



MAKÜ FEBED
ISSN Online: 1309-2243
<http://dergipark.ulakbim.gov.tr/makufebed>

Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi 8(1): 46-55 (2017)
The Journal of Graduate School of Natural and Applied Sciences of Mehmet Akif Ersoy University 8(1): 46-55 (2017)

Derleme Makale / Review Paper

μc-Si: H İnce Film Malzemeler ve Metastabilite Etkileri

Gökhan YILMAZ*

Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Burdur

Geliş Tarihi (Received): 10.10.2016, Kabul Tarihi (Accepted): 28.03.2017

✉ Sorumlu Yazar (Corresponding author)*: gyilmaz@mehmetakif.edu.tr

☎ +90 248 2132775 📠 +90 248 2132704

ÖZ

Hidrojenlendirilmiş mikrokristal silisyum (μc-Si:H) ince film malzemeler sahip oldukları optoelektronik özellikleri, üretim sürecinin kolaylığı ve ucuzluğu açısından tek kristal silisyum (c-Si) ve Hidrojenlendirilmiş amorf silisyuma (a-Si:H) göre daha çok tercih edilen bir malzeme grubudur. Özellikle malzeme üretim teknolojilerinin gelişmesi ile μc-Si:H ince film malzemelerin kullanım alanları da gelişmiş ve gelişmektedir. Diyot, Sensör, TFT, Fotovoltaik ve Heteroeklem uygulamaları bu gelişmeye örneklerdir. Bu gelişime bağlı olarak yüksek elektronik kalitede (State of Art) malzemelerin üretilmesi ve uygulama alanları konusunda araştırmacıların dikkatini çekmektedir. Ancak μc-Si:H ince film malzemeler üretim sonrası elektronik olarak kararsızlık (metastabilite) problemi bulunmaktadır. Araştırmacılar metastabilite probleminin 1983 yılında belirlenmesinden beri hala çözümü için çalışıyorlar. Maalesef μc-Si:H ince film malzemelerin metastabilite problemi için nihai bir çözümü günümüze kadar bulunamamıştır. Bu nedenle bu çalışmada μc-Si:H ince film malzemenin üretimi, kristalografik yapısı, elektronik yapısı, optiksel ve elektriksel özellikleri detaylı bir literatür araştırması ve bulguları ile metastabilite problemi bakış açısından incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: μc-Si:H, a-Si:H, VHF-PECVD, Karanlık Öziletkenlik, Foto Öziletkenlik, Metastabilite (Kararsızlık)

μc-Si: H Thin Film Materials and Metastability Effects

ABSTRACT

Hydrogenated Microcrystalline Silicon thin film materials (μc-Si:H) are much more preferable material group than Single Crystalline Silicon (c-Si) and Hydrogenated Amorphous Silicon (a-Si:H) due to their optoelectronic specification, easy and cheap production techniques. New application areas of μc-Si:H have been improved with concurrently production technology improvement. Diode, Sensors, TFT, Photovoltaic and Heterojunction applications are examples of these improvements. Depending on these production improvement, high quality μc-Si:H can be produced. Therefore, these improvements draw attention of scientists regarding production of high quality electrical materials and their application areas. However; μc-Si:H materials have electronic metastability problems after production. Researchers have been working on solving this metastability problem of μc-Si:H for since 1983. Unfortunately, ultimate solution of metastability problem for μc-Si:H material has not been revealed until now. Thus, in this study, μc-Si:H thin films production, crystallographic structure, electronic structure, optical and electrical specification of μc-Si:H thin film chronologically have been analyzed through a detailed literature review and findings have been investigated through the perspective of metastability problem.

