar mevcuttur (Şekil 2.4b-c); bunlar daha derin durumlardır ve iletimi çok fazla düşürmektedir. Sarkık bağların etrafındaki atomik düzen konumdan konuma rastgele değiştiği için sarkık bağ durumlarının DOS dağılımı Fermi enerjisi etrafında Gauss tepeleri şeklindedir (Şekil 2.5) [13]:

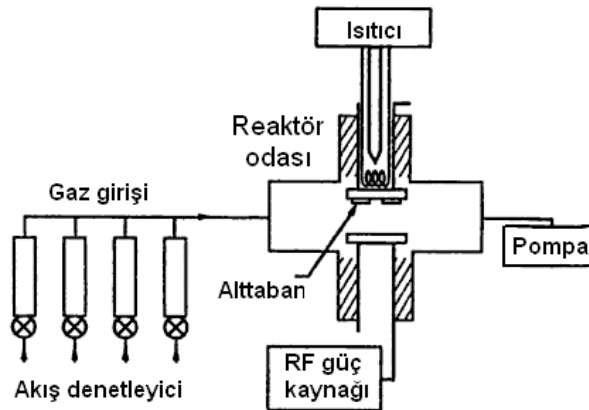
$$g(E)_{\text{sarkık bağlar}} = g_m \exp\left(-\frac{(E - E_m)^2}{2\sigma_0^2}\right) \quad (2.2)$$

Burada E_m - Gauss tepesinin enerjisi, yani DOS'un maksimum değerine (g_m) karşılık gelen enerjisidir ve σ_0 - ortalama E_m değerinden standart sapmadır. Sarkık bağlar hiç elektron taşıyorsa pozitif, 1 elektron taşırsa nötr ve 2 elektron taşırsa negatif yüklenmiş olur. Yüksüz ve yüklü sarkık bağlar arasında devamlı geçişler olmakta ve bu geçişler Şekil 2.5'te (+/0) ve (0/-) olarak belirtilmiştir [14]. Bu sarkık bağ durum yoğunluğunu azaltmak için üretim sırasında H içeren SiH_4 gazı kullanılmaktadır, yani yapıya H katılmaktadır. H sadece yapıdaki kusur yoğunluğunu azaltmamakta, ayrıca malzemenin optik özelliklerini de iyileştirmekte ve optik bant aralığını arttırmaktadır (Şekil 2.4c).

nc-Si:H'un DOS'u a-Si:H'un DOS'una benzer. Hacimsel kristal oranı daha yüksek olan nc-Si:H'un E_0 değeri a-Si:H'dan daha küçüktür. E_0 , nc-Si:H'un hacimsel kristal oranı ile ters orantılıdır. Böylece, malzemenin kristalliliği artan H seyreltme oranı ile yükseldiğinden (Bkz. Bölüm 2.3, Şekil 2.8) nc-Si:H'un bant kuyruk enerji genişliği de eş zamanlı olarak azalır.

2.3. BÜYÜTME TEKNİĞİ

a-Si:H, 1960'ların sonunda yapılırsa da, bu zamandan önce a-Si üzerine pek çok araştırma vardı. İlk başlarda, a-Si saçılma (püskürtme, sputtering) veya ısı buharlaştırma (thermal evaporation) teknikleri ile büyütülürdü. Fakat, a-Si'da katkılanmayı, fotoiletkenliğini ve diğer aygıtsal özellikleri engelleyen çok sayıda kusur bulunmaktaydı. Elektronik ölçümler sadece kusur durumlarındaki iletimi yansıtır. 1969'da Chittick ve diğerleri, ilk defa a-Si:H'u ışılan boşalma (glow discharge) tekniği ile büyütmüşlerdi [1]. SiH₄ gazı belirli frekanstaki (genelde radyo frekans (RF)) elektrik alanı vasıtasıyla oluşturulan plazma ile uyarılır ve bu, moleküllerin ayrışmasına neden olur. Moleküllerin ayrılmış hali, yani radikaller, ısıtılmış alttaban üzerine filmin depolanmasını sağlar. Tipik plazma reaktörü Şekil 2.7'de verilmiştir.



Şekil 2.7. a-Si:H ve alaşımlarının büyütülmesi için tipik RF diyot plazma reaktörün şematik diyagramı [1].

1970'lerin sonundan bu yana, reaktör modife edilse de, RF akkor boşalma ile film biriktirilmesi ve özellikle geniş-alan elektroniklerinde, yüksek teknolojinin her alanında

önemli uygulamaları olan ince filmlerin aşındırılması için yaygın olarak kullanılır. Biriktirme sistemlerinin çoğu, doğru akım (DC), RF ve mikrodalga ile oluşturulan elektrik alanın iki elektrot arasında plazmayı hapsedmesi prensibinin üzerine tasarlanmıştır. Biriktirme sisteminin bu türü, PECVD sistemi olarak adlandırılır. RF boşalmasını, diğer üretim tekniklerinden daha avantajlı kılan özellik PECVD reaktörün daha büyük boyutlarda kolayca üretilebilmesidir [15]. Chittick'in PECVD ile büyüttüğü a-Si:H'da kusur yoğunluğunun düştüğü ve kirlilik atomlarından (H) dolayı iletimin arttığı gözlemlendi, ama proje sponsorlar tarafından tam olarak önemi anlaşılmadan durdurulmuştu. Daha sonra, Spear, Chittick'in reaktörünü kendi laboratuvarına transfer etti ve a-Si:H'un özelliklerini araştırıp elektronik iletiminin iyileştiğini gösterdi. a-Si:H yüksek taşıyıcı hareketliliğine ve fotoiletkenliğine sahipti. En önemli gelişme ise, fosfin (PH₃) veya diboran (B₂H₆) gazlarının üretim gazlarına katılmasıyla *n*-tipi veya *p*-tipi a-Si:H'un elde edilmesiydi [16]. Bu başarının önemi hemen anlaşılmıştır ve bu konudaki araştırmalar büyük derecede artmıştır. H'in rolü Harvard'daki Paul grubu tarafından anlaşıldı. Bu grup, saçılma tekniği ile büyüttükleri a-Si ve amorf germanyum (a-Ge)'daki yüksek kusur yoğunluğunu önlemek için H'i saçılma sistemine göndermişti ve H₂, akkor boşalma yöntemi ile üretilen a-Si:H'daki gibi, malzemenin iyileşmesine yol açmıştı. H₂'in filmlerdeki atomik oranı yaklaşık yüzde 10 idi. 1977'de akkor boşalma yöntemi ile büyütülen a-Si:H filmlerde de H atomların olduğu tespit edildi. H, kusurları yok etmekle Si filmlerin en önemli bileşeni olarak kabul edildi.

a-Si:H filmlerin diğer büyütme tekniği ise reaktif saçılmadır. Bu metotta, genellikle Si hedefi argon (Ar) iyonları ile saçılırken sisteme atomik H eklenir. Saçılma ile elde edilen Si filmler, akkor boşalma sürecinde olduğu gibi plazma içindeki H atomu ile reaksiyona girer ve film biriktirilmede öncül olan SiH_x radikallerini oluşturur. Aslında, saçılma ile elde edilen filmler plazmada büyütülenler gibi esas olarak aynı özelliklere sahip olmasına rağmen, yüzeye ulaşan iyonların yüksek enerjili bombardımanı sebebiyle plazmada büyütülenlere göre daha çok zarar görür. Böylece, PECVD tekniği ile elde edilen filmler saçılma tekniği ile elde edilen filmlere göre daha iyi elektronik özelliklere sahip oldukları için, PECVD yaygınlaşmış ve şu an sanayi tarafından kabul görmüş olan bir tekniktir [1].

nc-Si:H ise (ilk zamanlarda polikristal silisyum olarak adlandırılırdı) ilk kez 1968'de Veprek ve Marecek tarafından büyütülmüştü [17]. Bu filmi elde etmek için H plazmaya Si eklenmişti. 1979'da, ilk PECVD *n*-tipi nc-Si:H (ilk zamanlarda mikrokristal olarak adlandırıldı) ince film $T_s = 300$ °C'de Usui ve Kikuchi tarafından bildirilmiştir [17]. Kristal faz SiH₄ gazı H ile seyreltilerek elde edilmişti.

PECVD biriktirme prensibi oldukça basit olmasına rağmen, meydana gelen fiziksel ve kimyasal süreçler son derece karmaşıktır ve birçok olasılıktan baskın reaksiyon yollarını tespit etmek güçtür. PECVD büyütme tekniğindeki plazma, elektrik alan ile ivmelenen elektron tarafından sağlanmaktadır. Bu elektronlar gaz moleküllerine çarparak iyonize olmalarına sebep olurlar. Tipik moleküllerin iyonlaşma enerjisi, 10–20 eV aralığındadır. Ortalama elektron enerjisi ise, $eF\lambda_e$ ile verilir: F - elektrik alan ve λ_e - moleküller ile çarpışan elektronların ortalama serbest yoludur. λ_e 'nin büyüklüğü gaz basıncı ile ters orantılıdır. Yüksek gaz basıncı uygulandığında λ_e azalır ve iyonizasyonun oluşması için yüksek F gerekir. Alçak basınç altında ise, elektronun elektroda ulaşmadan önce gerçekleştirdiği çarpışmaların sayısı azalır, böylece iyonizasyon hızını arttırmak ve plazmayı sürdürmek için tekrar yüksek F gereklidir. Bu etkiler, Paschen eğrisinin, yani sürdürülen gerilimin (V_S) pd çarpımına bağlı fonksiyonunun temelidir (p - gaz basıncı, d - PECVD elektrotlar arasındaki aralık). Paschen eğrisinin minimum değeri $V_S = 300$ V ve $pd = 1$ cmTorr civarındadır. Bu nedenle, plazmayı sürdürmek için gerekli olan gerilimi en aza indirmek amacıyla plazma ile film biriktirme genellikle 0,1–1 Torr basınç altında gerçekleştirilir. F ile plazma içindeki iyonların hızlanması büyük kütlelerinden dolayı ihmal edilebilir, böylece plazma enerjisi elektronların kinetik enerjileri ile elde edilir. Bu fark, reaktörün elektriksel asimetrisi ile birlikte plazma içinde DC gerilime neden olur: güçlü elektrodun potansiyeli 200–400 V'a ulaşabilir ve a-Si:H filmlerin özelliklerini büyük ölçüde etkileyebilir. Gaz molekülleri elektronlar ile çarpıştıktan sonra yüksek elektronik durumuna uyarılabilir ve bu durumlardan temel duruma yeniden-birleşme sırasında fotonlar yayılır. Bu fotonları, geçişlerin birçoğu morötesi (UV) bölgesinde olsa da, plazmanın görünür bölgede parlamasını sağlamaktadır. Gaz molekülleri yüksek titreşim veya rotasyon durumlarına da uyarılabilir. Ancak, bu uyarılmaların hiçbiri film biriktirmeye doğrudan neden olmaz. Gazın nötr radikaller

veya iyonlar şeklinde ayrışması daha önemlidir. Düşük enerji gerektiren SiH₄ ayrışma reaksiyonlarının örnekleri şunlardır:



Giderek daha yüksek enerjiler içeren daha başka birçok plazma reaksiyonu vardır. Normal biriktirme basınçlarında, gaz moleküllerinin ortalama serbest yolu 10^{-3} – 10^{-2} cm'dir ve reaktörün boyutlarından çok daha küçüktür. Böylece, alttabana kadar olan difüzyon sırasında çok sayıda moleküller arası çarpışma gerçekleşir. Film büyümesi, özellikle bu ikincil reaksiyonlar nedeniyle zor anlaşılır. Tipik düşük güç plazmasında, radikalleri ve iyonları olan molekül türlerinin oranı sadece yaklaşık 10^{-3} civarındadır. Böylece, çarpışmaların çoğu SiH₄ ile olur. Daha büyük moleküllerin oluşumu ise önemli bir süreçtir, örneğin:



Bu molekül türleri reaktör egzosunda tespit edilmiştir. Reaktördeki yüksek RF güç, büyümeye karışan makroskopik parçacıkların oluşumunu yükseltir ve bu parçacıkların yukarıdaki reaksiyonlar ile çekirdeklenmekte olduğuna inanılmaktadır [1].

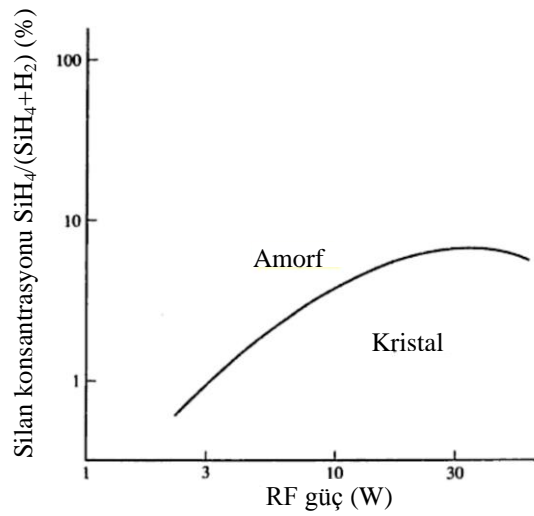
a-Si:H filmlerin PECVD ile büyütülmesi, radikallerin uyarılması ve ikincil reaksiyonlar dışında, molekül türlerinin büyüyen yüzeye tutulması ve yüzeyden kopması gibi süreçleri de içerir. PECVD büyütme parametreleri ile oynayarak bu süreçlerin etkisi değiştirilebilir. Bu anlamda, PECVD tekniğini anlamak için önce iki ana film büyütme yöntemi özetlenmelidir. Bunlardan ilki kimyasal buhar biriktirme

yöntemidir (CVD). CVD, gaz molekülleri ile büyüyen yüzey arasındaki reaksiyonlar sonucunda filmin depolanmasından sorumludur. Gaz molekülleri çok düşük yapışma katsayısına sahip oldukları için reaksiyona girmeden ve büyüyen film tarafından soğurulmadan önce yüzeyden sürekli koparak tekrar yüzeye yapışırlar. Dolayısıyla, filmin büyüme hızı yüzeye çarpan gaz moleküllerin akısına değil, bu yüzeydeki kimyasal reaksiyonlara bağlıdır [1]. CVD ile elde edilen filmin morfolojisi yüzeyde düzgün bir dağılım göstermektedir. İkinci film büyütme yöntemi ise fiziksel buhar biriktirme yöntemidir (PVD). PVD'deki gaz molekülleri yüksek bir yapışma katsayısına sahiptir: ilk yapıştıkları yerde kalırlar. Bu durumda, gaz moleküllerinin akısı filmin büyüme hızını belirler. PVD, büyüyen filmde alttaban yüzeyine dik sütunlu bir yapı ortaya çıkarır, dolayısıyla yüzey pürüzlüğü çok daha yüksektir [1]. Plazma depolanması ise özellik bakımından CVD ve PVD arasında yer almaktadır. Çok reaktif radikaller oluştuğunda (mesela, Ar+SiH₄ gaz karışımı kullanıldığında), film büyüme hızı artar ve PVD benzeri depolanma olur (PVD'deki yüzey pürüzlüğü çok daha yüksektir). Fakat PVD'deki sütunlu yapı PECVD'dekinden farklıdır. Az reaktif radikaller (mesela, sadece SiH₄ gazı ve düşük RF gücü kullanıldığında) için ise CVD benzeri bir süreç olur.

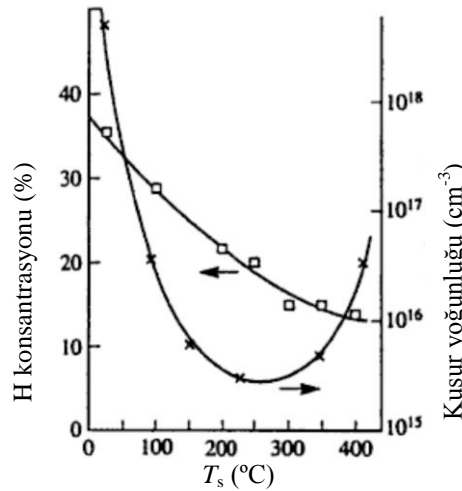
PECVD ile büyütülen a-Si:H ve nc-Si:H filmlerin yapısal, optik ve elektronik özellikleri büyütme koşullarına bağlı olduğundan bazı büyütme parametreleri aşağıda detaylı bir şekilde tartışılmıştır.

SiH₄'ın H ile seyreltmesi, büyüme üzerinde ilginç bir etkiye sahiptir. H'in yüksek konsantrasyonu, amorfıtan daha ziyade kristal taneleri içeren film büyütülmesine neden olur. Kristal tane büyüklüğü küçüktür, çoğu zaman 10 nm'den daha azdır. Böylece, malzeme nanokristal Si olarak adlandırılır. Şekil 2.8'de H için güç-seyreltme diyagramı ve nanokristal Si oluşumunun geçişi gösterilmektedir. Yaklaşık % 5 SiH₄ seyreltmesi, kristallendirme için gereklidir ve etki yüksek RF güç ile, yani yüksek H₂ ayrışması ile, artmaktadır. Geçiş anidir ve karışık faz içeren malzeme sadece geçiş çizgisine yakın dar bölgede görülmektedir [1]. Böylece, aygıt için en iyi a-Si:H, sadece SiH₄ gazı ve düşük RF güçte büyütülür. nc-Si:H filmi ise, SiH₄ gazına göre H₂ gazının oranının ve RF gücünün yüksek tutulması ile büyütülür. Alttaban yüzeyinin sıcaklığı, yüzey radikalının (örneğin, SiH₃) mobilitesi üzerinde önemli bir

rol oynar. Yüksek T_s , SiH_x radikallere daha büyük enerjiyi sağlamaktadır. Bu da, bunların radikal mobilitesini artırır. Bu radikaller ekstra mobilite ile alttaban yüzeyi boyunca yayılırlar ve enerjik olarak elverişli bir pozisyon bulabilirler (en düşük serbest enerji noktası) [18]. Fakat, çok yüksek T_s , H'nin yüzeyden kopmasına neden olur ve H yapıya tutulmadığı için sarkık bağların sayısı artar (Şekil 2.9). Sarkık bağlardaki sayı artışı aynı anda radikallerin yüzeye yapışma katsayısını da yükseltir. Bu durumda, daha kusurlu yapı oluşur. Böylece, araştırmalar sonucunda optimum T_s , 200–300 °C civarında belirlenmiştir (Şekil 2.9) [1].



Şekil 2.8. Farklı RF güç ve SiH_4/H_2 oranına bağlı olarak amorf veya nanokristal Si filmlerin büyüme koşullarını gösteren diyagram [1].



Şekil 2.9. SiH_4 plazması ile büyütülen filmlerin H konsantrasyonunun ve kusur yoğunluğunun T_s ile değişimi [1].

PECVD'deki elektrotlara uygulanan güç yoğunluğu (güç/alttabanın konulduğu elektrot alanı) gazın ayrışma hızını, dolayısıyla filmin büyüme hızını kontrol etmektedir [1]. Fakat, güç yoğunluğunun 100 mW/cm^2 üstüne çıkarılması SiH_4 plazması içinde yüksek polimer radikal yan ürünlerinin oluşumuna yol açar ve bunun neticesinde plazma içinde toz oluşumu gerçekleşir. Aynı zamanda, yüksek güç yoğunluğu plazma kılıfı (plasma sheath) içinde daha yüksek F yaratır. Bu ise, alttaban yüzeyi üzerine daha yüksek iyon bombardımanına neden olur. Böylece büyütülen filmde sarkık bağların yoğunluğu artar. Ayrıca, ağır polimerik SiH_4 türleri düşük yüzey mobilitelerinden dolayı ilk darbe pozisyonunun çevresi yakınında alttaban yüzeyine yapışmaktadır. Bunun sonucu olarak, sözü edilen etkilerinin toplam bileşimi, zayıf elektronik ve yapısal özelliklere sahip gözenekli (porous) film oluşumuna yol açar. Deney sonuçlarına göre, iyi elektronik özelliklere sahip filmleri elde etmek için optimum güç yoğunluğu değeri 10 ile 100 mW/cm^2 arasında değişir [19].

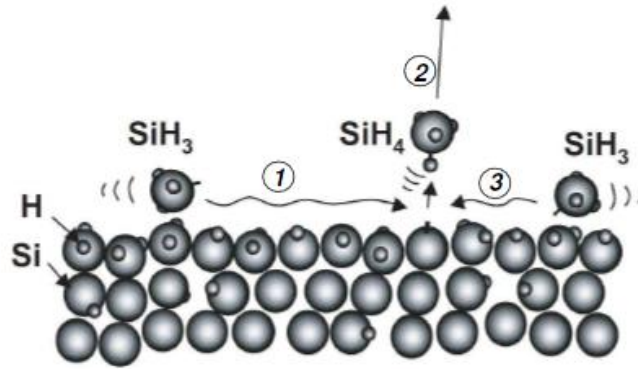
Gaz akış hızı, kaliteli filmlerin büyütülmesinde etkili olan faktörlerden biridir. Mesela, gaz akış hızındaki azalma, ağır ve kısa ömürlü radikallerin plazmada kalma süresini arttırır. Bu da, onların ince film büyümesindeki katkılarını arttırır, yani kötü yapısal ve elektronik film özelliklerine yol açar. Yüksek akış hızında ise gaz kullanım oranı düşüktür. Bunun sonucunda, kaliteli filmleri elde etmek için gaz akış oranı optimize edilmelidir.

Geniş-alan elektroniği sektöründe, hemen hemen tüm aygıt düzeyinde kaliteli filmler, $13,56 \text{ MHz}$ RF frekansında üretilmektedir. Bununla birlikte, daha yüksek film büyüme hızını elde etmek için frekans arttırılabilir. Ancak, bu yüksek uyarma frekanslarında, dalga boyu alttaban boyutları ile karşılaştırılabilir hale gelir, bu da alttaban yüzeyinde duran dalgaların oluşumu ile sonuçlanır. Duran dalgalar, düzgün olmayan kalınlığa sahip filmlerin birikmesine yol açar [18].

2.4. BÜYÜME MODELLERİ

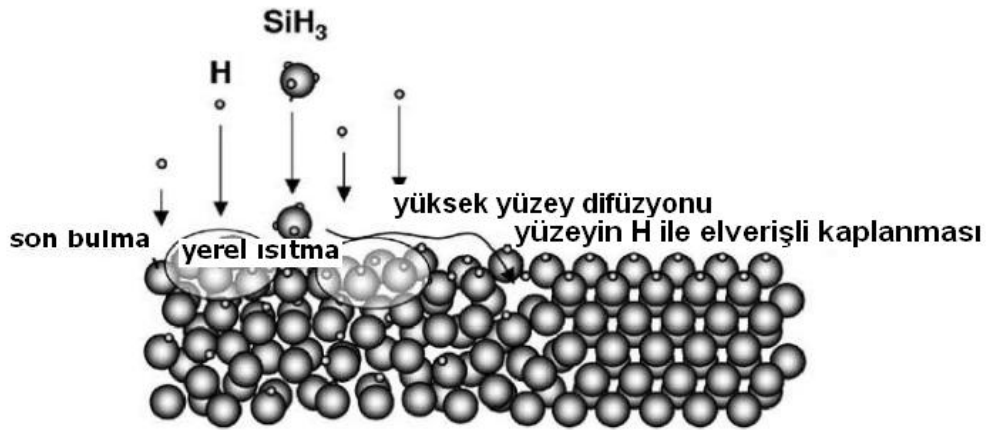
Bu alt bölümde, a-Si:H ve nc-Si:H için Matsuda tarafından geliştirilen büyüme modelleri özetlenmiştir [20]. Mesela, nc-Si:H'un oluşmasında H'in önemli bir rol taşıdığı aşınadır (Şekil 2.8). Bu modeller, ilerleyen bölümlerde bahsedilecek büyüme koşullarına bağlı olarak filmlerin özelliklerinin neden değiştiğini açıklamada yardımcı olacaktır.

Deneysel çalışmalar, SiH₃ radikallerinin Si ince film büyümesi için birincil öncüler olduğunu göstermiştir [20]. Bununla birlikte, plazma içinde üretilen ve film yüzeyine doğru ilerleyen ya da difüzyonla ilerleyen SiH₃ radikallerinin başlangıç miktarının sadece belirli bir bölümü yüzey tarafından soğurulur, geri kalan bölüm ise plazmaya geri döner. Bu SiH₃ radikallerinin bir bölümünün sadece bir kısmı alt yüzey ile bağ yapar (Şekil 2.10'daki (1) numaralı süreç). Geri kalan kısım, H'i yüzeyden ayırarak SiH₄ molekülü (Şekil 2.10'daki (2) numaralı süreç) ya da başka bir SiH₃ radikali ile yüzey reaksiyonuna uğrayarak Si_mH_x oluşturur. Bu reaksiyonların her ikisinin de yan ürünleri yüzeyi bırakacak ve plazma içine difüzyonla geri karışacaktır. Bunun sonucunda, sarkık bağlar film yüzeyinde bırakılmaktadır. Başka bir SiH₃ radikali bu sarkık bağ üzerinden kendisini yapıya ekleyebilir (Şekil 2.10'daki (3) numaralı süreç), aksi halde bu sarkık bağ büyüyen yüzey ile kaplanır ve böylece kusur olarak hacimde (bulk) kalır. Yüzey ile SiH₃ radikallerinin bağlanması, a-Si:H ince film büyümesine yardımcı olan güçlü Si-Si bağının oluşmasını sağlar [21].



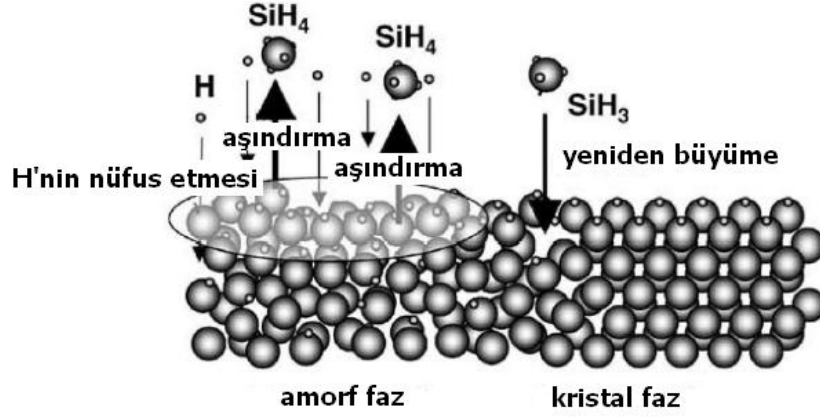
Şekil 2.10. a-Si:H'un büyüme modeli [21].

nc-Si:H ince filmin büyümesini açıklamak için ise üç farklı büyüme modeli ortaya atılmıştır: yüzey difüzyon modeli (Şekil 2.11), aşındırma modeli (Şekil 2.12) ve kimyasal tavlama modeli (Şekil 2.13). Yüzey difüzyon modeli, plazma içinde büyük H oranı için ince film Si'da gözlenen hacimsel kristal oranının artışı için açıklama amacıyla öne sürülmüştür [21]. Bu model, bu olayın gerçekleşmesi için H'in 2 rolü olduğunu söylüyor. Birincisi, güçlü Si-H bağı ile düzgün yüzey kaplaması, ikincisi ise H değişim reaksiyonlarından oluşan yerel ısıdır [21]. Bu etkilerin toplamı, enerjik olarak uygun bir yer bulması için SiH_3 radikalini yüzey üzerinde uzun mesafelerde difüzyonla ilerletmeye zorlar. Bu sürecin ardışık yinelemeleri sonunda, büyüyen ve gelişen çekirdekler nanokristal tanelerin oluşumuna yol açar. Ancak, difüzyon modeli, plazma içinde artan H seyreltme oranı ile film büyüme oranındaki düşüşü açıklamada başarısız olmuştur [21].



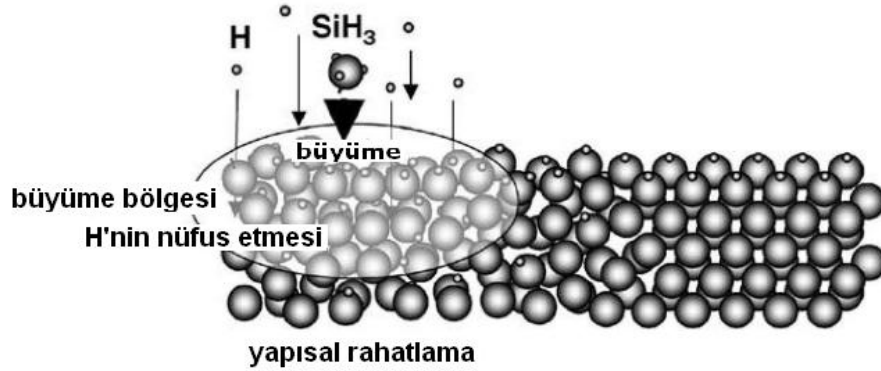
Şekil 2.11. nc-Si:H için yüzey difüzyon büyüme modeli [21].

Aşındırma modeli, artan H seyreltme oranı ile nc-Si:H film büyüme hızındaki düşüşü açıklamak için öne sürülmüştür. Modele göre, atomik H büyüme yüzeyindeki zayıf Si-Si bağları koparır. Yüzeyden ayrılan Si atomları ve SiH_x film yüzeyinde H atomları ile reaksiyona girer ve yüzeyde sarkık bağları geride bırakarak plazma içine yayılan SiH_4 moleküllerini oluşturur [21]. Sarkık bağlar, SiH_3 radikalleri ile tepkiyerek güçlü Si-Si bağları oluşturur (Şekil 2.12). Söz konusu sürecin sürekli tekrarlanması, uzun mesafede düzenli yapının oluşumunu sağlar. Plazma içinde H seyreltme oranı arttıkça, büyüme yüzeyinin aşındırılma oranı daha belirgin hale gelir. Bu, filmin kristalliliğini yükselten güçlü Si-Si bağlarının yoğunluğunu artırırken, nc-Si:H'un film biriktirme oranını azaltır [21].



Şekil 2.12. nc-Si:H için aşındırma büyüme modeli [21].

Kimyasal tavlama modeli (Şekil 2.13), alternatif H plazma işlemi (pulsed-PECVD [18]) sırasında a-Si:H tabakanın nc-Si:H fazına dönüşürken aşındırma modeli ile öngörülen film kalınlığındaki azalmanın olmayışını açıklamak için önerilmiştir [21]. Fakat bu tez çalışmasında a-Si:H ve nc-Si:H filmleri sürekli PECVD tekniği ile (film büyütme sırasında plazma kapatılmadı) büyütüldüğünden, kimyasal tavlama modeli burada tartışılmadı, sadece yüzey difüzyon ve aşındırma modelleri tezin 4. Bölümünde göz önünde bulundurulmuştur.



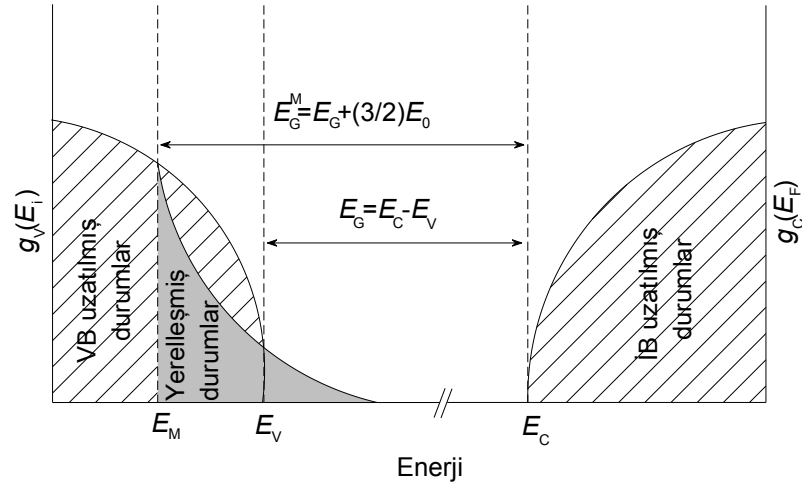
Şekil 2.13. nc-Si:H için kimyasal tavlama büyüme modeli [21].

2.5. OPTİK ÖZELLİKLER

Amorf katılarda optik bant aralığının (E_G) tartışması “cam neden saydamdır?” sorusu ile tetiklendi. Bu malzemeler üzerinde yapılan çalışmalar, örneğin a-Si’deki, kısa mesafe düzeninin c-Si’deki ile hemen hemen eşdeğer olduğunu göstermiştir. Diğer bir deyişle, c-Si atomlarının yerel bağ yapılandırması veya koordinasyon sayısı a-Si’de korunur. Weaire, sıkı bağlanma modelini kullanarak kısa mesafe düzenine sahip olan malzemelerde E_G ’nin oluşmasının yapının periyodik olma özelliğine bağlı olmadığını göstermiştir [22]. Bu konudaki çalışmalar ile amorf katılardaki kısa mesafe düzeninin E_G ’nin oluşumundan sorumlu olduğuna karar verilmiş ve bu da amorf katıların saydamlığını açıklamıştır.

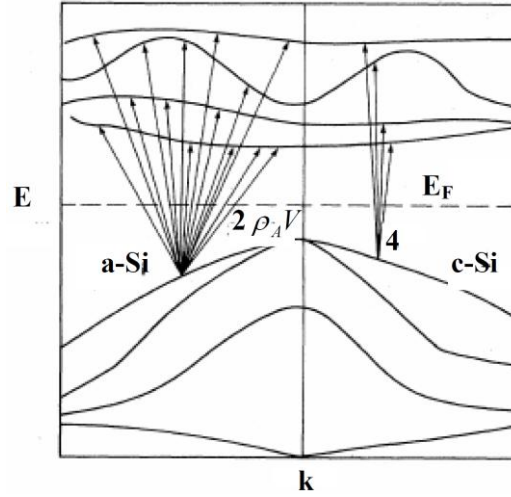
Amorf katılarda uzun mesafe düzeninin olmamasına rağmen, soğurma spektrumlarında E_G ’nin varlığını ispatlayan soğurma kenarı vardır. Amorf katılardaki soğurma kenarının, onların kristal karıştılarındaki keskin soğurma kenarına göre daha geniş olduğuna dikkat edilmelidir; bu ise, amorflarda daha kesin bir E_G ’nin belirlenmesini engellemektedir.

Kristallerde enerji $E(k)$, Brillouin bölgesinde farklı yönlerdeki dalga sayısı k ’nın fonksiyonu olarak tanımlanır. Bununla birlikte, amorf fazda periyodik yapı yoktur ve k ters örgü yokluğunda tanımlanmadığından elektron durumlarını tanımlamak için kullanılamaz. Bu nedenle, $E(k)$ bant yapısı düzenlenemez. Bu bağlamda, amorf fazın elektronik yapısını açıklamak için $g(E)$ (DOS) kabul edilmiştir. Bununla birlikte, uzatılmış durumları nitelendiren $g(E)$, topolojik bozukluklar nedeniyle oluşan yerelleşmiş elektron durumları için yeterli değildir. Bu nedenle, durumlar yerelleşmiş veya uzatılmış olduğuna göre etiketlenmelidir (Şekil 2.5). Ancak, daha önce bahsedildiği gibi, a-Si’de VB kuyruğu İB kuyruğundan daha geniş olduğu için VB kuyruk durumlarının sayısı oldukça büyüktür ve bu yüzden optik geçişlerde sadece VB kuyruk durumları göz önüne alınacaktır (Şekil 2.14). Ayrıca, optik ölçümlerde iki bant kuyruğundan en geniş olanının baskın olduğu bilinmektedir [23].

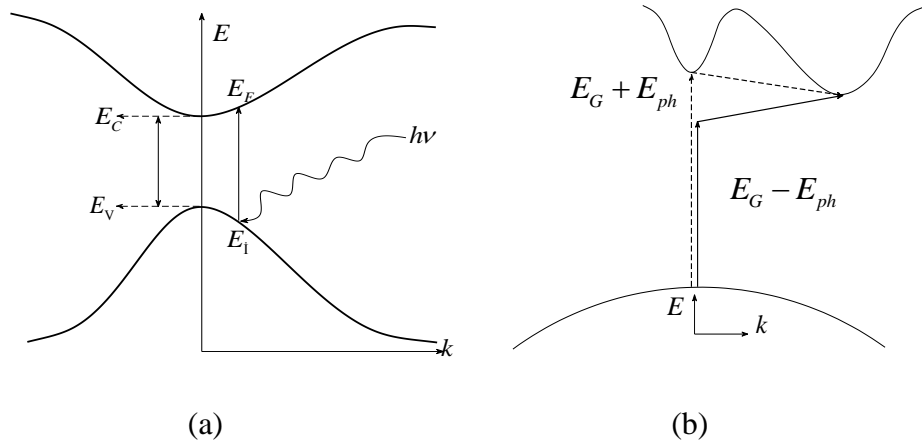


Şekil 2.14. a-Si:H'un DOS'unu yaklaşık olarak gösteren diyagram. Yerelleşmiş VB kuyruk durumlarının yoğunluğu kolay gösterilmesi için abartılı çizilmiştir [23].

Yerelleşme, güçlü elektronik saçılma ve dalga fonksiyonlarının kısa eş faz uzunluğu nedeniyle elektronun kendi yerinden çok uzun zamanlarda uzaklaşmaması anlamına gelmektedir. Böylece, yukarıda bahsedildiği gibi, bantta yerelleşmiş ve uzatılmış durumları ayıran mobilite kenarı vardır ve bu enerjide iletkenliğin büyük ölçüde değişmesi beklenmektedir. Eş faz uzunluğu, örgü sabiti (L) mertebesindedir ve dalga vektöründe ortaya çıkan belirsizlik dalga vektörünün kendisinin mertebesindedir ($\Delta k \approx k$, belirsizlik ilkesine göre $\Delta x \Delta k_x = 2\pi$ veya $\Delta k_x = \frac{2\pi}{L}$). Buna göre, \vec{k} dalga vektörü korunmamakta, konum momentumdan daha belirgin olmaktadır. Dolayısıyla, \vec{k} momentum seçim kurallarının korunumu amorf yarıiletkenlerde optik geçişler için uygulanamaz. Amorflarda seçim kurallarının yok olması ile \vec{k} 'nın her değerindeki fononlar soğurulabilir. Kristallerde ise, enerji ve momentum konumuna göre soğurma $k \approx 0$ etrafında olmak zorundadır, yani tek geçiş vardır (Şekil 2.15). Bu geçiş, direkt bant aralığına sahip yarıiletkenlerde fotonun enerjisiyle sağlanırken, dolaylı bant aralığına sahip yarıiletkenlerde fotonun enerjisinin yanı sıra k -uzayında kayma yapması için fononun momentumu da kullanılarak gerçekleşir (Şekil 2.16). Amorflarda ise her \vec{k} değerinde geçiş söz konusudur. Tüm \vec{k} 'lar taranır, yani direkt veya dolaylı bant aralığından bahsedilemez, direkt bant aralıklı gibi kabul edilir. Sonuç olarak, VB'den İB'ye elektron uyarımı sırasında momentumun korunması için seçim kuralı c-Si'a göre a-Si:H için önemsiz oluyor. Bu özellik, a-Si:H c-Si ile karşılaştırıldığında, a-Si:H'un ışığı çok daha verimli bir şekilde soğurmasını sağlar.



Şekil 2.15. a-Si ve c-Si'daki belirli VB durumun optik geçişleri [24].



Şekil 2.16. Yarıiletkenlerde: a) direkt bant aralığı için VB ve İB'nin ekstremumları aynı momentumdadır, b) dolaylı bant yapısı için fononlar ile foton enerjisinin yetersizliğinin telafisi olmaktadır [13].

Tüm mümkün optik geçişlerin türleri aşağıda belirtilmiştir [23]:

- VB ve İB uzatılmış durumlar arasındaki geçişler,
- VB kuyruğu ve İB uzatılmış durumlar arasındaki geçişler,
- VB uzatılmış ve İB kuyruk durumları arasındaki geçişler,
- VB ve İB kuyruk durumları arasındaki geçişler,
- E_G 'nin orta bölgesindeki durumlar (sarkık bağlar) ve uzatılmış durumlar arasındaki geçişler.

Daha önce belirtildiği gibi, bu çalışmada c), d) ve e) geçişleri ihmal edildi.

E_G , etkin kütle yaklaşımı çerçevesinde (VB ve İB ekstremumları etrafında durum yoğunluğu dağılımlarının karekökü bağımlılığı) iki yaklaşım kabul edilerek tespit edilebilir:

- a) sabit momentum matris yaklaşımı (Tauc metodu)
- b) sabit dipol matris yaklaşımı (Cody metodu)

Tauc metodunda momentum matris elemanı foton enerjisinden bağımsız kabul edilir ve soğurma katsayısı (α) için:

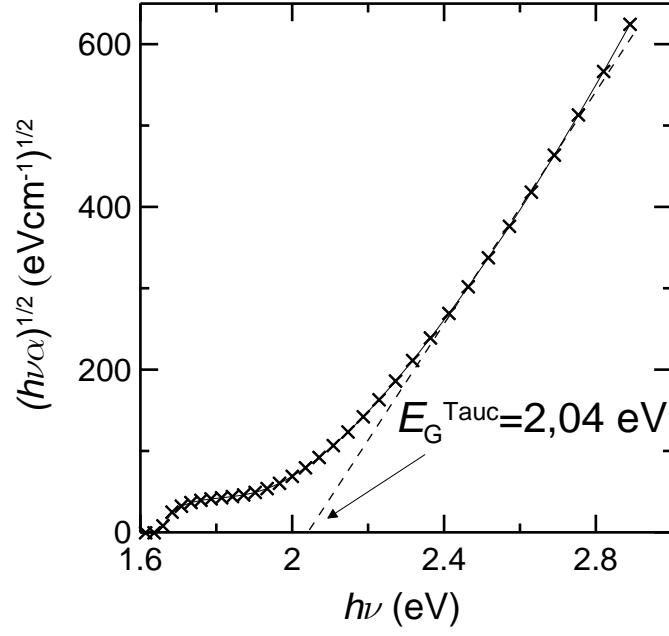
$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (2.8)$$

eşitliği kullanılır. Buradan da filmlerin E_G 'si:

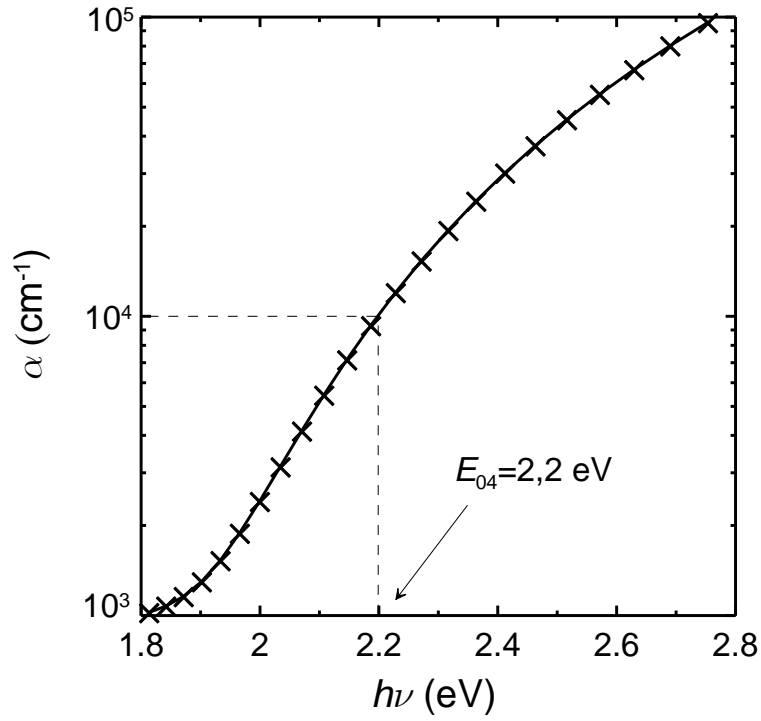
$$\sqrt{h\nu\alpha} = B_{\alpha}^{Tauc} (h\nu - E_G^{Tauc}), \quad B_{\alpha}^{Tauc} = \sqrt{B_{\alpha}^a / h\nu} \quad (2.9)$$

ifadesinden bulunur. Burada, h - Planck sabiti, ν - gelen ışığın frekansı ve B - Tauc sabitidir. Bu metotta, ilk başta, deneysel verilerden elde edilen $\sqrt{h\nu\alpha}$ foton enerjisinin ($h\nu$) bir fonksiyonu olarak çizilir (Şekil 2.17). Daha sonra, E_G 'den büyük enerjilerde gözlenmekte olan $\sqrt{h\nu\alpha}$ 'nın lineer fonksiyonel bağımlılığı (durum yoğunluğu dağılımının yüksek olduğu yer) lineer bir fonksiyona oturtturulur ve $\sqrt{h\nu\alpha} = 0$ 'a kadar uzatılır. Kesişim, VB ve İB uzatılmış durumlar arasındaki optik soğurma için eşik enerji değerini (bant aralığı) verir [23]. Cody metodu, (2.9) denklemindeki optik bant aralığını belirleme yönteminin fonksiyonel formları hariç Tauc metodu ile aynıdır.