Keywords: μc-Si:H, a-Si:H, VHF-PECVD, Dark Conductivity, Photo Conductivity, Metastability

GİRİŞ

Silisyum ince film üretimi en temel vakum ortamında biriktirme teknikleri (Termal Buharlaştırma (Thermal Evaporation)), Fiziksel saçtırtma (Sputter), Ark boşalma (Glow Discharge)) ile başlayıp PECVD (Plazma ile Geliştirilmiş Kimyasal Buhar Fazdan Biriktirme (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition)), RF-PECVD (Radyo Frekanslı - Plazma ile Geliştirilmiş Kimyasal Buhar Fazdan Biriktirme (Radio Frequency- Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition)), VHF-PECVD (Çok Yüksek Frekanslı - Plazma ile Geliştirilmiş Kimyasal Buhar Bazdan Biriktirme (Very High Frequency-Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition)) ve HWCVD (Kızgın Tel Yardımlı Kimyasal Buhar Fazdan Biriktirme (Hot Wire Chemical Vapour Deposition)) üretim yöntemleri ile gelişmiştir (Maissel,1970). Üretim yöntemlerinin geliştirilmesi ile silisyum ince film malzemelerin sahip oldukları kristal hacim yapıları da kontrolü olarak modifiye edilmeye başlanmıştır. Ancak ilk üretim koşullarında silisyum ince filmlerin kristalografik yapısı amorf yapıya sahipti ve sallanan bağ (dangling bond) kusur yoğunlukları 10^{19}cm^{-3} seviyesindeydi (Shah,2010). Bunun sonucunda elektronik devre elemanı olarak kullanışsız bir malzemeydi. Ardından elektronik kalitelerinin artırılmasına yönelik olarak hidrojen pasivasyonu uygulamaları ile silisyum ince filmlerin elektronik kaliteleri artırılmış oldu. Hidrojen pasivasyonu ile üretilen yeni nesil silisyum ince filmlere Hidrojenlendirilmiş amorf silisyum ince filmler adı verildi. Bu gelişmenin hemen akabinde 10nm ile $1 \mu\text{m}$ ebatlarında kristal adacıklar barındıran ince film silisyum malzemeler üretilmeye başlandı. Bu malzeme grubuna sahip olduğu kristal adanın ebadına bağlı olarak "Hidrojenlendirilmiş mikrokristal silisyum" ($\mu\text{-Si:H}$) ya da "Hidrojenlendirilmiş Nano-kristal silisyum" (nc-Si:H) olarak adlandırıldı (Finger, 1994).

PECVD yönteminin kullanılması ile $\mu\text{-Si:H}$ ince film malzemelerin farklı kullanım alanları da anlaşılmaya başlanmıştır. $\mu\text{-Si:H}$ ince film malzemelerin p ve n tipi katkılanması ile güneş gözelerinde kullanımı başlamıştır. Başlangıçta $\mu\text{-Si:H}$ ince film malzemeler güneş gözelerinde ışıl yaratım için değil diyot eklemlerinde kontak olarak kullanılmıştır. Yine bu dönemde $\mu\text{-Si:H}$ ince film malzemeler TFT olarak kullanımı da belirlenmiştir. PECVD yönteminin gelişimi ile $\mu\text{-Si:H}$ ince film malzemelerin kullanım alanlarındaki gelişimi de eş zamanlı olarak artmıştır. $\mu\text{-Si:H}$ ince film malzemeler çok yüksek frekanslarda VHF-PECVD yöntemi kullanı-