Optik bant aralığının alternatif ölçüsü, soğurma spektrumunda soğurma katsayısının $\alpha = 10^4 \text{ cm}^{-1}$ 'e ulaştığı enerji noktası (E_{04}) olarak tanımlanır (Şekil 2.18). Momentum veya dipol matris elemanları ile herhangi bir yaklaşım yapmadan, sınırlı optik soğurma verilerinden E_{04} 'ü belirlemek mümkündür. E_{04} , pratik açıdan basitlik olarak düşünülebilir, fakat ilgili bant geçişlerindeki durum yoğunluğu dağılımının doğası



Şekil 2.17. Bu tez çalışmasında 160 °C’de üretilen nc-Si:H filmin $(h\nu\alpha)^{1/2}$, nin foton enerjisine karşılık çizimi. Buradan E_G^{Tauc} bulunur.



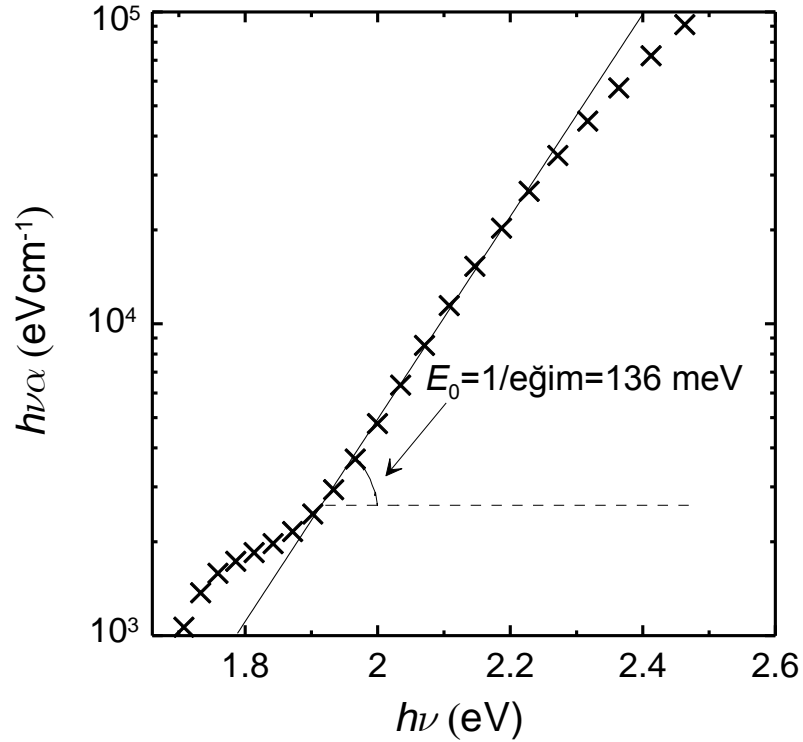
Şekil 2.18. Bu tez çalışmasında 160 °C’de üretilen nc-Si:H filmin soğurma katsayısının foton enerjisine karşılık çizimi. Buradan E_{04} bulunur.

hakkında hiçbir bilgi vermemektedir. Mutlak büyüklüğü yerine değişiklikleri ölçmek ve yorumlamak bazen daha kolaydır. Bu bağlamda, E_{04} farklı malzemelerin bant aralıklarını karşılaştırmak için muhtemelen daha yararlıdır [23].

Optik geçişlerin b) tipi için, α 'nın fonksiyonel davranışı:

$$\alpha_{TB} = K_{TB} \frac{e^{\frac{h\nu}{E_0}}}{h\nu} \quad (2.10)$$

olarak ifade edilebilir; burada K_{TB} , VB kuyruğundan, uzatılmış İB durumlarına ait geçişlerin sabitidir [23]. Şekil 2.19'da gösterilen $(\alpha h\nu)$ 'ün $h\nu$ 'ya karşılık logaritmik çiziminin ters eğiminden E_0 'a ulaşılır. a-Si:H için tuzak dağılımının ters logaritmik eğimi deneysel E_0 miktarı ile hata payı içinde aynı bulunmuştur.



Şekil 2.19. Bu tez çalışmasında 160 °C'de üretilen nc-Si:H filmin $h\nu\alpha$ 'nın foton enerjisine karşılık çizimi. Buradan Urbach enerjisi, E_0 bulunur.

nc-Si:H'un optik özellikleri a-Si:H'unkine göre benzer, ek olarak daha üstün niteliklere de sahiptir. Kısa dalga boyunda nispeten düşük optik soğurmasından

dolayı özellikle a-Si:H güneş pilleri uygulamalarında katkılı tabaka olarak nc-Si:H tercih edilmektedir. Ayrıca, büyük dalgaboylarında daha az ışık-kaynaklı kararsızlık sergilemesi nc-Si:H'u a-Si:H'a göre daha avantajlı kılmaktadır.

2.6. İLETKENLİK ÖZELLİKLERİ

Yukarıda bahsedildiği gibi, katkılanmamış (asal, intrinsic) a-Si:H'da mobilite kenarı uzatılmış durumları bant kuyruk durumlarından taşıyıcı mobilitesindeki keskin farktan dolayı ayırmaktadır. Mobilite kenarının üstündeki taşıyıcı iletimi c-Si'daki ile neredeyse aynıdır; ama mobilite kenarının altındaki iletim, taşıyıcıların tuzaklanıp tuzaklardan kurtulması sürecinden dolayı, hoplama iletimi ile belirlenir. a-Si:H'da hol mobilitesi (μ_h), VB kuyruğunun İB kuyruğundan daha geniş olduğu da göz önüne alınır, elektron mobilitesinden (μ_e) 2 merteye kadar düşüktür. Öte yandan, katkılama herhangi bir yarıiletkende sık karşılaşılabılır bir özelliktir. Katkılanmamış yarıiletkende Fermi seviyesi (E_F), elektron ile dolu durumları ($E < E_F$) boş olan durumlardan ($E > E_F$) ayıran enerji, yani yasak enerji aralığının ortasıdır. Katkılanma işlemi sırasında sisteme kirlilik atomlarının girmesiyle E_F ya İB ya da VB'ye doğru kaymaktadır. İB'ye bir elektron bağışlayan katkı atomlarına *n*-tipi katkı atomu (donör) denir. Bu, E_F 'yi İB'nin alt enerjisine (E_C) yaklaştırır. VB'ye holleri katan katkı atomları *p*-tipi katkı atomu (akseptör) olarak adlandırılır ve bunun sonucunda E_F , VB'nin üst enerjisine (E_V) yaklaşır. *n*- ya da *p*-tipi katkı atomlarından birinin net katkılanma konsantrasyonuna sahip bir yarıiletken malzeme *n*- ya da *p*-tipi yarıiletken olarak adlandırılır. Böylece, E_F 'nin yasak enerji aralığı içindeki pozisyonu katkı tipini belirlemede kullanılır. Bunun için, aktivasyon enerjisi, E_A (*n*-tipi için $E_A = E_C - E_F$, *p*-tipi için $E_A = E_F - E_V$) iletkenliğin sıcaklığa bağımlılığının ölçülmesiyle bulunur ve

$$\sigma = \sigma_0 e^{-E_A/k_B T} \quad (2.11)$$

kullanılır: σ_0 - iletkenlik ön faktörü, k_B - Boltzmann sabiti ve T - mutlak sıcaklıktır. Katkılanmamış (asal) a-Si:H'un oda sıcaklığı (RT) karanlık iletkenliği (σ_d) 10^{-9} – 10^{-11} S/cm'dir ve $E_A \sim 0,9$ eV'dur. Yani, büyütülen (as-deposited) a-Si:H filmi

hafif n -tipidir. Çok az p -tipi katkılama ile telafi edilerek a-Si:H asal yapılabilir. Film iletkenliği, büyüme esnasında katkılama gazının hacimsel oranı $\sim \% 1$ 'e ulaşana kadar artar. Fakat daha yüksek katkılanma yapıldığında, katkılanmaya bağlı kusurların üretimi ve alایشım oluşumu nedeniyle iletkenlikte azalma olur. p -tipi iletkenlik n -tipi iletkenlikten daha düşüktür çünkü geniş VB kuyruğu Fermi seviyesini mobilite kenarından uzakta tutmaktadır. n^+ a-Si:H'un (yüksek n -tipi) maksimum iletkenliği c-Si'dakine göre, yaklaşık 5 merteye daha azdır. a-Si:H'un alan-etkili $\mu_e \sim 1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 'dir ve c-Si'dan yaklaşık 3 merteye daha küçüktür. Mobilite, a-Si:H devrelerin hızını sınırladığından yüksek olması amaçlanır. Ek olarak, düşük $\mu_h \sim 0,003 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, tamamlayıcı metal-oksit-yarıiletken (CMOS) devreler için p -tipi a-Si:H'un uygulanmasını önler. Bu da, nc-Si:H gibi alternatif malzemelerin araştırılmasını motive eder [17]. nc-Si:H, p -kanallı işlem elektronik devreler için yeterli μ_h ve yüksek μ_e 'ne sahiptir. Diğer yandan, a-Si:H'da alternatif bağ konfigürasyonlarının varlığından dolayı, yarıkararlılık (metastability) gözlenir. Bu olgu ilk kez 1977'de Staebler ve Wronski tarafından fark edilmiştir [25]. a-Si:H aygıtların performansını kötüleştiren bu yarıkararlılık, ışık, elektrik akımı, gerilim, sıcaklık ve enerjik parçacık bombardımanı ile meydana gelebilir. nc-Si:H'da ise, bu yarıkararlılık nanokristallerin oluşumu sayesinde a-Si:H'a göre çok daha düşüktür. Yüksek kristalli nc-Si:H'un iletkenliği a-Si:H'a göre birkaç merteye daha yüksek olabilir ve $1 \mu\text{S/cm}$ civarındadır.

Katkılanmamış a-Si:H'da $E_A \sim 0,9 \text{ eV}$ değeri ile karşılaştırıldığında nc-Si:H için daha küçük $E_A \sim 0,6 \text{ eV}$ değeri gözlenebilir. Bu, c-Si'un yarı bant aralığına karşılık gelir. Filmin büyüme yönündeki yapısal gelişim (Şekil 2.3), film kalınlığının fonksiyonu olan σ ve E_A üzerine yansıtılır. σ , yapı amorf kristal faza geçerken ilk düşük kalınlık rejiminde (geçiş tabakası) katlanarak yükselebilir. Kristal sütunların bütünleşmesinden sonra, nc-Si:H kararlı durum büyüme aşamasına girer. Böylece, ölçülen σ , tüm film kalınlığı üzerinden ortalamadır. Film kalınlaşmış hale geldikçe, kristal bölümünün hakimiyeti başlar ve σ değeri doyuma ulaşır. a-Si:H'un aksine, kirlilik atomları nc-Si:H'un elektriksel özelliklerini önemli derecede etkiler. nc-Si:H'un kirlilik atomlarının (H, O, C) konsantrasyonları düşük T_s 'de büyütülen filmlerde daha fazladır. Belirli T_s 'de a-Si:H'a göre nc-Si:H'da O ve C konsantrasyonları daha yüksek, H konsantrasyonu ise daha düşüktür. Bu elementler

arasında, donör olarak davranan O, nc-Si:H'un elektriksel özellikleri üzerinde güçlü bir etkiye sahiptir [17].

2.7. HİDROJENLENMİŞ NANOKRİSTAL SİLİSYUMUN DÜŞÜK ALTTABAN SICAKLIĞINDA BÜYÜTÜLMESİ ÜZERİNE YAPILAN LİTERATÜR TARAMASI

Çeşitli film büyütme teknikleri kullanılarak düşük T_s 'de katılanmamış nc-Si:H ince filmlerin bazı büyütülmeleri bildirilmiştir [26-31]. Mukhopadhyay ve diğerleri, RF PECVD tekniği ile 180 °C–300 °C T_s aralığında nc-Si:H ince filmler üretmişler ve $T_s = 180$ °C'de çok boşluklu ve düşük hacimsel kristal oranına sahip yapı elde etmişlerdir [26]. Waman ve diğerleri, 100 °C–450 °C arasında değişen T_s 'de kızgıntel CVD (HWCVD) ile büyüyen nc-Si:H filmler için amorf-nanokristal faz geçişini $T_s = 300$ °C'de gözlemlemişlerdir [27]. 50 °C–250 °C arasında değişen T_s 'de saf H₂ plazmada nc-Si:H'un RF saçılma biriktirilmesi, tane boyutu (8 nm – 11 nm) olan çok gözenekli nanokristal faza neden olmuş ve E_0 parametreleri azalan T_s ile 260 meV'dan 129 meV'a değişmiştir [28]. Cheng, 80 MHz uyarılma frekansında PECVD ile 90 °C–230 °C T_s aralığında büyüyen nc-Si:H filmler için $T_s = 150$ °C'de yüksek kristal oranı elde etmiş, fakat O kirliliği bu filmlerin elektriksel özelliklerini etkilemiştir [17]. Mani ve diğerleri, indüktif-eşleşmiş plazma tekniği ile RT'de nc-Si:H filmlerin biriktirilmesini göstermiş ve büyüme mekanizmasının a-Si'un H-kaynaklı kristalleşmesi ile ilgili olduğunu tespit etmişlerdir [29]. Chen ve diğerleri, çok yüksek RF güç yoğunluğunda (700 mW/cm²) PECVD ile 50 °C artışlarla 100 °C–350 °C arasında değişen T_s ile nc-Si:H filmleri büyütmüşler ve $T_s = 100$ °C'de büyüyen filmler amorf fazda olurken, $T_s \geq 150$ °C için kristallik oranında artış gözlemlemişlerdir [30]. Rahman, $T_s = 150$ °C'de atmalı (pulsed) PECVD tekniği ile nc-Si:H filmler elde etmiş, fakat filmler yapının içine ortamdaki O difüzyonu nedeniyle yüksek σ 'ya sahip olmuş ve T_s , radikal bombardımanı ile aktarılan ısıdan dolayı film biriktirilme işlemi sırasında ~ 40 °C'den 150 °C'ye artmıştır [18]. nc-Si:H'un diğer plazma büyütülmeleri RT'de, He, Ar ve H₂ gaz karışımlarıyla ağır seyreltilmiş SiH₄ ile yapılmıştır [31, 32].

BÖLÜM 3

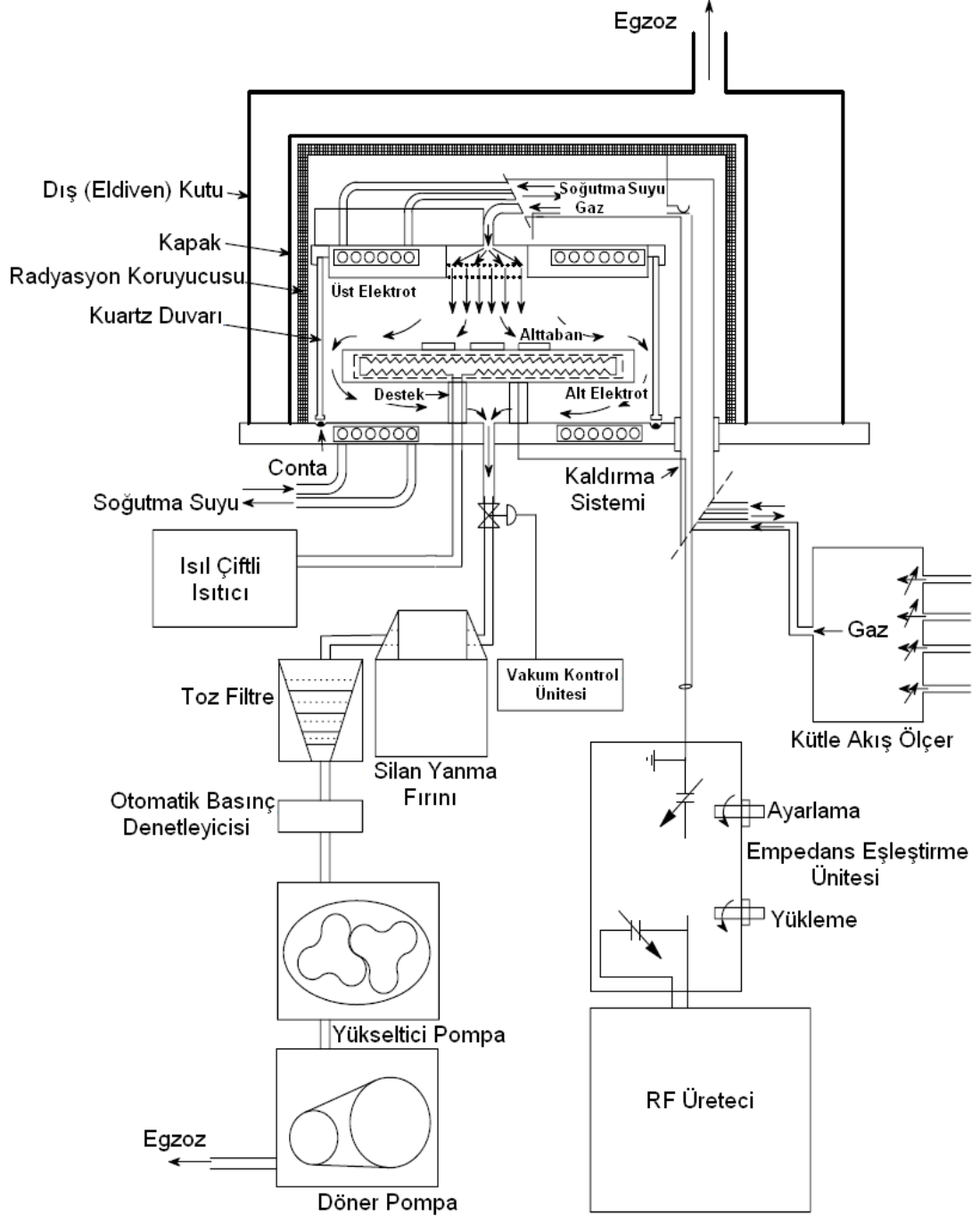
HİDROJENLENMİŞ NANOKRİSTAL SİLİSYUM İNCE FİMLERİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYON DENEYLERİ

3.1. PECVD REAKTÖR

Bu çalışmadaki nc-Si:H ince filmlerin üretildiği Plazma Lab μ P 80 PECVD sistemi Şekil 3.1’de verilmiştir [33]. Genel olarak PECVD sistemi, plazma reaktörü ve gaz taşıma ekipmanlarından oluşur. Bu sistemde, büyütülen filmlerin yapısal, elektronik ve optik özelliklerini çok kuvvetli bir şekilde etkileyen, basınç, sıcaklık, güç ve kaynak gazların akış hızı gibi biriktirme parametrelerinin hassas ve dikkatli bir kontrolü gereklidir.

Filmlerin biriktirilmesi, mevcut paralel plaka kapasitör türü plazma reaktörün topraklanmış alt elektrodu üzerinde elde edilmiştir. Üst elektroda uygulanan plazma jeneratörünün RF gücü, etkin bir şekilde kontrol edilmesi gereken parametrelerden biridir. RF güç, 13,56 MHz frekansta kuvars kristal osilatör tarafından üretilir ve daha sonra uygun bir katı hal elektronik devre tarafından yükseltilir. Son olarak eşleştirme biriminden doğru üst elektroda uygulanır. Empedans eşleştirme ünitesi, gücün jeneratörden elektrotlara aktarımı için gereklidir, çünkü jeneratörün çıkış empedansı reaktör elektrotların sığası dahil olmak üzere yük devresinin empedansı ile uyumsuzsa gücün bir kısmı geri yansiyabilir. Reaktördeki elektrodun çapı 24 cm olduğundan elektrot üzerine uygulanan maksimum güç yoğunluğu 660 mW/cm^2 civarındadır [34].

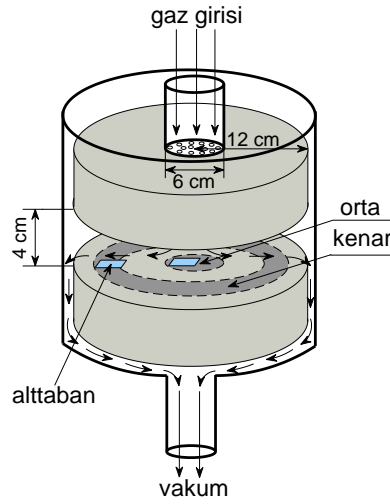
Vakumun hassas kontrolü, etkili ayırışma için gereken yeterli vakum seviyesini sağlamak açısından çok önemlidir. Bütünleşik pompalama sisteminin (yükseltici ve döner pompa) pompalama oranı atmosferik basınç ile 0,1 mTorr arasındaki vakum



Şekil 3.1. Bu çalışmadaki nc-Si:H ince filmlerin biriktirilmesinde kullanılan PECVD sistemi [33].

seviyesini ayarlamayı sağlayan otomatik basınç kontrol birimi ile kontrol edilmektedir.

Vakum kontrolü ile birlikte, gazın akış hızı da, istenilen biriktirme koşullarına yardımcı olmaktadır. Reaktörde gazların görece konsantrasyonu kütle akış ölçerler ile ayarlanabilir. Kütle akış kontrol cihazları, gaz türüne bağlı olarak gaz akışını 1 ccm–200 ccm (cm^3/dk) arasında ayarlayabilir. Alt elektrot 12 cm’lik yarıçapa sahip (elektrot alanı $\sim 450 \text{ cm}^2$) ve üzerindeki T_s , biriktirilen filmin özelliklerini kontrol etmek için RT–400 °C aralığında ayarlanabilir [34]. Bu çalışmada alt elektrot maksimum 200 °C’ye kadar ısıtıldı. Temizlenmiş alttabanlar alt elektrot üzerine yerleştirildikten sonra reaktör odasının basıncı ve yükseltici pompa tarafından 3 mTorr’a kadar indirildi ve alttabanlar ısıtıldı. Sonra gaz karışımı, istenen akış hızı ve biriktirme basıncını ayarlayarak üst elektrottaki duş başlığına doğru yönlendirildi. Yanma fırını (reaktör odası ve pompa sistemi arasındadır) zehirli ve yanıcı SiH_4 gazını ayrıştırmak için film biriktirme süreci öncesinde 800 °C’ye kadar ısıtıldı. Buna ek olarak, film biriktirme süreci sırasında egzoz hattının sürekli N_2 gaz ile havalandırılması sağlandı.



Şekil 3.2. Mevcut PECVD sisteminin reaktör odası. Alttabanlar topraklanmış alt elektroda konuldu. 1 orta ve 1 kenar olmak üzere 2 örnek seti oluşturuldu.

Şekil 3.2’de görüldüğü gibi SiH_4 gazı ve H_2 gazı reaktörün içine üst elektrodun ortasında bulunan gaz girişi kısmından giriş yapmaktadır. İki elektrot arasına da RF gücü uygulanarak bu elektrotlar arasında plazma oluşturulur. Gazlar devamlı olarak

vakum pompası tarafından dışarıya çıkarılır. Daha önce bahsedildiği gibi, plazma sayesinde gaz molekülleri reaktif iyonlara ayrılmış olur ve bu iyonlar sayesinde ince film oluşur.

Bu çalışmada alttabanlar hem gaz girişinin altına (orta olarak adlandırılan örnek seti) hem de biraz uzağa (kenar olarak adlandırılan örnek seti) yerleştirildi. Bu yüzden her üretim için orta ve kenar örnekleri oluşturuldu. Burada alttaban olarak adi mikroskop camı kullanıldı. Plastik alttaban üzerine filmleri büyötmek için ise T_s 'yi en fazla 150 °C–200 °C tutmak gerekiyor. Bu tezin amacı da T_s 'yi en düşük seviyelerde tutup (en fazla 200 °C'ye kadar yükselterek) üretilen filmlerin özelliklerinin T_s ile nasıl değiştiğini incelemektir.

Orta/kenar örnek setlerinin alttabanları olarak adi mikroskop camı ve c-Si pulları konuldu. c-Si pulları, üzerine büyüyen nc-Si:H filmlerin kızılötesi (IR) spektroskopisi ölçümleri yapmak için kullanıldı. Gelen IR ışın şiddetini (I_0) soğurmak için burada yüksek elektrik özdirencine sahip (3500 Ωcm) c-Si pullarından faydalanıldı.

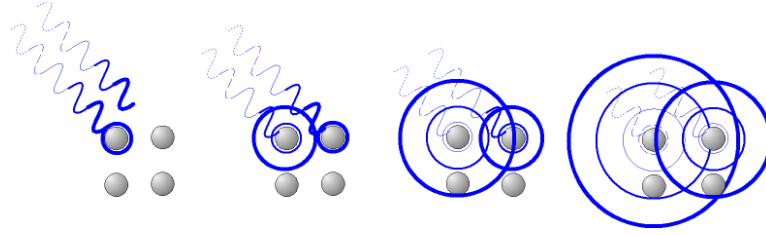
Bu tezdeki nc-Si:H filmler daha önce optimize edilen RF güç yoğunluğu ($\sim 300 \text{ mW/cm}^2$) ve 1 Torr basınç altında büyüldü [35]. $\text{H}_2/(\text{H}_2+\text{SiH}_4)$ gaz oranı ise % 99 civarında sabit tutuldu. Değişen parametre sadece T_s 'ydi.

3.2. X-IŞINI KIRINIM (XRD) SPEKTROSKOPİSİ

İlk önce üretilen filmlerin nanokristal fazı taşıyıp taşımadıklarına bakıldı. Bunu anlamak için cam üzerine büyütilen ince filmlerin XRD spektrumları ölçüldü. Bilindiği gibi, X-ışınları düzlemler arasından saçılarak yapıcı ve yıkıcı girişime uğrar ve XRD spektrumunda yapıcı girişime ait pikler gözlemlenmektedir. X-ışınları iki paralel örgü düzlemlerinin gelme açılarına bağlı olarak yapıcı ve yıkıcı girişim desenlerini oluşturur.

XRD, X-ışını dalga boyu ($\sim 1,5 \text{ \AA}$) ile örgü sabiti boyutlarının karşılaştırılabilir olması nedeniyle oluşur. Gelen X-ışını örgü atomlarının elektronik bulutu ile

etkileşime girer ve elastik olarak (frekans aynı kalır) tekrar ışın yayılır [36]. Her örgü atomundan tekrar ışın yayan dalgalar diğer ışın yayan dalgalar ile yapıcı ve yıkıcı girişim yapar (Şekil 3.3) [36]. Bu çift yarık deneyine benzer bir kırınım deseni ile sonuçlanır, yalnız kristal örgü 1 boyut yerine 3-boyutlu kırınım ağına benzer davranır.

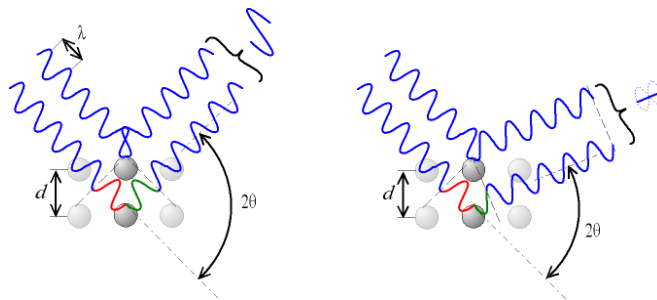


Şekil 3.3. Kristaldeki örgü atomları ile X-ışını etkileşiminin görsel anlatımı [37].

Örgü 3-boyutlu kırınım ağına benzer davrandığından, düzlemlere gelen X-ışınının açısız aralığında XRD tepe şiddeti, belirli bir gelen açısı için maksimum değer kaydeder. Bu açı, Bragg denklemi kullanılarak tespit edilebilir:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (3.1)$$

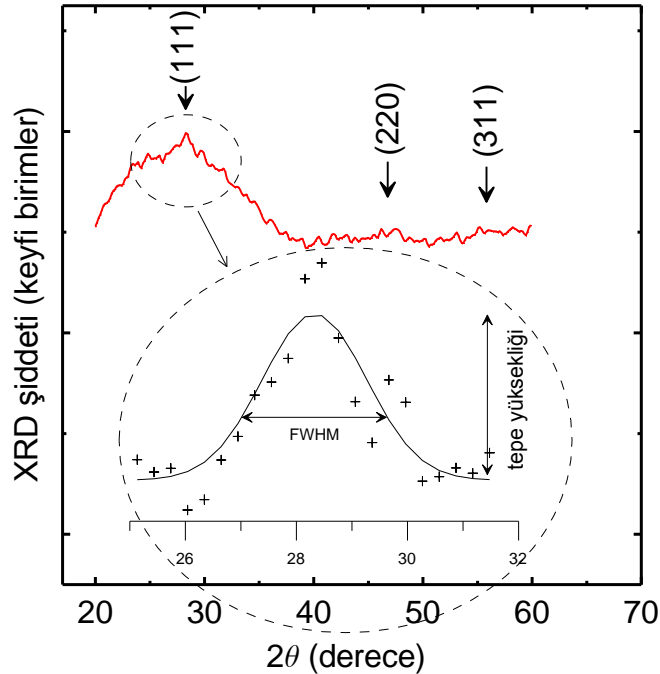
n - dalga boyunun (λ) katsayısı, d - düzlemler arası mesafe, θ - gelen XRD açısı. Bu formüle göre yapıcı girişim, d mesafesi ile ayrılan komşu paralel düzlemlerden saçılan, iki gelen paralel ışın arasındaki yol farkının uzunluğu λ 'nın tamkatsayısı olduğu durumda oluşur (Şekil 3.4). Ayrıca, farklı düzlemler arası mesafeler için 2θ açısı da değişmektedir. Böylece, kırınıma katkıda bulunan belirli düzlem kolaylıkla tespit edilebilir [18].



Şekil 3.4. İki paralel örgü düzlemlerinden saçılan X-ışınlarının yapıcı (solda) ve yıkıcı (sağda) girişiminin şematik diyagramı [37].

c-Si toz için 3 baskın XRD kristal yönelimleri, (111), (220) ve (311), yaygın olarak görülmektedir. Benzer kristal yönelimleri nc-Si:H ince filmler için de gözlenmektedir. Ancak XRD tepeleri arasındaki oranlar farklı olabilir.

Bu çalışmada büyütülen nc-Si:H filmlerin kristal yapısı, 30 kV ve 15 mA'de çalışan, ve $\sim 1,54$ Å dalga boyundaki Cu K_{α} radyasyon kaynağına sahip Rigaku Miniflex X-ışını difraktometresi ile analiz edildi. XRD desenleri 2θ -açısını (θ - Bragg açısı) $0,05^{\circ}$ 'lik adım ve $1^{\circ}/dk$ 'lık tarama hızı ile 20° 'den 60° 'ye kadar tarayarak cam alttabanları üzerinde büyütülen filmlerden alındı. En büyük tepe şiddeti (111) kristalit yönelimleri için elde edildiğinden, nanokristal tane boyutu ve bağıl hacimsel kristal oranları Gauss ile oturturulmuş (111) XRD tepelerinden tahmin edildi (Şekil 3.5). Kristalit tane boyutu $L=0,89\lambda/(\beta\cos\theta)$ Scherrer formülünden bulundu (β - XRD tepesinin yarı maksimumdaki tam genişliği (FWHM)) [35]. Farklı filmlerdeki göreceli hacimsel kristal oranını karşılaştırabilmek için XRD (111) tepesinin yüksekliği her filmin kalınlığına göre normalize edildi [35].



Şekil 3.5. $160^{\circ}C$ 'de üretilen nc-Si:H filmin XRD spektrumu. (111) XRD tepesinin oturturulması: Peak Fit v4.12 programını kullanarak ilk önce ele alınmayacak kısımlar veriden çıkarıldı, Gauss dağılımını kullanarak verideki tepenin üzerine oturturulma yapıldı. Büyütülmüş şekilde (111) XRD tepesine ait veri ve oturturulan tepe görülmektedir.

3.3. FOURIER DÖNÜŞÜMLÜ KIZILÖTESİ (FTIR) SPEKTROSKOPİSİ

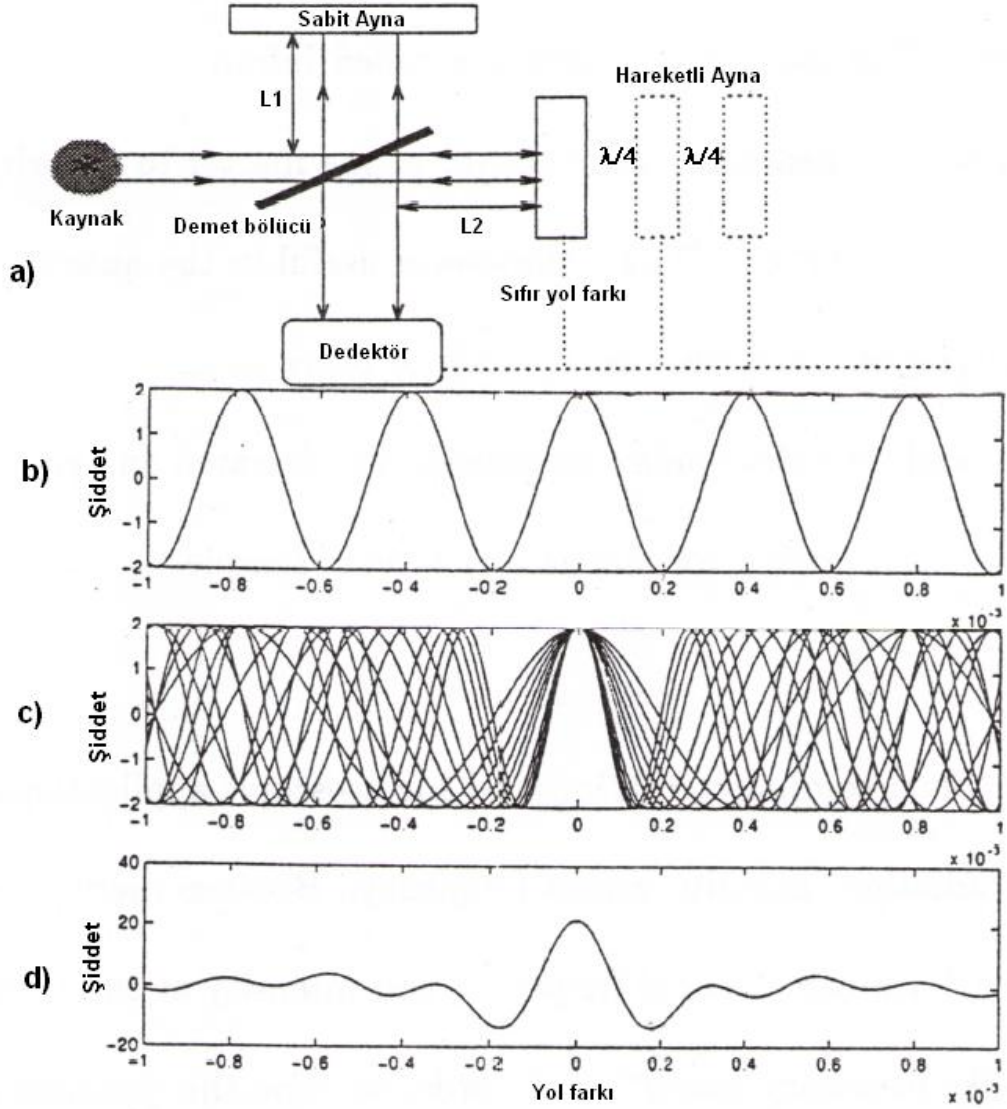
FTIR spektroskopisi filmlerin moleküler titreşim özelliklerinin analizini sağlar. FTIR spektrometresinde yer alan ışık kaynağından gelen bütün IR frekansları içeren ışın Michelson interferometre ile modifiye edilerek örnek tarafından soğurulduktan sonra detektöre ulaşır ve Fourier dönüşümü ile oluşan sinyal şiddeti tekrar IR frekanslarına göre çizilir. Bu iki aşama aşağıda daha detaylı olarak anlatılmıştır.

3.3.1. Michelson İnterferometresi

FTIR spektroskopisinde monokromatör yerine Michelson interferometresi kullanılmaktadır. Michelson interferometresinin üç bileşeni vardır: demet bölücü, sabit ve hareketli aynalar (Şekil 3.6a). İnterferometrenin mekanizmasını anlamak için genellikle istenilen bölge ile eşleşen IR kaynağından başlanabilir. Işımanın genliği, ayna ya da mercekle ayarlandıktan sonra demet bölücüde bölünür. Demetin bir kısmı sabit aynaya gider, diğer kısmı ise demet bölücüden geçer ve hareketli aynaya gider. Aynalardan geri yansıyan her iki demet, demet bölücüde yeniden birleşir. Demetlerin tekrar birleşmesi, aralarındaki yol farkına bağlı olarak yapıcı ve yıkıcı girişim üretir. Hareketli ayna ve demet bölücü arasındaki mesafe, sabit ayna ve demet bölücü arasındaki mesafeye eşit ise, yansıyan demetler demet bölücüde yapıcı olarak yeniden birleşirler. Aynaların bu konumuna sıfır yol farkı denir. Diğer yandan, hareketli ayna dalga boyunun $\frac{1}{4}$ 'ü kadar hareket ettiğinde yol farkı (δ) dalga boyunun $\frac{1}{2}$ 'si olacağından, yansıyan demetler yıkıcı olarak birleşirler. Hareketli aynanın dalga boyunun $\frac{1}{4}$ 'ü kadar olan bir sonraki yer değiştirmesi için yapıcı ve yıkıcı girişimin bu deseni kendisini tekrarlar. Tek frekanstan (ν_1) gelen IR ışımının girişim deseni bir sinüs dalgası ile sonuçlanır (Şekil 3.6b) ve bu $I'(\delta) = 2 \cos(2\pi\nu_1\delta)$ denklemi ile tasvir edilir. Aynı süreç belirli IR kaynağının her frekansı için oluşur. IR ışımaya çeşitli dalga boyuna sahip bileşenlere sahip olduğundan, detektör tarafından ölçülen bileşke sinyal bu bileşen dalgaların toplamıdır [38]:

$$I = \sum_{i=0}^N I'_i(\delta_i) \quad (3.2)$$

10^{-3} m yol farkı ile $N=10$ dalga sayısı alınırsa bütün bu dalgalar sıfır yol farkı konumunda aynı fazda olur (Şekil 3.6c). Dedektöre ulaşan bu sinyallerin toplamı periyodiktir, fakat sonuç sinüsoidal değil interferogram denilen bir girişim desenidir (Şekil 3.6d). Bu sinyalde, başlangıç frekansları, frekans ile sinyalin ekstremum olduğu yol farkı ilişkisi kullanılarak özel bir şekilde kodlanır, böylece detektör bunları yol farkına göre şiddet verisi olarak gözlemleyebilir. IR spektrumun son sunumu için, bu frekanslar Fourier dönüşümü denilen matematiksel yöntem ile yol farkından geri elde edilerek ortaya çıkarılır [38].



Şekil 3.6. Michelson interferometresi: a) şematik gösterimi, b) tek IR frekanstan sinüs dalgası ile sonuçlanan girişim deseni, c) 10 tane farklı frekansa sahip sinüs dalgalar ve d) onların girişimi [38].

3.3.2. Fourier Dönüşümü

Fourier dönüşümü, sinyali kendi frekans içeriğine dönüştüren matematiksel bir yöntemdir. Yukarıda bahsedildiği gibi, Fourier spektroskopisinde, çıkış sinyali interferogram denilen girişim deseni olarak bilinir ve interferometre tarafından üretilir. Frekansı içeren eğri, klasik bir spektrumdur, yani şiddet dalga boyuna veya dalga sayısına göre çizilir. İnterferogram bu klasik spektrum ile aynı bilgileri içerir, ancak yeniden düzenlenmiştir. Fourier dönüşümü, interferogramı ışığı oluşturan dalga boyu bileşenlerini temsil eden sinüs dalgaların bir dizinine böler. Sinüs dalgaların bu dizini, dalga sayıları cinsinden sıralanarak spektrumu oluşturur. Matematiksel olarak Fourier dönüşümü bir fonksiyonun bağımsız değişkeninin değişimidir. Örneğin, sinyal içerisindeki bilgiyi değiştirmeden dalga boyu bağımlılığının dalga sayısı bağımlılığına dönüştürülmesi, Fourier dönüşümü ile yapılır [34, 38]. İnterferogram $I(\delta)$:

$$I(\delta) = \int_{-\infty}^{+\infty} B(\nu) \cos(2\pi\nu\delta) d\nu \quad (3.3)$$

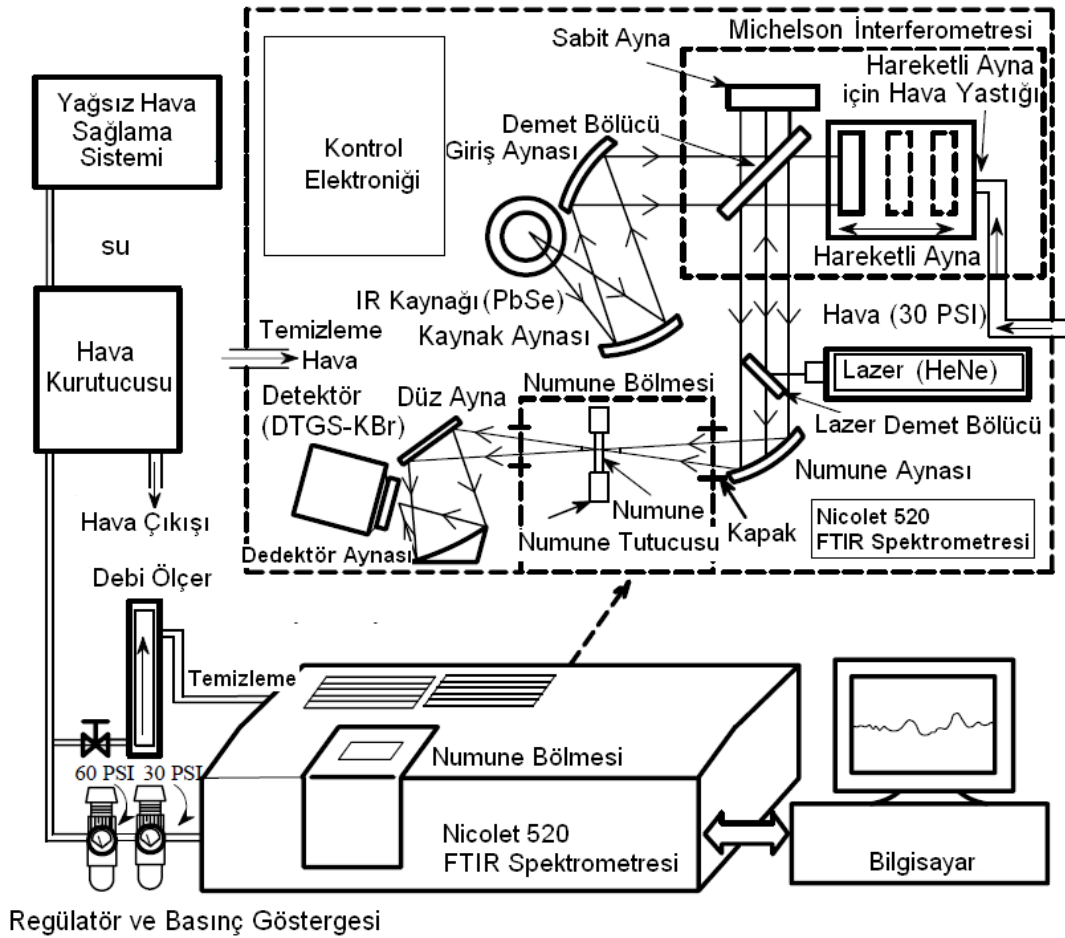
iken, Fourier dönüşümü ile dalga sayısı dağılımı $B(\nu)$ 'ye dönüştürülür [38]:

$$B(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\delta) \cos(2\pi\nu\delta) d\delta . \quad (3.4)$$

3.3.3. Mevcut FTIR Sistemi

Bu çalışmada kullanılan FTIR sistemi hava pompası, hava kurutma ünitesi, FTIR spektrometresi (Nicolet 520) ve bilgisayardan oluşuyor (Şekil 3.7). Hava pompası ve hava kurutma ünitesi, ilk olarak FTIR sistemini su buharı, CO₂ ve uçucu maddelerden temizler, ikinci olarak spektrometrenin hareketli aynasının çalıştırılması için gereken havayı hassas bir şekilde sağlar. Sistem azot ya da hava ile temizlenerek su buharı ve CO₂'in istenmeyen soğurmaları azaltılabilir. Bu amaçla en iyi verim için hava yerine, azot kullanılmalıdır. FTIR spektrometrede üç temel bileşen vardır: IR kaynağı (PbSe), Michelson interferometresi ve dedektör (DTGS-KBr). Yukarıda

bahsedildiği gibi (Bölüm 3.3.1), bir demet bölücü, bir sabit ayna ve bir hareketli aynadan oluşan Michelson interferometresi, frekans ve şiddet bilgilerini korur ve klasik monokromatör yerine geçer. Sistemin kontrolü ve elde edilen verilerin işlenmesi bir bilgisayar tarafından gerçekleştirilir. Daha fazla analiz için - elde edilen soğurma spektrumlarındaki tepelerin ayrıştırılması gibi - Peak Fit v4.12 bilgisayar programı kullanılır [34].