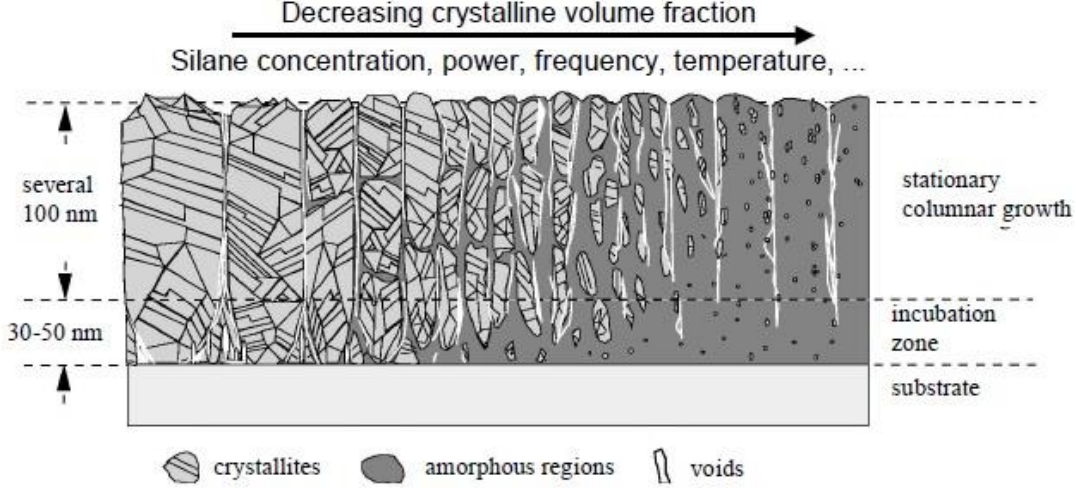
arak üretildiğinde güneş gözelerinde optik soğurucu tabaka olarak kullanılabilceği anlaşılmıştır (Matsuda, 1983). Buna ek olarak farklı bir üretim sistemi olan HWCVD yöntemi $\mu\text{-Si:H}$ ince film üretimi için kullanılan alternatif bir yöntemdir (Matsumura, 1991). $\mu\text{-Si:H}$ ince film malzemelerin güneş gözelerinde optik soğurucu olarak kullanılması ile malzemenin a-Si:H malzemelere göre üstün bir özelliği de belirlenmiştir. $\mu\text{-Si:H}$ ince film malzemeler Steabler-Wronski etkisi (SWE) denilen ve a-Si:H ince film malzemelerde gözlenen uzun süre ışığa maruz kalınması ile malzeme içerisinde elektronik kusur yoğunluğunda artışa sebep olan durumdan etkilenmemektedir (Finger et al., 1994; Meier et al., 1994; Staebler and Wronski, 1977). $\mu\text{-Si:H}$ ince film malzemelerin bu özelliği malzemenin fotovoltaik uygulamalarda bir anda popüler hale gelmesine ve araştırmacıların yoğun olarak bu malzeme üzerine çalışmalarına sebep olmuştur.

$\mu\text{-Si:H}$ İNCE FİLM MALZEMELERİN YAPISI

$\mu\text{-Si:H}$ ince film malzemeler a-Si:H ince film üretim sistemlerinin ufak modifikasyonları ile üretilebilmektedir. Ancak üretim parametrelerindeki birkaç küçük değişiklik malzemenin içerisinde amorf fazdan başlayarak nano ve sonrasında mikro ebatlara kadar uzanan kristal yapıların oluşmasına sebep olmaktadır. Bu parametrelerden sırası ile Silan gazının oranı (SiH_4), Hidrojen gazının oranı (H_2), üretim sıcaklığı (T), üretim basıncı (p), PECVD sistemindeki elektrotlar arasındaki mesafe (d) vb. dir. Bu parametreler arasında en önemlisi ise Silan Konsantrasyonudur (Silane Concentration (SC)). SC üretim odasına gönderilen toplam Silan gazı ile içerideki toplam gaz oranı olarak tanımlanmaktadır.

$$(\text{SC}) = [\text{SiH}_4] / ([\text{SiH}_4] + [\text{H}_2]) \quad (1)$$

Malzeme içerisindeki kristal ebatlarının büyümesi ile ince film malzemenin sahip olduğu kristalografik, optik, elektriksel ve optoelektronik özellikler büyük ölçüde değişmektedir. Genel olarak $\mu\text{-Si:H}$ ince film malzemelerin yapısına bakılacak olursa düzensiz ve faklı ebatlarda kristal adacıklar, kristal adacıkları sarmalayan damarsız bölgeler (grains), amorf bölgeler ve bazı boşluklardan (void) oluşan düzensiz bir yapı görülmektedir. Görüldüğü gibi standart bir $\mu\text{-Si:H}$ tanımı yapılamamaktadır. 2003 yılında Finger ve çalışma arkadaşlarının gerçekleştirdiği çalışmada $\mu\text{-Si:H}$ ince film malzemelerin yapısı şekil 1'de olduğu gibi tasvir edilmeye çalışılmıştır.