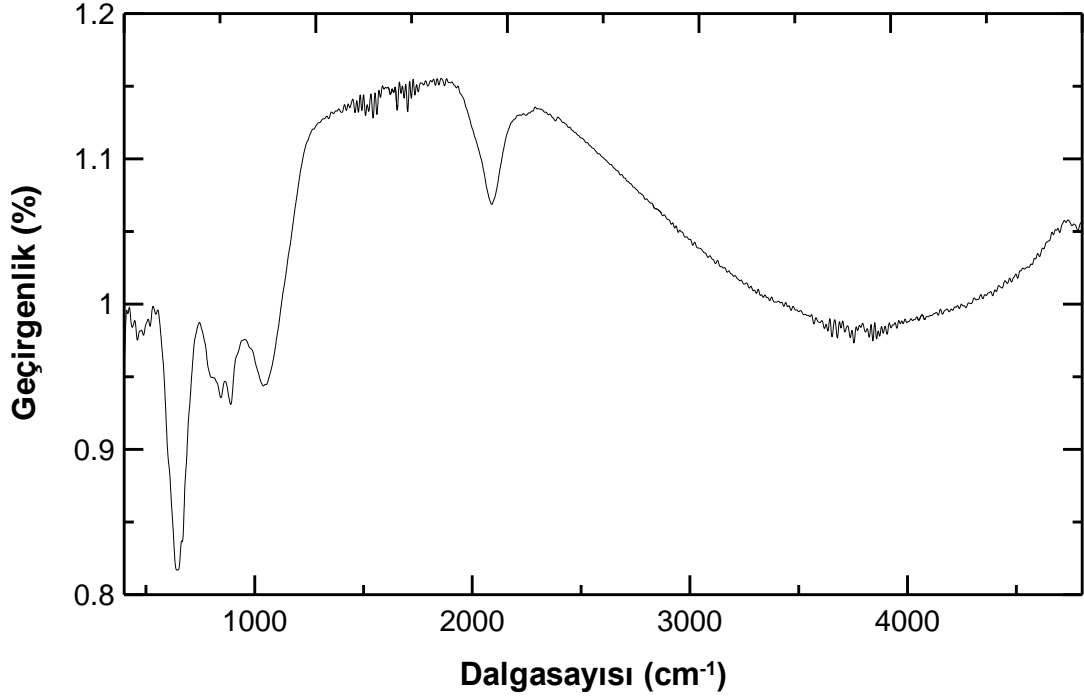


Şekil 3.7. Mevcut FTIR spektroskopi sistemi [34].

3.3.4. FTIR Spektroskopi Verilerinin Ölçümü ve İşlenmesi

Üretilen nc-Si:H ince filmlerin temel bir karakterizasyon yöntemi olan FTIR spektroskopisi, yapının içindeki bağ çeşitliliğini ve bağ konsantrasyonunu bulmak için kullanıldı. Burada ölçüm için kullanılan örnekler elektrik özdirenci yüksek c-Si

pul ($\sim 3500 \Omega\text{cm}$) üzerine büyüyen ince filmlerdir. Ölçüm geçirgenlik modunda ve 2 cm^{-1} çözünürlükte alındı (Şekil 3.8).

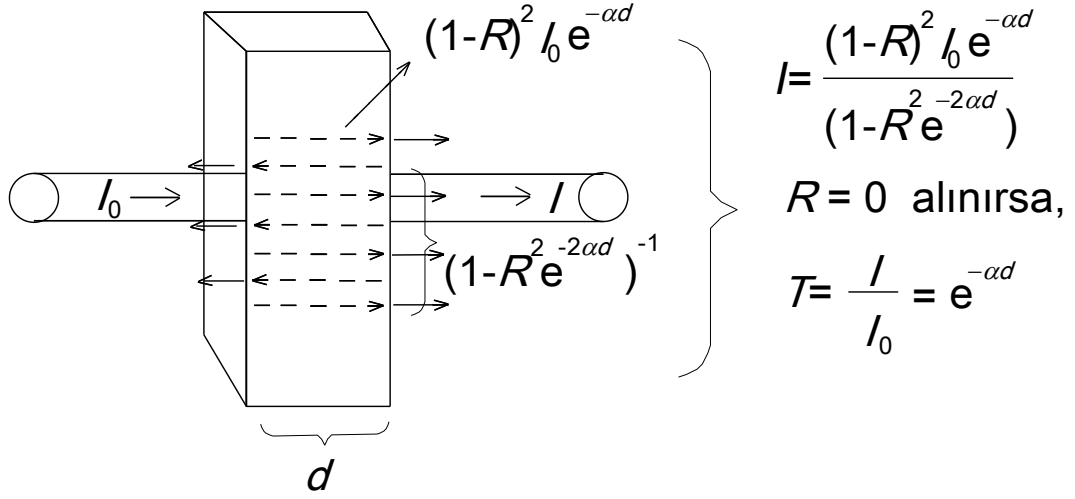


Şekil 3.8. Bu tez çalışmasında $160 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de üretilen nc-Si:H filmin FTIR spektroskopi verisi: IR geçirgenliğinin dalga sayısına karşılık çizimi.

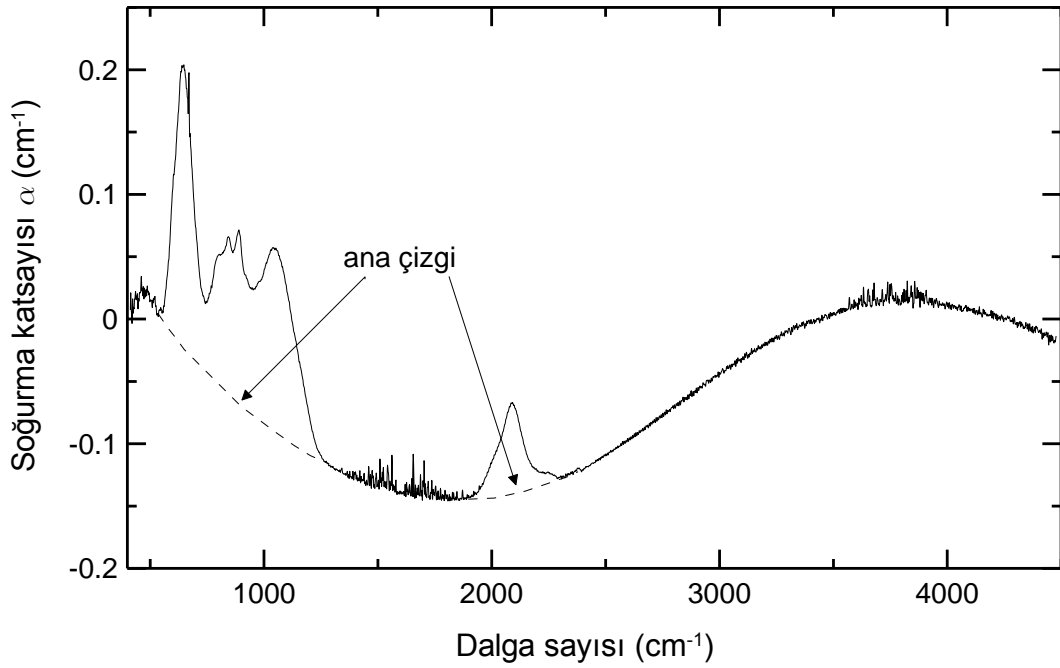
Daha sonra Şekil 3.9'da görülen yansıma (R) ve çoklu yansımalar olayını ihmal ederek, yani $R = 0$ olarak basit geçirgenlik $T = \exp^{-A}$ formülü kullanıldı. Burada A - toplam soğurmadır ve film kalınlığıyla (d) soğurma katsayısının (α) çarpımına eşittir. Böylece, geçirgenlik ölçümünden soğurma spektrumu (Şekil 3.10) elde edildi:

$$\alpha = (1/d) \ln(1/T) \quad (3.5)$$

Şekil 3.10'daki spektrumun ana çizgisi (tepelelerin dışında kalan çizgi, ya da kesikli çizgi) Peak Fit v4.12 programında kübik bir fonksiyon yardımıyla oturturuldu ve spektrumdan çıkarıldı. Bu ana çizgi düzeltme işleminin sonucunda IR soğurma tepelerinin gerçek yükseklikleri ortaya çıkar. Daha sonra, IR soğurma tepeleri için

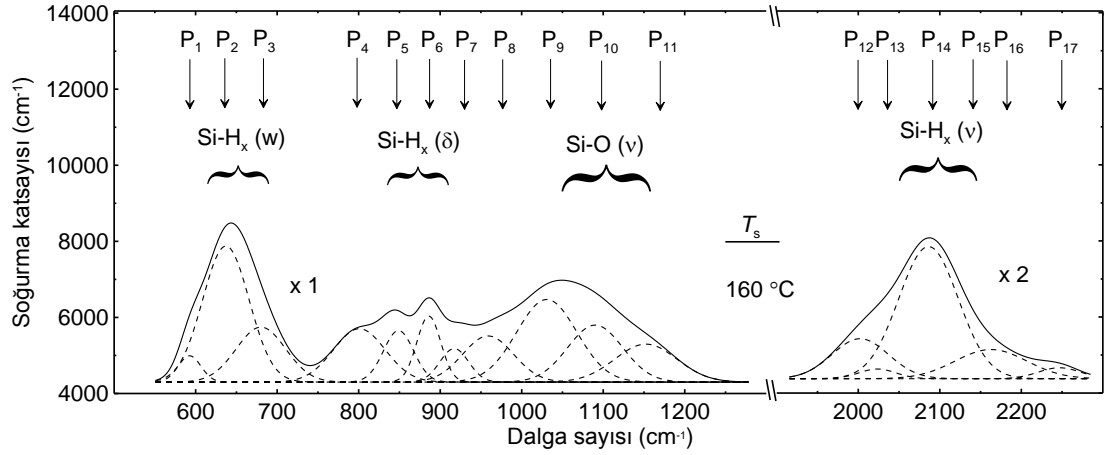


Şekil 3.9. Sonsuz kalınlıkta şeffaf bir alttaban üzerindeki film tarafından soğurulan elektromanyetik alanın yansıtılması ve geçirilmesi.



Şekil 3.10. IR geçirgenlik ölçümünden elde edilen ($\alpha = (1/d) \ln(1/T)$ denklemini kullanarak) soğurma katsayısının dalga sayısına karşılık çizimi.


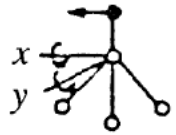
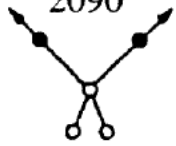
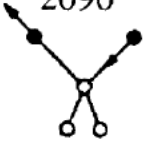

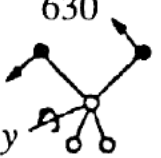
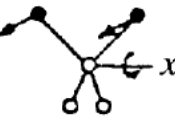

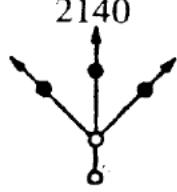

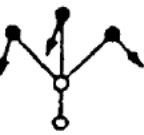

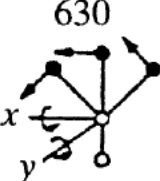

Peak Fit v4.12 programını kullanılarak tepe ayrıştırılma işlemi yapıldı. Literatür taramasından bulunan çeşitli IR titreşim modlarının frekanslarını kullanarak her bir büyük tepenin içine küçük tepeleri (Gauss dağılımı) yerleştirerek veri üzerine oturtturulma sağlandı (Şekil 3.11).



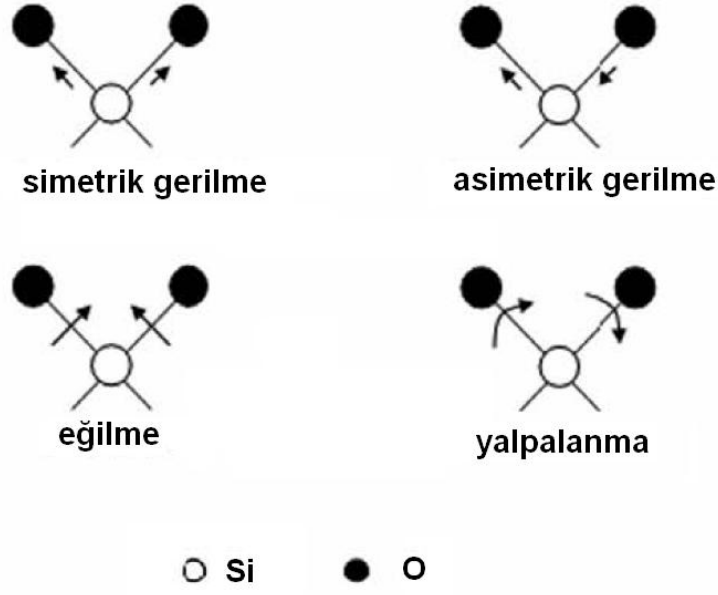
Şekil 3.11. 160 °C’de üretilen nc-Si:H ince filme ait ana çizgisi düzeltilmiş IR soğurma spektrumunun Peak Fit v4.12 programı kullanılarak tepe ayrıştırılma işlemi. Her bir tepeye (P₁, P₂, ...) karşılık gelen modlar Bölüm 3.3.5’te verildi.

3.3.5. nc-Si:H’un FTIR Spektrumundaki Bağ Konfigürasyonları

nc-Si:H filmler, üretim sırasında kullanılan H₂ ve SiH₄ gazlarından dolayı, H atomlarını içerir. Diğer yandan, nc-Si:H filmler üretim sonrası atmosfere çıkarıldığı zaman boşluklu yapısı yüzünden içerdiği Si sarkık bağlar O₂ gazı ile etkileşime girer ve yapıya O atomları da katılmış olur. Yani, nc-Si:H filmlerde Si-H_x ve Si-O_x (x = 1, 2, 3) türünde IR-aktif bağlar bulunmaktadır (Si-Si bağları ise IR-aktif değildir). Si-H_x olası titreşim modları ve frekansları Şekil 3.12’de verildi. Si-O_x olası titreşim modları ise Şekil 3.13’te gösterildi. Titreşim modlarının frekansları bağların bulunduğu yerel bağ konfigürasyonuna da bağlıdır, mesela amorf doku ve nanokristalitlerin etrafındaki dokuda modlar birbirine göre frekansta kaymış olabilirler. Bu yüzden, modun hangi yerel bağ konfigürasyonunun içinde bulunduğu da belirtilmelidir.

SiH	<p>2000</p>  <p>Gerilme</p>	<p>630 (Frekans cm^{-1})</p>  <p>Eğmek (Yalpalama ve Sallama)</p> <p>● H ○ Si</p>	
SiH ₂	<p>2090</p>  <p>Simetrik Gerilme</p>	<p>2090</p>  <p>Asimetrik Gerilme</p>	<p>880</p>  <p>Makaslanma Eğilme</p>
SiH ₃	<p>630</p>  <p>Yalpalanma</p>	<p>(850)</p>  <p>Sallama</p>	<p>(820)</p>  <p>Burkulma</p>
	<p>2140</p>  <p>Simetrik Gerilme</p>	<p>2140</p>  <p>Bozulmuş Gerilme</p>	<p>862</p>  <p>Simetrik Deformasyon</p>
	<p>907</p>  <p>Deformasyon</p>	<p>630</p>  <p>Yalpalanma, Sallama</p>	<p>500</p>  <p>Burkulma</p>

Şekil 3.12. Si-H_x titreşim modları ve onlara karşılık gelen hesaplanmış frekanslar [1].



Şekil 3.13. Si-O₂ IR titreşim modları.

nc-Si:H filmler için yapılan tepe ayrıştırma işlemi sonucunda elde edilen tepe aralıkları, FWHM, titreşim modlarının işaretlemeleri ve referansları Çizelge 3.1’de verilmiştir [39-53]. H ve O bağ konsantrasyonları da (C_H ve C_O) IR soğurma spektrumundan elde edildi. Önce, H yoğunluğu (N_H) FTIR spektrumundan iki şekilde hesaplandı. İlk yöntem, 2090 cm^{-1} civarındaki Si-H gerilme modundan $1,1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-2}$ orantı sabiti ile hesaplamayı kapsadı [54]. Diğer yöntemde ise, $1,6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-2}$ orantı sabiti ile 640 cm^{-1} civarındaki Si-H_x sallanma modu kullanıldı [55]. O yoğunluğu (N_O) ise $7,8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ orantı sabiti kullanarak 1050 cm^{-1} civarındaki Si-O gerilme modundan hesaplandı [55]. Sonuç olarak, C_H ve C_O $C_H = (N_H \times 100 / (N_H + 5 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3})) \times 100 / (1.72 - 0.7 \times d)$ ve $C_O = N_O \times 100 / (N_O + 5 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3})$ ’den hesaplandı [55]; d - μm cinsinden film kalınlığı ve $5 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ - Si atom yoğunluğudur.

Ayrıca, Si-H_x gerilme modundan belirlenen mikroyapısal faktör (R^*):

$$R^* = \frac{A_{2090}}{A_{2090} + A_{2030} + A_{2000} + A_{2140} + A_{2180} + A_{2250}} \quad (3.6)$$

ile izlendi; burada A_{2000} , A_{2030} , A_{2090} , A_{2140} , A_{2180} ve A_{2250} - Si-H_x gerilme modunun ayrıştırılmış IR soğurma tepelerinin entegre edilmiş alanlarıdır. Bunun yanında, bazı ayrıştırılmış IR tepe alanlarının T_s bağımlılığı da takip edildi.

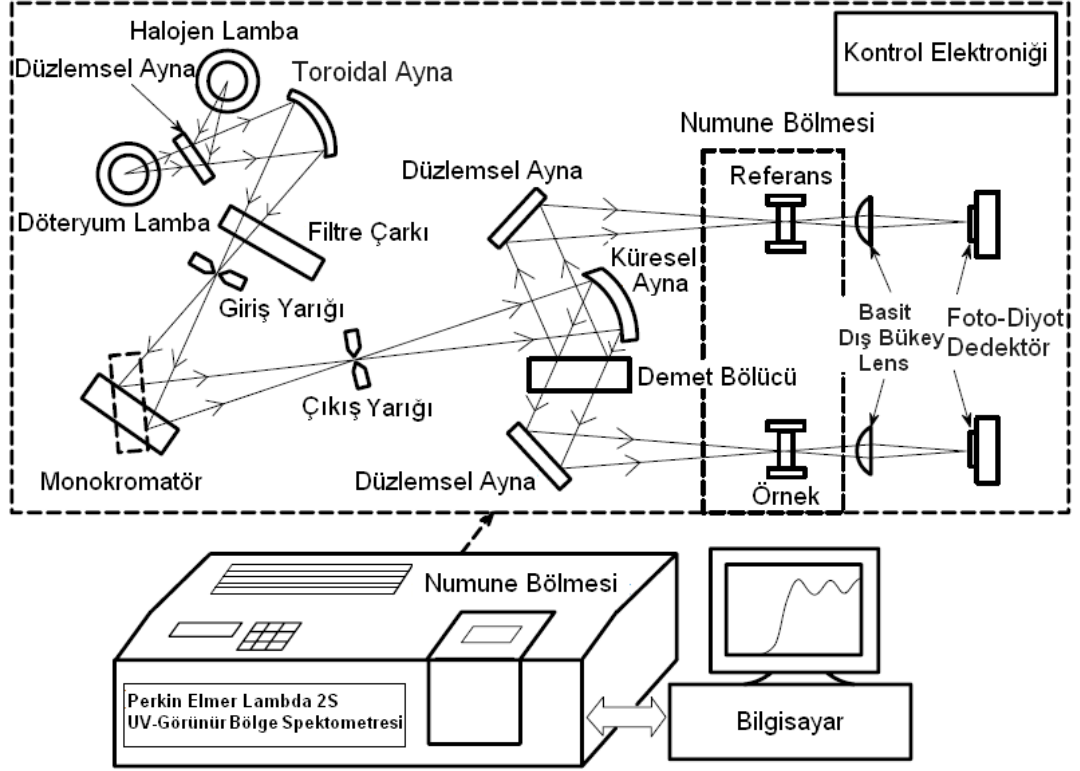
Çizelge 3.1. Mevcut nc-Si:H filmleri ayrıştırılmış FTIR tepelerin tepe aralıkları, FWHM titreşim modların işaretlemeleri ve referansları.

Tepe #	Tepe aralığı (cm ⁻¹)	FWHM (cm ⁻¹)	Modların işaretlenmesi
P1	585-595	33-46	Si-H ₂ yalpalanma (rocking) modu [39]
P2	632-642	59-73	Si-H sallanma ya da yalpalanma (rocking) modu [40]
P3	680-692	61-76	SiH _x eğilme ya da deformasyon mod [41]
P4	799-812	63-84	H-Si(Si ₂ O)'da SiH eğilme modu, Si-O-Si eğilme modu [42]
P5	845-849	31-44	(Si-H ₂)n sallanma modu [43]
P6	884-891	35-40	(Si-H ₂)n makaslanma modu [43]
P7	917-934	38-68	gözenekli Si'da Si-H ₂ makaslanma modu [44]
P8	958-982	33-88	Si-O-Si asimetrik gerilme modu [45]
P9	1022-1042	62-90	SiO _{1-1.5} 'de Si-O-Si gerilme modu [46,47]
P10	1088-1099	45-108	SiO ₂ 'de Si-O-Si aynı-fazlı asimetrik gerilme modu [46-48]
P11	1144-1172	70-90	SiO ₂ 'de Si-O-Si faz-dışı asimetrik gerilme modu [48]
P12	1998-2002	41-82	izole olan Si-H gerilme modu [49]
P13	2024-2034	37-60	amorft ve düzenli bölge sınırında Si-H gerilme modu [50]
P14	2086-2094	69-107	mikroboşluk iç yüzeyinde Si-H ₂ gerilme modu [49]
P15	2138	34	Si-H ₃ gerilme modu [51]
P16	2163-2198	48-104	H-(SiH ₂)n'de Si-H gerilme modu [52]
P17	2245-2254	53-62	H-SiO ₃ 'te Si-H gerilme modu [45,53]

3.4. MORÖTESİ-GÖRÜNÜR BÖLGE GEÇİRGENLİK SPEKTROSKOPİSİ

Morötesi-görünür bölge (UV-visible) geçirgenlik spektroskopisi filmlerin kalınlığını (d), kırılma indisini (n), bu bölgedeki optik soğurma katsayısını (α) ve enerji bant aralığının tespitinde kullanılmaktadır. Bu çalışmada UV-görünür bölge geçirgenlik spektroskopisi ölçümleri için çift ışınlı Perkin Elmer Lambda 2S spektrometresi (Şekil 3.14) kullanıldı. Bu sistem, 200–1100 nm dalga boyu aralığındaki 1053 çizgi/mm içbükey holografik kırınım ağını içeren monokromatör, foto-diyot dedektör ve bilgisayardan oluşmaktadır. Işıma kaynakları olarak, döteryum ve tungsten-halojen lambalar kullanılmıştır ve geçirgenlik foto-diyot dedektörler tarafından algılanmıştır.

Daha sonra, α ve d minimizasyon programı OPTICAR ile UV-görünür bölge geçirgenlik spektrumundan çözüldü [56]. Optik bant aralığının ve Urbach enerjisinin α 'ndan belirlenmesi daha önce Bölüm 2.5'te detaylı olarak anlatıldı.

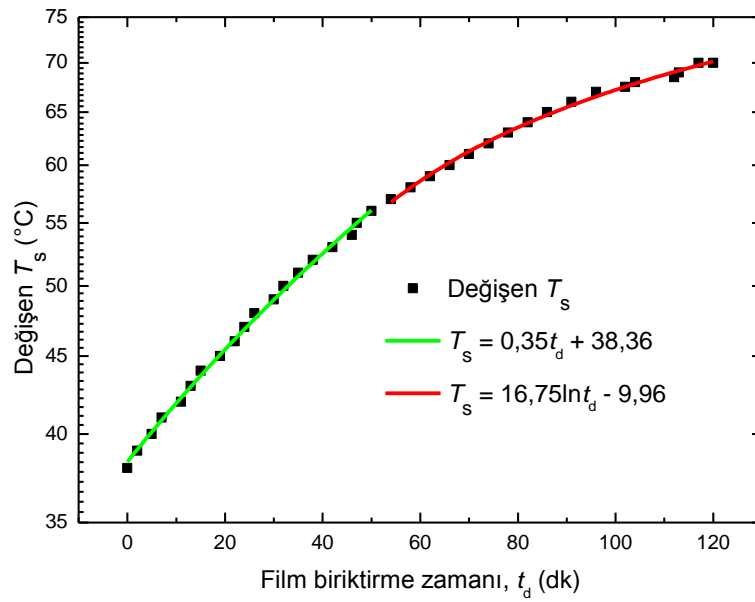


Şekil 3.14. UV-görünür bölge geçirgenlik spektroskopisi için kullanılan sistem [34].

3.5. DEĞİŞEN ALTTABAN SICAKLIĞI ALTINDA BÜYÜTÜLEN HİDROJENLENMİŞ NANOKRİSTAL SİLİSYUM FİMLER

Bu tez çalışmasında, nc-Si:H ince filmler öncelikle değişen T_s 'de büyütüldü, yani PECVD reaktörünün alt elektrodu film biriktirme işlemi sırasında ve öncesinde aktif olarak ısıtılmadı. Fakat, film biriktirme işlemine başlamadan önce H_2 plazma ile alttaban temizleme işlemi yapıldı ve elektrot sıcaklığının RT'den $38\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye yükseldiği gözlemlendi. Daha sonra, 120 dk süren film biriktirme sürecinin sonunda herhangi bir dış ısıtma olmadan T_s $70\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar yükseldi. T_s 'deki bu artış, bu filmlerin büyütülmesinde kullanılan yüksek RF güç yoğunluğu ($\sim 300\text{ mW/cm}^2$) ile ilişkilidir. Yüksek güç, film yüzeyinin yüksek enerjili iyon bombardımanına neden olarak alttabanları yerel olarak ısıtır, böylece T_s film biriktirme zamanı (t_d) ile artar [57].

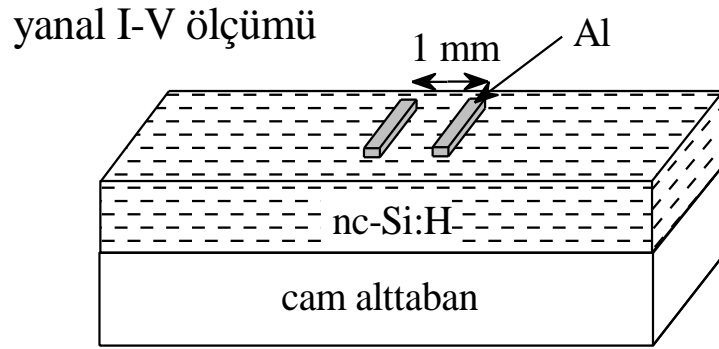
Değişen T_s 'de elde edilen filmler üretim sonrasında kalktı; bu kalkma büyük olasılıkla stresli film yapısına neden olan üretim sırasında değişen sıcaklık ile ilişkilidir. T_s 'nin zaman bağımlılığı ~ 3 dk aralıklarla kaydedildi ve Şekil 3.15'te gösterildi. T_s 'nin zamanla artışı 56 °C'ye kadar doğrusal ve 56 °C'nin üstünde logaritmik bir bağıntı gösterdi. Elde edilen logaritmik bağıntıyı kullanarak $t_d = 180$ dk'ya çıkarıldığında $T_s \sim 77$ °C'ye kadar yükselir. Bu nedenle, 100–160 dk boyunca yukarıda belirtilen güç yoğunluğunda büyütülen filmler için kullanılabilir minimum kararlı $T_s = 80$ °C olarak seçildi.



Şekil 3.15. Değişen T_s 'nda büyüyen nc-Si:H ince film örneğine ait T_s 'nin film biriktirme zamanına karşı grafiği.

T_s 'nin filmlerin özellikleri üzerine etkisini araştırmak için, T_s , 40 °C aralıklarla 80 °C'den 200 °C'ye kadar tarandı, yani toplam 4 film seti $T_s = 80$ °C, 120 °C, 160 °C ve 200 °C'de üretildi. Her biriktirme, Şekil 3.2'de gösterildiği gibi, PECVD elektrodunun merkezinde (direkt gaz girişinin altında) ve kenarda (gaz girişinden uzakta) büyütülen film setlerini içeriyordu. T_s 'yi ve film biriktirme işlemi sırasında PECVD elektrotta örneğin konumunu belirlemek için, bu çalışma boyunca kısa notasyon kullanıldı. Örneğin, 'o-200 °C' ve 'k-80 °C' notasyonlar, sırasıyla $T_s = 200$ °C ile PECVD elektrodunun merkezinde ve $T_s = 80$ °C ile PECVD elektrodunun kenarında büyütülen filmleri temsil etmektedir.

Farklı setlere ait nc-Si:H filmlerin film büyüme hızı (DR) d/t_d oranından hesaplandı. d , hem mekanik iğne taramalı profilometre (AMBIOS-XP2) ile ölçüldü, hem de UV-görünür bölge geçirgenlik spektrumundan elde edildi. Ayrıca, yanal (lateral) σ , nc-Si:H film/cam yapı üzerine büyütülen düzlemsel Al elektrotlar (2,5 mm genişliğinde, 2,1 cm uzunluğunda, iki elektrot arasındaki mesafe 1 mm) kullanılarak karanlık koşullarda Keithley 595 quasistatic C-V metre ile gerçekleştirilen akım-voltaj (I-V) ölçümlerinden elde edildi (Şekil 3.16).



Şekil 3.16. Yanal (lateral) σ , nc-Si:H film/cam yapı üzerinde büyütülen düzlemsel Al elektrotlardan (iki elektrot arasındaki mesafe 1 mm) karanlık koşullarda alınan I-V ölçümlerinden elde edildi.

BÖLÜM 4

BULGULAR VE TARTIŞMALAR

Bu bölümde, dört farklı T_s 'de (80 °C, 120 °C, 160 °C, 200 °C) PECVD ile büyütülen nc-Si:H filmlerin 'orta' ve 'kenar' örnekleri için yapılan karakterizasyon deneylerinin bulguları ve tartışmaları yer almaktadır. Elde edilen film özelliklerinin parametreleri T_s 'nin fonksiyonu olarak çizildi ve farklı parametrelerin bu fonksiyonlar arasındaki bağıntısı kurularak T_s 'nin film yapısına etkisi yorumlandı.

4.1. BULGULAR

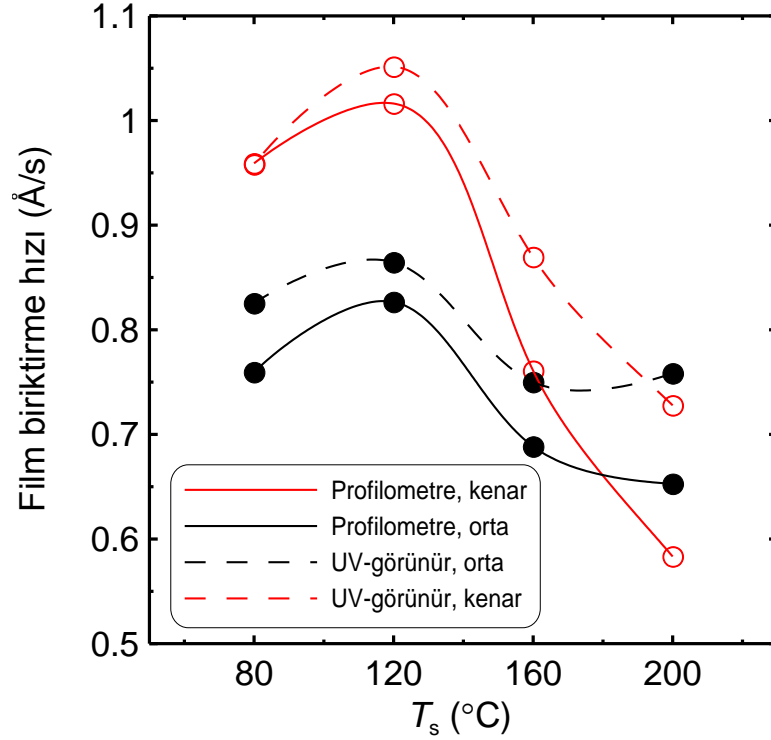
4.1.1. Büyüme Hızı

Şekil 4.1'de T_s 'nin bir fonksiyonu olarak gösterilen nc-Si:H filmlerin DR parametresi orta ve kenar filmler için benzer bir eğilime sahiptir, ama genellikle kenar filmler için daha yüksektir. DR, $T_s = 200$ °C'den 120 °C'ye düşürüldüğünde artar ve $T_s = 80$ °C için hafif bir azalma gösterir. Profilometre ölçümleri ile doğrudan belirlenen film kalınlığı UV-görünür bölge geçirgenlik spektrumundan elde edilenden daha düşük olduğu bulunmuştur.

4.1.2. XRD Spektroskopisi

Şekil 4.2a, PECVD elektrodunun orta ve kenarında büyütülen filmlerin XRD verilerini her T_s için göstermektedir. Filmlerin tercihli (111) kristalit yönelimine sahip olduğu görülmektedir. Kenarda büyütülen filmler, tüm T_s 'lerde nanokristal yapıya sahip. Diğer yandan, ortada büyüyen filmler için, XRD tepeleri sadece $T_s = 200$ °C'de tespit edilebilmiştir. Şekil 4.2b'de gösterilen normalize edilmiş (111) XRD tepe şiddetine bakıldığında, T_s 'nin azaltılmasıyla hacimsel kristal oranının azaldığını

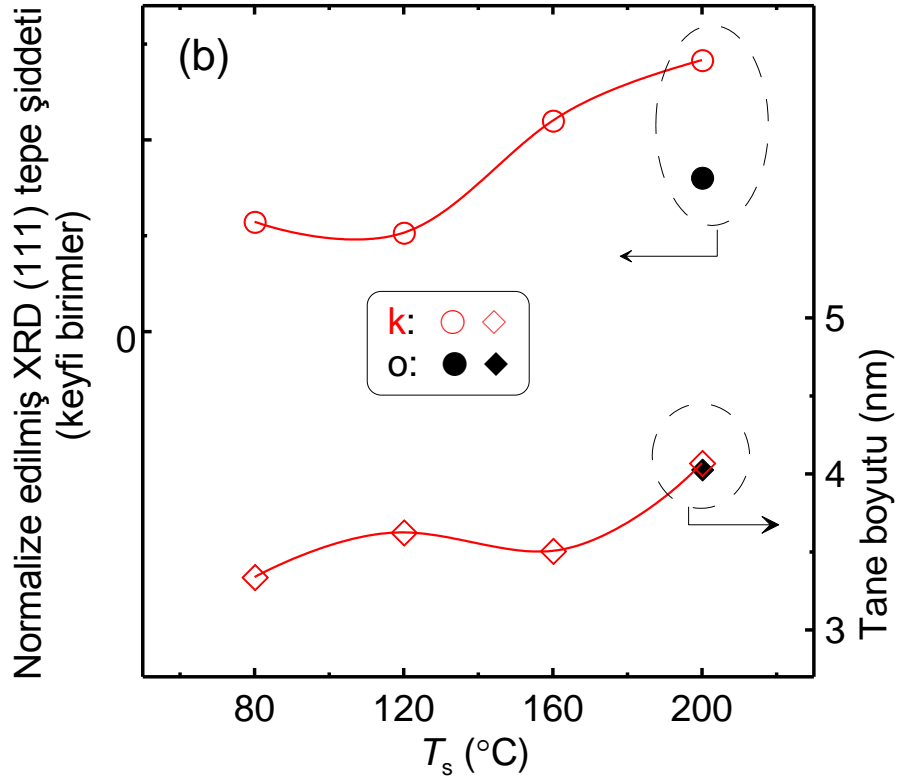
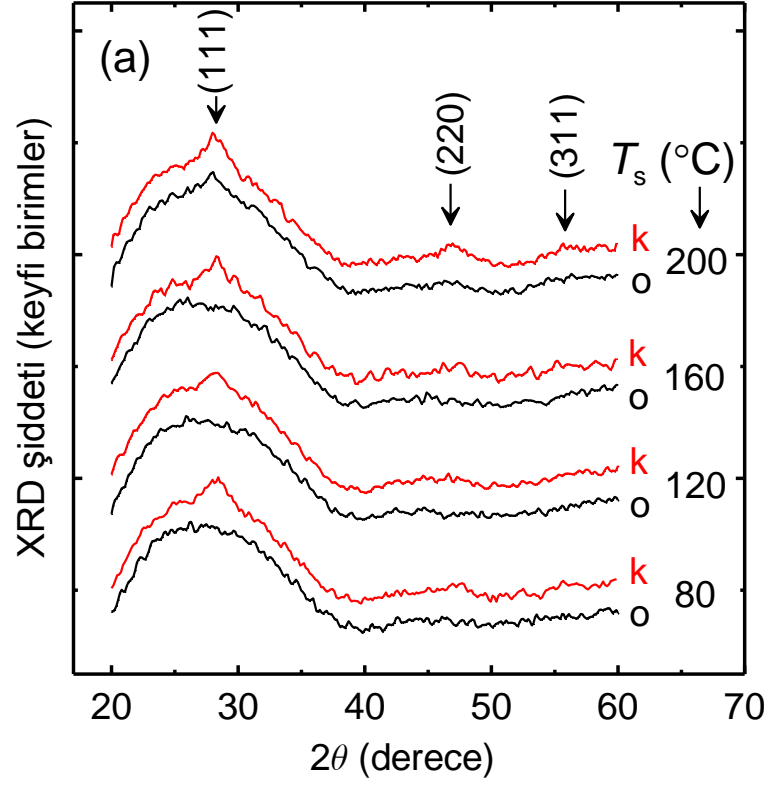
görülmektedir. Ayrıca, XRD analizi, Si nanokristalitlerin tane boyutunun yaklaşık 3–4 nm ve azalan T_s ile hafif küçülen bir eğilime sahip olduğunu gösterdi (Şekil 4.2b). XRD verilerinin çapraz kontrolü için, k-200 °C örneğinden alınan Raman ölçümü ~ % 70–75 hacimsel kristal oranı ve XRD’den tespit edilen ~ 4 nm değeri ile uyumlu olan ~ 3,6 nm tane boyutu ile sonuçlandı.



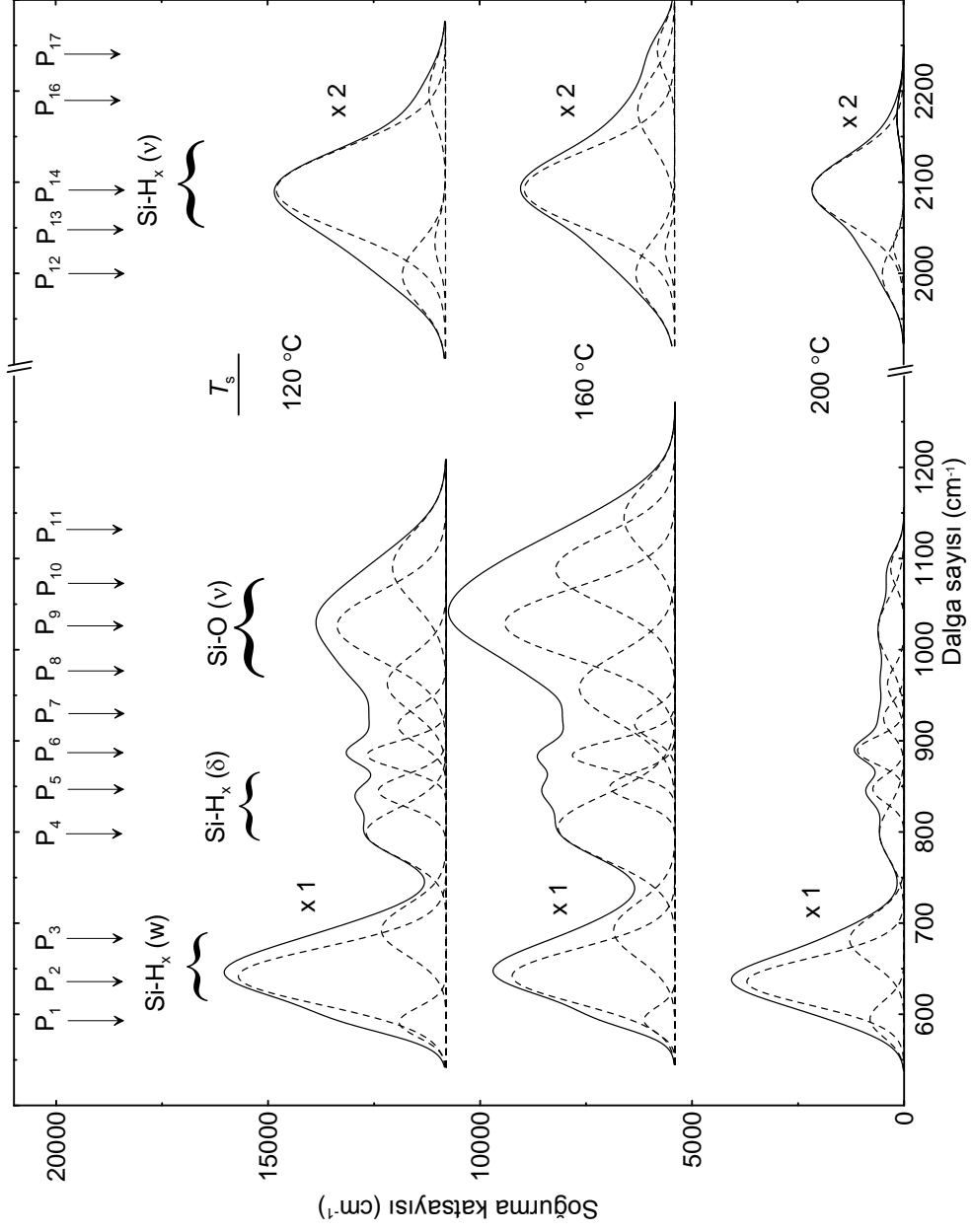
Şekil 4.1. nc-Si:H filmlerin orta ve kenar örneklerinin UV-görünür bölge geçirgenlik ve profilometre ölçümlerinden elde edilen büyüme hızının T_s 'ye karşı çizimi.