Şekil 1. µc-Si:H ince film yapısı (Finger et al., 2003)

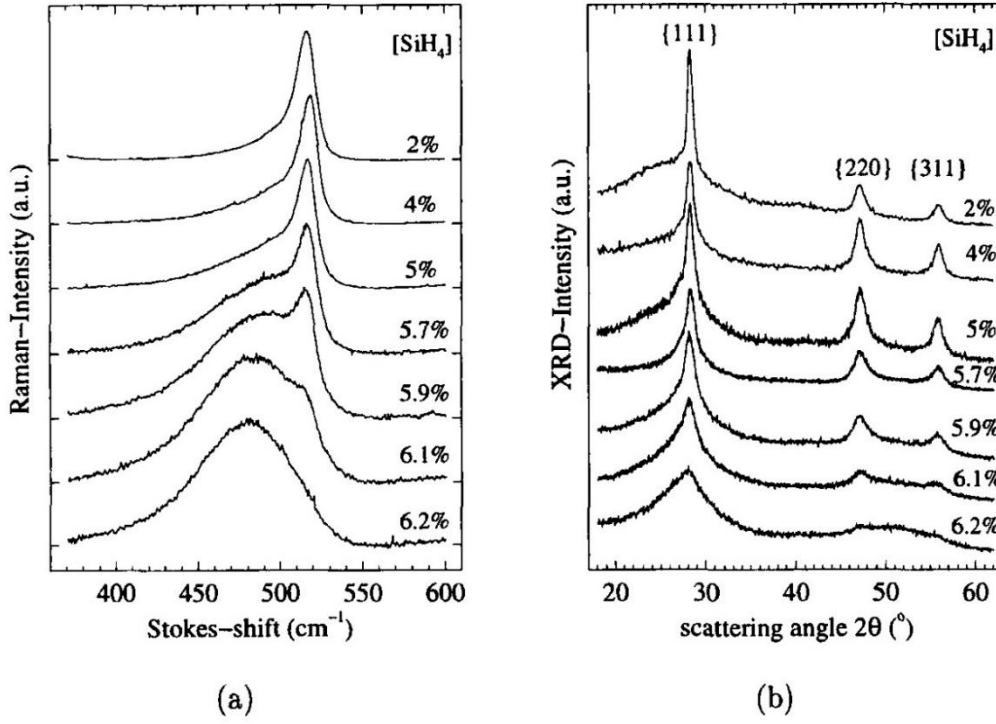
Şekil 1 incelendiğinde, sol taraftaki yüksek kristal hacim oranının sağa doğru gidildikçe azaldığı ve amorf fazın arttığı net bir şekilde görülmektedir. Bu fazın oluşumu üretim sırasında kullanılan SC oranının artmasından kaynaklanmaktadır. İnce film silisyum malzeme üretimi sırasında yüksek oranda silan gazı kullanılması malzeme yapı olarak oluştururken düşük silan gazı oranı kullanılması sonucunda malzemenin sahip olduğu kristal hacim oranı artmakta ve bunun sonucunda nano ya da mikrokristal silisyum yapı elde edilmektedir (Finger et al., 1998; Shah et al., 2003). µc-Si:H içerisindeki kristal adacıklar malzemenin büyüme ekseninde ilerlemekte ve birbirlerine paralel bir yönelimde bulunmaktadırlar (Finger et al., 1998; Shah et al., 2003). µc-Si:H ince film malzemelerin temel yapısal özelliklerinin belirlenmesinde geleneksel olarak Raman Spektroskopisi, X-ışını Difraksiyonu (XRD) ve Geçirimli Elektron Mikroskopu (TEM) kullanılmaktadır. Bu üç yöntem arasında hem en hızlı hem de malzemeye zarar vermeden ölçüm yapılabilmesinden dolayı Raman Spektroskopisi en çok tercih edilen yöntemdir. Raman Spektroskopisi temelinde atomlar arasındaki bağların fonon enerjisi ve gelen ışığın (fotonun) bu bağlar ile etkileşimi incelenmektedir. Bu etkileşim sonucu gelen ışığın enerjisi malzemenin bağ yapısındaki fonon enerjisine bağlı olarak dalga boyunda artışa ya da azalmaya neden olmaktadır. Bu artış ya da azalış Stokes ya da Anti-Stokes olarak bilinir. Kristal yapılarda atomlar arasındaki bağlar düzenli olduğundan fononlar da sabite yakın bir enerjiye sahiptir. Bu nedenle elde edilen Stokes ya da Anti-Stokes daha düzenli ve sabite yakın daha keskin bir sonuç vermektedir. Ancak amorf silisyum gibi düzensiz atom dizilimlerinden kaynaklı olarak fononlar da düzensiz enerjilere sahiptir. Bunun sonucunda Stokes ya da Anti-Stokes düzensiz ve daha geniş bir spektrum vermektedir. 1998 yılında Houben ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada µc-Si:H