4.1.3. FTIR Spektroskopisi

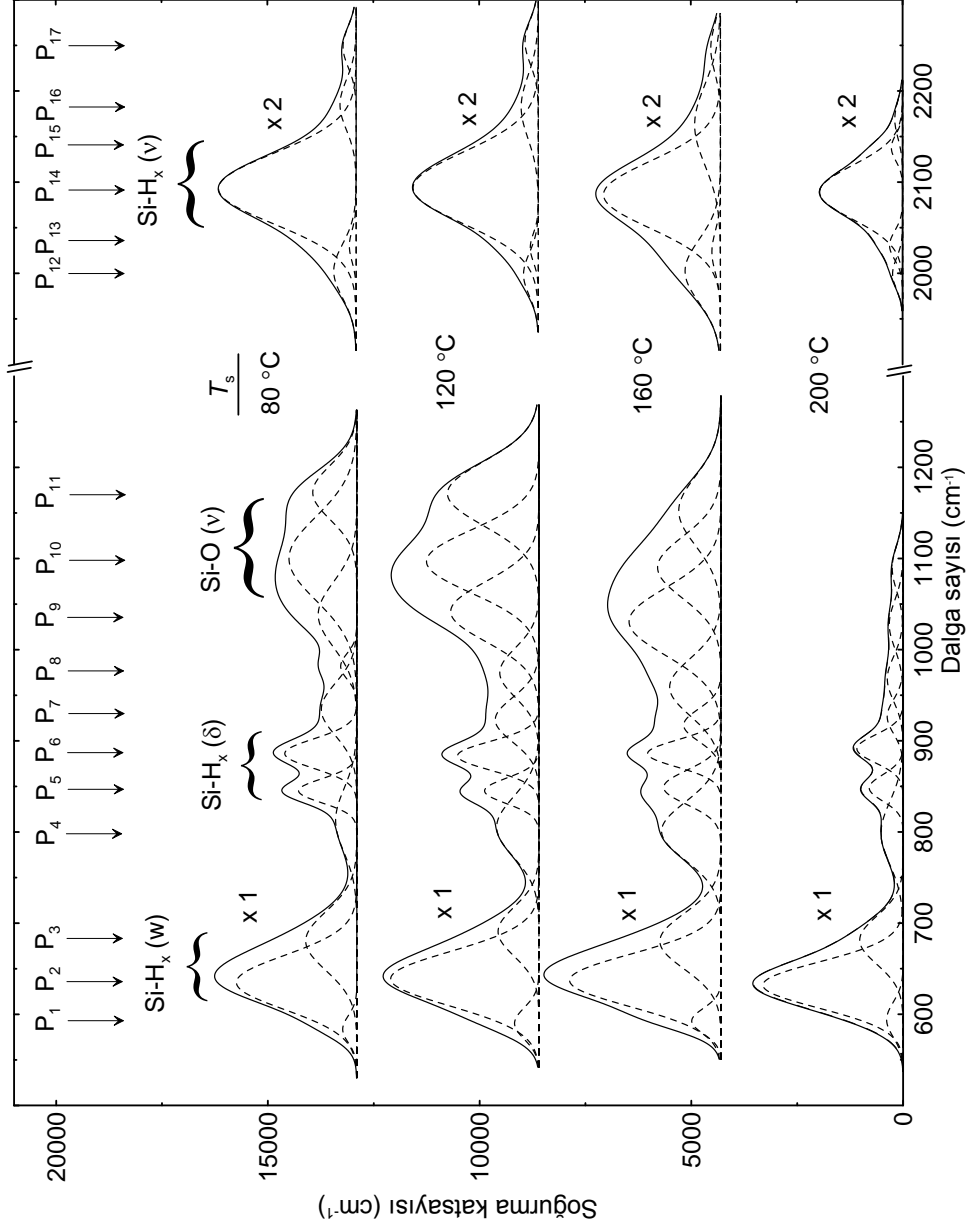
PECVD elektrodunun ortasında büyütülen nc-Si:H filmlerin tepelere ayrıştırılmış FTIR spektrumları Şekil 4.3'te gösterilmiştir ve kenarda büyütülen filmlerin FTIR spektrumlarına (Şekil 4.4) benzerdir (not: Si pulu üzerinde büyütülen o-80 °C filmi depolanma sonrasında kalktığı için bu örnekten FTIR ölçümü alınmadı). Ayrıştırılmış tepelere karşılık gelen tepe işaretlemeleri Bölüm 3.5'te Çizelge 3.1'de daha önce verilmişti. H konsantrasyonu (C_H), 640 cm^{-1} ve 2090 cm^{-1} IR tepelerinden ayrı ayrı hesaplandı (Şekil 4.5a). 640 cm^{-1} ve 2090 cm^{-1} tepelerinden elde edilen C_H 'lerin T_s 'ye bağlı değişimlerinin benzer olduğu bulunmuştur. Genellikle,



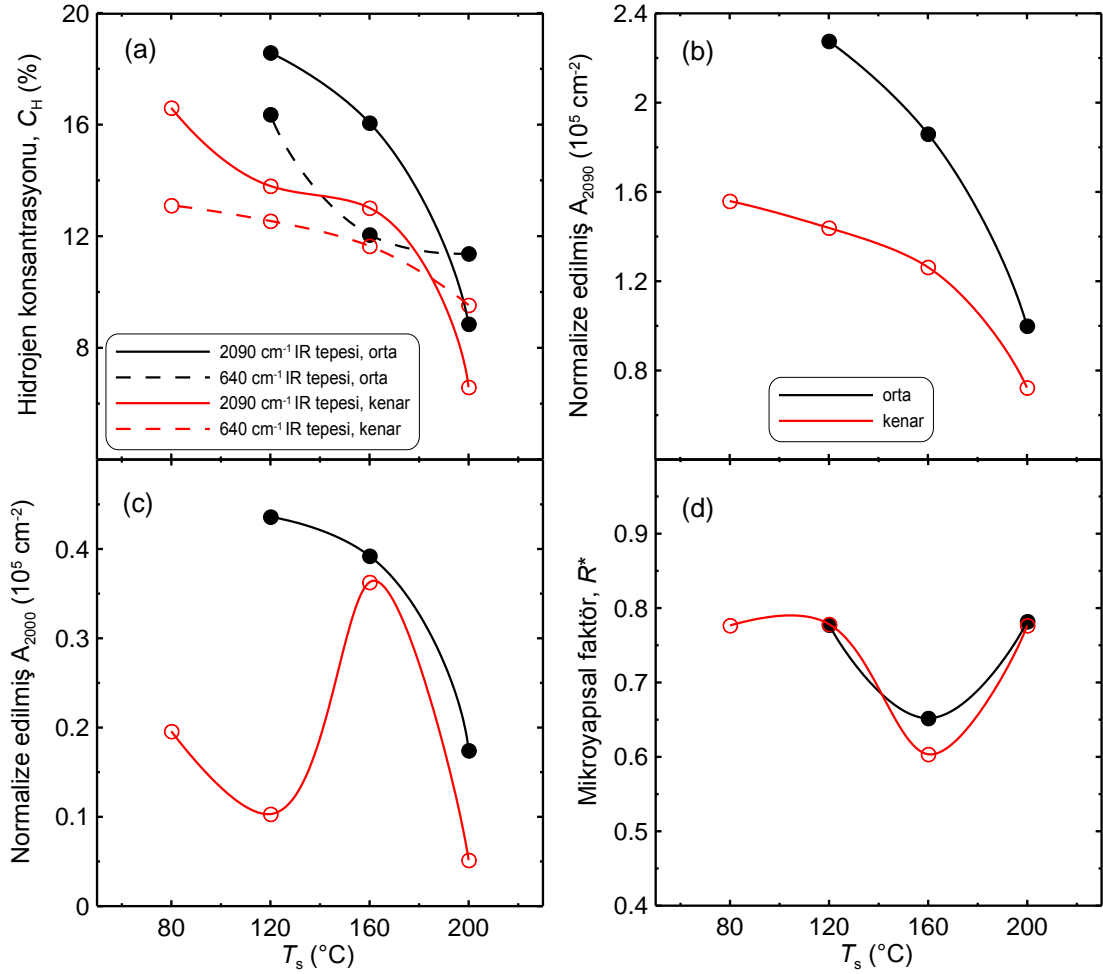
Şekil 4.2. PECVD elektrodun orta (o) ve kenarında (k) büyütülen nc-Si:H filmlerin her T_s için ölçülen a) XRD spektrumları, b) normalize edilmiş (111) XRD tepe şiddeti ve Si nanokristalitlerin tane boyutunun T_s 'ye karşı çizimi. Not: o-80–160 °C örnekler için bu parametreler mevcut değil.



Şekil 4.3. PECVD reaktörün ortasında farklı T_s altında büyütülen nc-Si:H filmlerin tepelere ayrıştırılmış FTIR spektrumları.



Şekil 4.4. PECVD reaktörün kenarında farklı T_s altında büyütülen nc-Si:H filmlerin tepelere ayrıştırılmış FTIR spektrumları.

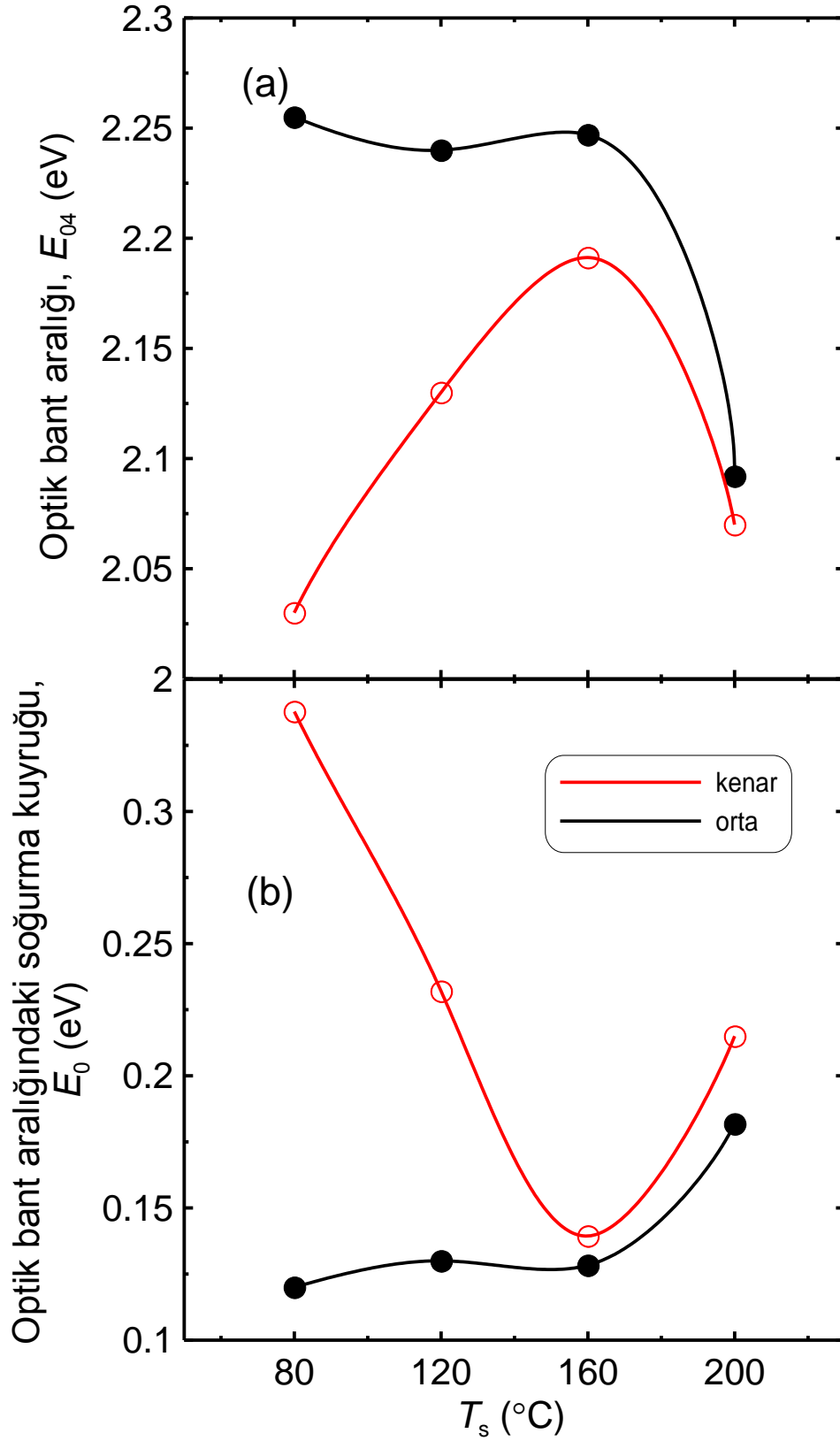


Şekil 4.5. FTIR sonuçları: a) H konsantrasyonunun (C_H) T_s 'ye karşılık çizimi; IR 640 cm^{-1} ve 2090 cm^{-1} tepelerinden hesaplanan normalize edilmiş IR b) 2090 cm^{-1} (Si-H₂), c) 2000 cm^{-1} (Si-H) tepe alanları T_s 'nin fonksiyonu olarak gösterilmektedir. d) Mikroyapısal faktörün T_s 'ye karşı çizimi.

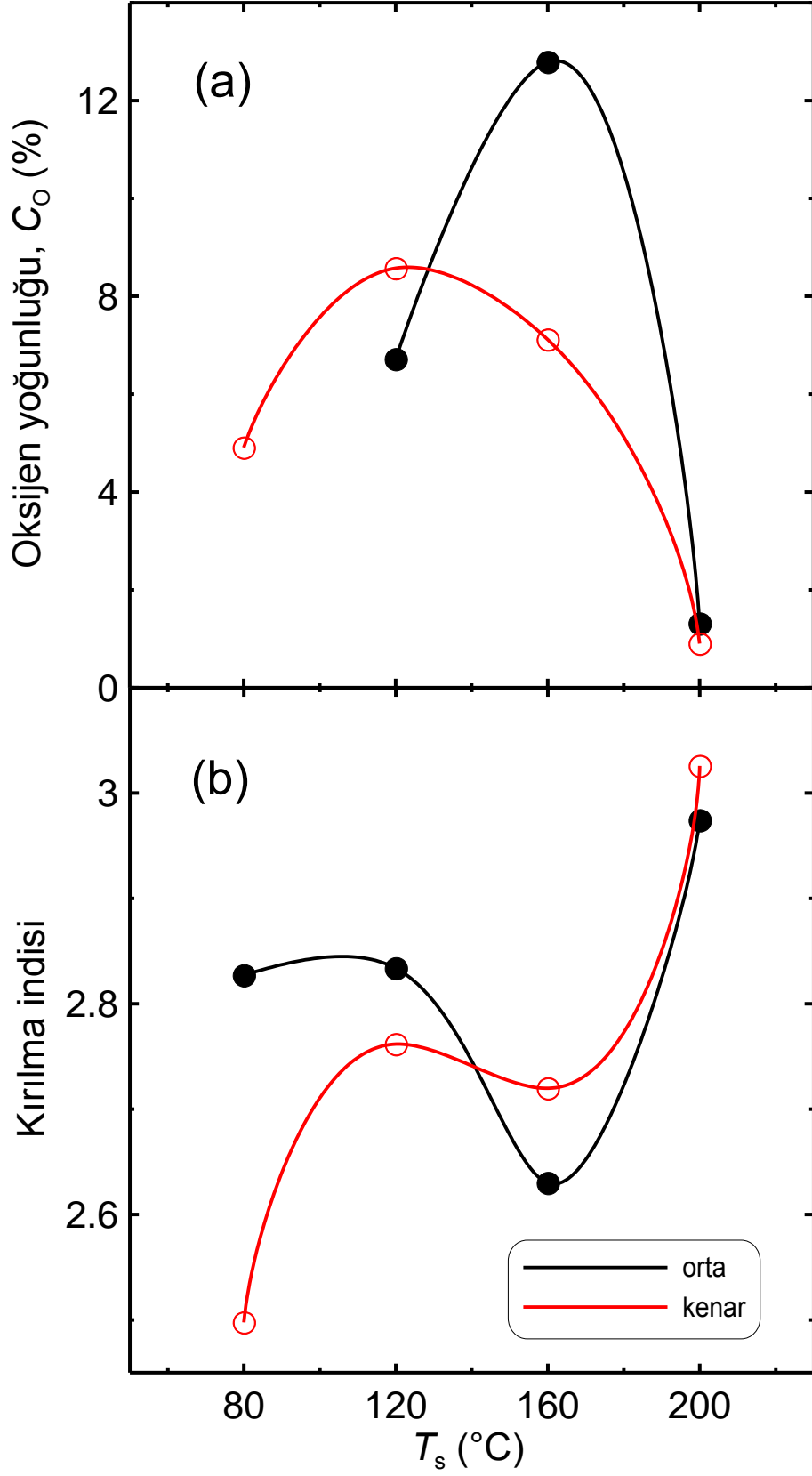
2090 cm^{-1} tepesinden hesaplanan C_H , 640 cm^{-1} tepesinden hesaplanandan daha yüksek bulundu. C_H , T_s 'nin azaltılması ile yükselmektedir ve PECVD elektrodunun ortasında büyütülen filmler için daha yüksek. Ortada ve kenarda büyütülen filmler için IR 2090 cm^{-1} tepesi (Si-H₂), 2000 cm^{-1} (Si-H) tepesine göre daima baskındır (Şekil 4.3 ve 4.4). Bu modların IR tepe alanları Şekil 4.5b,c'de ve ağırlıklı olarak bunlardan türetilen R^* Şekil 4.5d'de T_s 'nin fonksiyonu olarak gösterilmektedir.

4.1.4. UV-Görünür Bölge Geçirgenlik Spektroskopisi

UV-görünür bölge geçirgenlik verilerinin analizleri, aygıt-sınıfındaki a-Si:H ince filmlerinkilere göre [1] daha yüksek E_{04} (2,03–2,25 eV, Şekil 4.6a), daha yüksek



Şekil 4.6. Büyütülen nc-Si:H filmlerin a) optik bant aralığı (E_{04}) ve b) optik bant aralığındaki soğurma kuyruğu (Urbach kuyruğu, E_0) T_s 'nin fonksiyonu olarak gösterilmektedir.

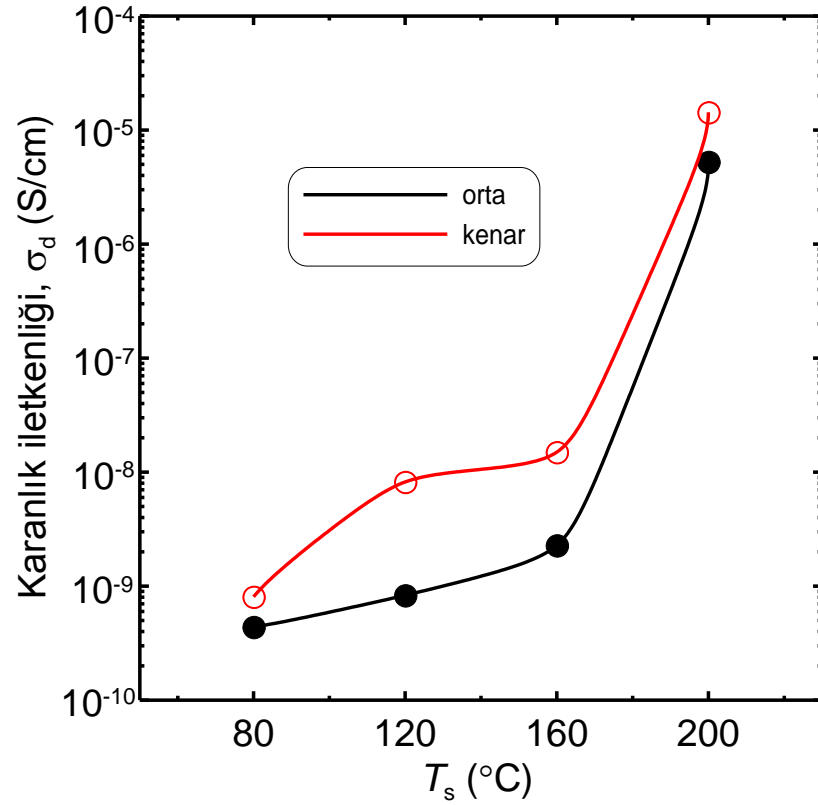


Şekil 4.7. 1050 cm^{-1} IR tepesinden hesaplanan a) O yoğunluğunun (C_O) ve OPTICCHAR programından bulunan b) kırılma indisinin (n) T_s 'ye karşı çizimi.

E_0 (0,12–0,34 eV, Şekil 4.6b) ve daha düşük kırılma indisleri (2,50–3,03, Şekil 4.7b) ile sonuçlandı. Şekil 4.6, E_{04} ve E_0 arasında ters ilişki olduğunu göstermektedir. Kenar filmler için en yüksek E_{04} ve en düşük E_0 , $T_s = 160$ °C'dedir. Kırılma indisinin T_s ile eğilimi daha çok FTIR spektrumundan bulunan C_O ile bağlantılıdır (Şekil 4.7a-b).

4.1.5. Yanal Karanlık İletkenliği

Yanal karanlık iletkenliği (σ_d) T_s 'nin 200 °C'den 80 °C'ye azaltılmasıyla Şekil 4.8'de gösterildiği gibi 4 merteye kadar düşmektedir.



Şekil 4.8. Yanal karanlık iletkenliğinin T_s 'ye karşı çizimi.

4.2. TARTIŞMALAR

Bulunan düşük DR (≤ 1 Å/s) PECVD ile büyütülen nc-Si:H ince filmler için tipiktir (Şekil 4.1). T_s 'nin 200 °C'den 120 °C'ye azaltılması ile, DR'nın artışı muhtemelen radikallerin azalan yüzey hareketliliği ile ilişkilidir: bu durumda radikaller enerji

olarak uygun yer aramadan direkt film büyümesine katılır [27, 58]. 80 °C'de DR'ndaki hafif düşüş, büyük ihtimalle büyüyen filmin yüzeyindeki H kaplanmasının elverişli olmasından dolayıdır: yüzeydeki sarkık bağ miktarı azalır ve radikal yapışma olasılığı daha düşüktür [59]. Diğer taraftan, elektrot kenarı yanındaki plazma içinde SiH₃ ve H radikallerinin olası yüksek kalma süresi nedeniyle, DR kenar filmlerde hemen hemen tüm T_s 'lerde ortadakilere göre daha yüksektir [35]. Plazma içinde elektrot kenarında daha yüksek H konsantrasyonunun olması, XRD analizlerinden elde edilen tüm kenar filmler için nanokristal faz, 0-80 – 160 °C filmler için ise amorf yapı ile de desteklenmektedir: H, zayıf bağların aşındırılmasına neden olur ve böylece Si nanokristalitlerin oluşumuna rol açar (Bkz. Bölüm 2.4). Diğer yandan, bu nanokristalitlerin tane boyutu T_s 'ye zayıf bir şekilde bağlıdır (Şekil 4.2b); bu nedenle, plazma içindeki yüksek H miktarı, Si nanokristalitlerin boyutunu yöneten baskın faktör olarak gözükmemektedir ve T_s 'nin azaltılması ile oluşan ters etkiyi bastırır [29].

Orta örneklerde $T_s < 200$ °C için σ_d , amorf filmler için tipik olan düşük değerleri göstermektedir. Kenarda büyütülen filmler için σ_d , nanokristal fazın varlığına rağmen, $T_s = 160$ °C–80 °C'de önemli ölçüde azalır (Şekil 4.8). σ_d 'ndeki bu keskin düşüş, boyutu küçülen nanokristalitler (Şekil 4.2b) arasındaki yanal iletimi engelleyen ve nc-Si:H filmler için yaygın bilinen sütunlu büyüme (Şekil 2.3) ile ilişkili olmalıdır.

Yukarıdaki tartışmalara ek olarak, PECVD elektrodunun kenarında biriktirilen filmlerdeki düşük C_H , bu filmlerin nanokristal fazını destekler. Mevcut tüm filmler için Si-H ile karşılaştırıldığında daha yüksek Si-H₂ bağ konsantrasyonu tüm T_s 'lerde, yani hem amorf hem de nanokristal filmler için, boşluk-dolu film yapısına işaret etmektedir. Dihidrür miktarı T_s 'nin azaltılması ile birlikte artar ve ortadaki filmlerde daha yüksek olduğundan (Şekil 4.5b), boşluk-dolu oran da buna paralel olarak artar. Bu arada, k-120 °C ve k-80 °C örnekleri için monohidrür miktarı ani olarak azalır (Şekil 4.5c), bu da R^* 'nin yükselmesine neden olur (şekil 4.5d). R^* en düşük değerini, kenar örnekleri arasında en yüksek A_{2000} olan k-160 °C için alır. Bu ise, bu filmdeki nanokristalitleri saran amorf dokunun az çok düzenli olduğunu gösterir. İlâveten bu nispeten yüksek amorf düzenlilik k-160 °C örneğinin sahip olduğu en düşük E_0

değeri ile de desteklenir (Şekil 4.6b). Diğer taraftan, k-120 °C ve k-80 °C örnekleri için düşük nanokristal fazı (Şekil 4.2a), yüksek optik bant aralığındaki soğurma kuyruğu ve dihidrür ile karşılaştırıldığında monohidrürün düşük oranı nanokristalitlerin düzensiz amorf doku içinde oluştuğunu gösterir.

Şekil 4.3 ve 4.4'te gösterildiği gibi, bu çalışmadaki nc-Si:H filmleri T_s 'ye bağlı olarak farklı miktarlarda O içerir. Bu, nano/mikrokristal Si ince filmlerde gözlenen tipik kirliliktir [60], ve aynı PECVD reaktöründe büyütülen a-Si:H ve bazı nc-Si:H filmlerde Si-O bağlarına saptanmadığı için daha çok film biriktirme sonrasında gerçekleşen O nüfuzu ile ilişkilidir. Böylece, genellikle nc-Si:H filmlerin boşluk-dolu yapısı O'in havadan film içine kolay nüfuzuna hizmet ettiği kabul edilmektedir. C_O , n değeri ile iyi bir bağıntı göstermektedir (Şekil 4.7). Düşük n (aygıt-sınıfı a-Si:H ve c-Si'un tipik değerleri $\geq 3,5$ 'tur) filmlerin boşluk-dolu yapısını desteklemektedir ve, daha önce bulunduğu gibi [35], C_O ile bağıntısı atmosfere maruz kaldıktan sonra film içine muhtemel sütunlu taneler arasından O nüfuzunun bir göstergesi olarak alınabilir. Bu arada, k-80 °C örneği bu bağıntı ile uyumlu değil (Şekil 4.7) ve onun çok düşük n değeri ($\sim 2,5$) boşluk-dolu oranının düşük C_O 'yu bastırabileceğine işaret etmektedir.

BÖLÜM 5

SONUÇLAR

nc-Si:H ince filmler kapasitif eşleşmiş PECVD sistemini kullanarak düşük alttaban sıcaklıklarında ($T_s \leq 200$ °C) ve yüksek RF güç altında orta (gaz girişinin altında) ve kenar (gaz girişinden uzak) örnek setleri olarak üretildi.

Yüksek RF yoğunluğunda (~ 300 mW/cm²) aktif olarak ısıtılmayan alttabanlar üzerine büyüyen nc-Si:H ince filmlerin biriktirilmesi T_s 'nin biriktirme zamanı ile ilk olarak lineer, sonra da logaritmik artışı ile sonuçlandı. Bu şartlar altında büyüyen filmler, muhtemelen T_s 'nin değişiminin filmlerde yarattığı mekanik stres yüzünden, biriktirme sonrasında kalktı. Yukarıdaki logaritmik bağımlılık kullanılarak en düşük kararlı T_s 80 °C olarak belirlendi.

Düşük T_s 'ye rağmen, yüksek RF güç yoğunluğu ve fazla H seyreltme kullanımı, tüm T_s aralığı boyunca (80 °C–200 °C) PECVD reaktörün kenarında biriktirilen filmler için nanokristal yapı ile sonuçlandı. PECVD elektrodunun ortasında büyüyen filmler için, sadece 200 °C'de biriktirilen filmin nanokristal yapıya sahip olduğu görüldü.

Kristal oranın ve yanal karanlık iletkenliğinin azaltılan T_s ile azaldığı, H ve Si-H₂ konsantrasyonlarının ise arttığı tespit edildi. Bu durumun, artan amorf yapının ve H oranlarının olası sarkık bağları nötrleşirmesi sonucu olduğu düşünülmüştür.

nc-Si:H filmler arasından en düşük soğurma kuyruğu ve mikroyapısal faktörüne sahip olduğundan film düzenliliği k-160 °C filmi için maksimum olduğu saptandı.

Film özelliklerindeki geniş-alan düzensizliği (orta ve kenar örnekleri arasındaki farklılıklar), daha çok mevcut PECVD sisteminin iç özelliği olan gaz radikallerinin

kalma süresi ile ilişkilidir. Bu çalışma sonucunda, nc-Si:H filmlerin plazmada biriktirilmesi gaz girişinden uzak bölgelerde önerilir.

Sonuç olarak, plastik alttaban üzerine opto-elektronik uygulamalar açısından, k-160 °C filmlerin optimum özelliklere sahip olduğu görülüyor: bu filmin T_s değeri plastik alttabanlar tarafından zorunlu kılınan maksimum sıcaklığa yakındır; nanokristalitler boşluk-dolu düzensiz faz yerine düzenli amorf doku ile çevrelenmiştir; yanal karanlık iletkenliği $1,5 \times 10^{-8}$ S/cm olmasına rağmen, muhtemel sütunlu nanokristal taneleri film büyüme yönündeki iletimini yükseltir ve böylece, taşıyıcı iletiminin dikey doğrultusunda olan ince film güneş pilleri ve *pin* diyotlar gibi aygıtlar için uygundur.

KAYNAKLAR

1. Street, R. A., “Hydrogenated Amorphous Silicon”, *Cambridge University Press*, Cambridge, 1-94 (1991).
2. Street, R. A., “Technology and Applications of Amorphous Silicon”, *Springer-Verlag*, Berlin Heidelberg, 1-400 (2000).
3. Villar, F., Escarré, J., Antony, A., Stella, M., Rojas, F., Asensi, J.M., Bertomeu, J. and Andreu, J., “Nanocrystalline silicon thin films on PEN substrates”, *Thin Solid Films*, 516 (5): 584-587 (2008).
4. Venugopal, S.M., Alle, D.R., Quevelodo-Lopez, M., Gnade, B., Forsythe, E. and Morton, D., “Flexible electronics: what can it do? What should it do?”, *International Reliability Physics Symposium*, Anaheim California, 644-649 (2010).
5. İnternet: Silicon Beach Training “Flexible Screens on Samsung Smartphones” <http://www.siliconbeachtraining.co.uk/blog/flexible-screens> (2012).
6. Deng, X. and Schiff, E.A., “Amorphous Silicon Based Solar Cells”, Handbook of Photovoltaic Engineering, A. Luque and S. Hegedus, *John Wiley and Sons, Ltd.*, USA, (2002).
7. Monroy, B.M., Remolina, A., García-Sánchez, M.F., Ponce, A., Picquart, M. and Santana, G., “Structure and optical properties of silicon nanocrystals embedded in amorphous silicon thin films obtained by PECVD”, *J. Nanomater.*, 2011: 1-9 (2010).
8. Houben, L., Luysberg, M., Hapke, P., Carius, R., Finger, F. and Wagner, H., “Structural properties of microcrystalline silicon in the transition from highly crystalline to amorphous growth”, *Philos. Mag. A*, 77 (6): 1447-1460 (1998).
9. Vetterl, O., Finger, F., Carius, R., Hapke, P., Houben, L., Kluth, O., Lambertz, A., Muck, A., Rech, B. and Wagner, H., “Intrinsic microcrystalline silicon: A new material for photovoltaics”, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, 62 (1-2): 97-108 (2000).
10. Neamen, D.A., “Semiconductor Physics and Devices”, *Mcgraw-Hill*, New York, 83-86 (2003).
11. Tiedje, T., Cebulka, J.M., Morel, D.L. and Abeles, B., “Evidence for exponential band tails in amorphous silicon hyride”, *Phys. Rev. Lett.*, 46 (21): 1425-1428 (1981).

12. Winer, K. and Ley, L., "Surface states and the exponential valence-band tail in a-Si:H", *Phys. Rev. B*, 36 (11): 6072-6078 (1987).
13. Anutgan, M., "Investigation of plasma deposited hexagonal boron nitride thin films", Yüksek Lisans Tezi, *Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 13-17 (2007).
14. Street, R.A., Zesch, J. and Thompson, M.J., "Effects of doping on transport and deep trapping in hydrogenated amorphous silicon", *Appl. Phys. Lett.*, 43 (7): 672-674 (1983).
15. Goedheer, W.J., "Lecture notes on radio-frequency discharges, dc potentials, ion and electron energy distributions", *Plasma Sources Sci. T.*, 9 (4): 507-516 (2000).
16. Spear, W.E. and Le Comper, P.G., "Substitutional doping of amorphous silicon", *Solid State Commun.*, 17: 1193-1196 (1975).
17. Cheng, I-C., "Nanocrystalline silicon thin film transistors on plastic substrates", PhD Thesis, *Princeton University*, New Jersey USA, 9-33 (2004).
18. Azizur Rahman, K.M., "Nanocrystalline silicon solar cells deposited via pulsed PECVD at 150 substrate temperature", Master Thesis, *University of Waterloo, Applied Science*, 9-26 (2010).
19. Guha, S., "Multijunction Solar Cells and Modules", Technology and Applications of Amorphous Silicon, R. A. Street, *Springer*, Germany, 252-305 (2000).
20. Matsuda, A., "Amorphous and Microcrystalline Silicon", Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials, S. Kasap and P. Capper, *Springer*, USA, 581-595 (2007).
21. Matsuda, A., "Microcrystalline silicon. Growth and device application", *J. Non-Cryst. Solids*, 338-340: 1-12 (2004).
22. Weaire, D., "Existence of a Gap in the electronic density of states of a tetrahedrally bonded solid of arbitrary structure", *Phys. Rev. Lett.*, 26 (25): 1541-1543 (1971).
23. Akaoglu, B., "Optical properties of silicon based amorphous thin films", Doktora Tezi, *Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 15-19 (2004).
24. Jackson, W.B., Kelso, S.M., Tsai, C.C., Allen, J.W. and Oh, S.J., "Energy dependence of the optical matrix element in hydrogenated amorphous and crystalline silicon", *Phys. Rev. B*, 31 (8): 5187-5198 (1985).

25. Staebler, D.L. and Wronski, C.R., "Reversible conductivity changes in discharge-produced amorphous Si", *Appl. Phys. Lett.*, 31 (4): 292-294 (1977).
26. Mukhopadhyay, S., Chowdhury, A. and Ray, S., "Substrate temperature dependence of microcrystalline silicon growth by PECVD technique", *J. Non-Cryst. Solids*, 352 (9-20): 1045-1048 (2006).
27. Waman, V.S., Kamble, M.M., Pramod, M.R., Funde, A.M., Sathe, V.G., Gosavi, S.W. and Jadkar, S.R., "Nanostructured hydrogenated silicon films by hot-wire chemical vapor deposition: the influence of substrate temperature on material properties", *J. Nano-Electron. Phys.*, 3 (1): 590-600 (2011).
28. Garrido, B., Pérez-Rodríguez, A., Morante, J.R., Achiq, A., Gourbilleau, F., Madelon, R. and Rizk, R., "Structural, optical, and electrical properties of nanocrystalline silicon films deposited by hydrogen plasma sputtering", *J. Vac. Sci. Technol. B*, 16 (4): 1851-1859 (1998).
29. Mani, R.C., Pavel, I. and Aydil, E.S., "Deposition of nanocrystalline films at room temperature", *J. Appl. Phys.*, 102 (4): 043305-043311 (2007).
30. Chen, C.-Z., Qiu, S.-H., Liu, C.-Q., Wu, Y.-D., Li, P., Yu, C.-Y. and Lin, X.-Y., "Low temperature fast growth of nanocrystalline silicon films by RF-PECVD from SiH₄/H₂ gases: microstructural characterization", *J. Phys. D Appl. Phys.*, 41 (19): 195413-195418 (2008).
31. Park, M.-B. and Cho, N.-H., "Structural, chemical and optical features of nanocrystalline Si films prepared by PECVD techniques", *Appl. Surf. Sci.*, 190 (1-4): 151-156 (2002).
32. Alpium, P., Chu, V. and Conde, J. P., "Electronic and structural properties of doped amorphous and nanocrystalline silicon deposited at low substrate temperatures by radio-frequency plasma-enhanced chemical vapor deposition", *J. Vac. Sci. Technol. A*, 21 (4): 1048-1054 (2003).
33. Atilgan, İ., "Preparation and characterization of silicon thin films", Doktora Tezi, *Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 111-137 (1993).
34. Sel, K., "The effects of carbon content on the properties of plasma deposited amorphous silicon carbide thin films", Doktora Tezi, *Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 29-33 (2007).
35. Anutgan, T.A., Anutgan, M., Atilgan, I. and Katircioglu, B., "Large area uniformity of plasma grown hydrogenated nanocrystalline silicon and its applications in TFTs", *J. Non-Cryst. Solids*, 356: 1102-1108 (2010).
36. Bragg, W. L., "The diffraction of short electromagnetic waves by a crystal", *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 17: 43-57 (1914).

37. İnternet: Wikipedia “Bragg’s law” http://en.wikipedia.org/wiki/Bragg's_law (2012).
38. Bazkır, Ö., “Analyses of silicon based thin films by fourier transform infrared spectroscopy”, Yüksek Lisans Tezi, *Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 7-12 (1999).
39. Ray, S., De, S. C. and Barua, A. K., “Characterization of microcrystalline silicon films prepared by the glow discharge method under different deposition conditions”, *Thin Solid Films*, 156 (2): 277-285 (1988).
40. Shanks, H., Fang, C.J., Ley, L., Cardona, M., Demond, F.J. and Kalbitzer, S., “Infrared spectrum and structure of hydrogenated amorphous silicon”, *Phys. Status Solidi (b)*, 100 (1): 43-56 (1980).
41. Ogata, Y., Niki, H., Sakka, T. and Iwasaki, M., “Hydrogen in porous silicon: vibrational analysis of SiH_x species”, *J. Electrochem. Soc.*, 142 (1): 195-201 (1995).
42. Gupta, N.D. and Chaudhuri, P., “Effect of oxygen contamination on the properties of the silicon hydrogen alloy materials deposited under conditions near the microcrystalline silicon formation region”, *J. Non-Cryst. Solids*, 289: 168-174 (2001).
43. Bhattacharya, K. and Das, D., “Nanocrystalline silicon films prepared from silane plasma in RF-PECVD, using helium dilution without hydrogen: structural and optical characterization”, *Nanotechnology*, 18: 415704-415712 (2007).
44. Wadayama, T., Arigane, T., Hayamizu, K., Shibahara, T., Hino, D. and Hatta, A., “Dynamic photoluminescence change of porous Si upon exposure to thermoelectrons/D atoms and D₂O”, *Appl. Phys. Lett.*, 76 (14): 1851-1853 (2000).
45. Lucovsky, G., Yang, J., Chao, S.S., Tyler, J.E. and Czubytyj, W., “Oxygen-bonding environments in glow-discharge-deposited amorphous silicon-hydrogen alloy films”, *Phys. Rev. B*, 28: 3225-3233 (1983).
46. Rojas-López, M., Orduna-Díaz, A., Delgado-Macuil, R., Gayou, V.L., Bibbins-Martínez, M., Torres-Jácome, A. and Trevino-Palacios, C.G., “a-Si:H crystallization from isothermal annealing and its dependence on the substrate used”, *Mater. Sci. Eng. B*, 174 (1-3): 137-140 (2010).
47. He, L., Inokuma, T., Kurata, Y. and Hasegawa, S., “Vibrational properties of SiO and SiH in amorphous SiO_x:H films (0 ≤ x ≤ 2.0) prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition”, *J. Non-Cryst. Solids*, 185 (3): 249-261 (1995).
48. Pai, P.G., Chao, S.S., Takagi, Y. and Lucovsky, G., “Infrared spectroscopic study of SiO_x films produced by plasma enhanced chemical vapor deposition”, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 4: 689-694 (1986).

49. Lebib, S. and Roca i Cabarrocas, P., "Structure and hydrogen bonding in plasma deposited polymorphous silicon thin films", *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, 26: 17–27 (2004).
50. Vignoli, S., Butte, R., Meaudre, R., Meaudre, M. and Brenier, R., "Links between hydrogen bonding, residual stress, structural properties and metastability in hydrogenated nanostructured silicon thin films", *J. Phys.: Condens. Matter*, 15: 7185–7200 (2003).
51. Atyaoui, M., Dimassi, W., Chtourou, R. and Ezzaouia, H., "Enhancement of the porous silicon layer photoluminescence with a thin cerium sulfate films", *International Renewable Energy Congress*, Sousse, Tunisia, 33-38 (2010).
52. Yun, F., Hinds, B.J., Hatatoni, S., Oda, S., Zhao, Q.X. and Willander, M., "Study of structural and optical properties of nanocrystalline silicon embedded in SiO₂", *Thin Solid Films*, 375: 137-141 (2000).
53. Arendse, C.J., Malgas, G.F., Muller, T.F.G., Knoesen, D., Oliphant, C.J., Motaung, D.E., Halindintwali, S. and Mwakikunga, B.W., "Thermally induced nano-structural and optical changes of nc-Si:H deposited by hot-wire CVD", *Nanoscale Res Lett*, 4: 307-312 (2009).
54. Beyer, W. and Abo Ghazala, M.S., "Absorption strengths of Si-H vibrational modes in hydrogenated silicon", *Materials Research Society Symposium Proceedings*, San Francisco, California, 507: 601 (1998).
55. Mai, Y., "Microcrystalline silicon layers for thin film solar cells prepared with Hot Wire Chemical Vapour Deposition and Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition", Ph. D. Thesis, *Nankai University*, 28-30 (2006).
56. Internet: OptiLayer Ltd. "OptiLayer Thin Film Software" <http://www.optilayer.com> (2012).
57. Jin, S.B., Choi, Y.S., Kim, Y.J., Choi, I.S. and Han, J.G., "Effect of RF bias (ion current density) on the hardness of amorphous silicon oxide films deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition", *Surf. Coat. Technol.*, 205: S139-S143 (2010).
58. Marra, D.C., Kessels, W.M.M., van de Sanden, M.C.M., Kashefzadeh, K. and Aydil, E.S., "Surface hydride composition of plasma deposited hydrogenated amorphous silicon: in situ infrared study of ion flux and temperature dependence", *Surf. Sci.*, 530: 1-16 (2003).
59. Jayatissa, A.H., Nakanishi, Y. and Hatanaka, Y., "Preparation of polycrystalline silicon thin films by cathode-type RF glow discharge method", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 32: 3729-3733 (1993).

60. Smit, C., Hamers, E.A.G., Korevaar, B.A., van Swaij, R.A.C.M.M. and van de Sanden, M.C.M., "Fast deposition of microcrystalline silicon with an expanding thermal plasma", *J. Non-Cryst. Solids*, 299-302 (1): 98-102 (2002).

ÖZGEÇMİŞ

Sema UYSAL 1986 yılında Karabük'te doğdu. İlk ve orta öğrenimini Safranbolu Misak-1 Milli İlköğretim Okulu'nda ve lise öğrenimini ise Safranbolu Anadolu Lisesi'nde tamamladı. 2005 yılında Trakya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nde öğrenime başlayıp 2009 yılında mezun oldu. 2010 yılında Karabük Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans programına başlayıp halen devam etmektedir.

ADRES BİLGİLERİ

Adres : Barış Mah. Serçe Sok.
No:2/3 Safranbolu / KARABÜK

Tel : (544) 281 4489

E-posta : sema.uysal86@gmail.com