malzemelerin Silan yoğunluklarına bağlı olarak malzemenin sahip olduğu kristal hacim oranını Raman Spektroskopisi ve XRD yöntemleri ile incelemiş ve Şekil 2'de gösterilmiştir.

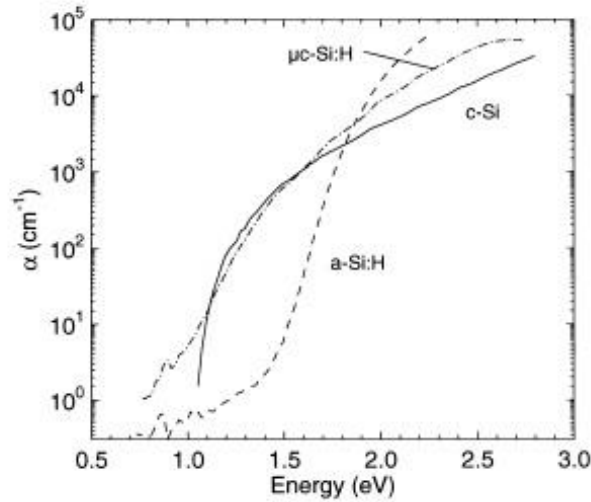
KARARSIZLIK PROBLEMİ (METASTABİLİTE)

Şekil 2 a'da görüldüğü gibi SC oranının artması ile (%~6) malzemenin yapısı amorf faza kaymakta ve sonuç olarak Raman spektroskopisi sonuçları daha yaygın bir dağılım vermektedir. Benzer şekilde SC azaldıkça (%2) malzemenin barındırdığı kristal hacim oranı artmakta ve buna bağlı olarak kristal bölgeler için keskin bir Raman dağılımı görülmektedir. Hidrojenlendirilmiş mikrokristal silisyum (µc-Si:H) ince film malzemeler TFT ve Sensör uygulamalarına ek olarak en popüler kullanım alanları fotovoltaik uygulamalardır. Şekil 2 b'de gösterilmiş olan X-ışını saçınımları 18° ve 62° açısı aralığında elde edilmiş olan sonuçlar gösterilmiştir. Houben ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada 28,44°, 47,30° ve 56,12° açılarında mikrokristal silisyum malzemede (111), (220) ve (311) örgü düzlemlerinde oluşan Bragg yansımaları gösterilmiştir. Bu durum adından da anlaşılacağı üzere mikro yapıya sahip kristal adacıkların farklı düzlemlere sahip olabildiklerini göstermektedir. Belirtilen tepe değerlerinin arasındaki geniş hörgüçler ise malzemenin içerisindeki düzensiz yapıdan kaynaklanmaktadır.

Şekil 3'de gösterildiği gibi µc-Si:H kızıl ötesi bölgede a-Si:H, görünür bölgede c-Si dan, daha yüksek optik soğurma katsayısına sahip olması ve buna ek olarak belirli süre ışığa maruz bırakıldığında ışık altında elektronik bozunuma uğramaması özelliklerinden dolayı çok katmanlı ince film silisyum fotovoltaik uygulamalarında düşük yasak enerji aralığına sahip soğurucu katman için günümüz ve geleceğin en ideal fotovoltaik malzemelerden biri haline gelmiştir (Vetterl et al., 2000).



Şekil 2. SiH₄ miktarına bağlı olarak µc-Si:H ince filmlerin a) Raman Spektroskopisi sonuçları b) XRD sonuçları (Hobben et al., 1998)



Şekil 3. µc-Si:H optik soğurma spektrumu (Vetterl et al., 2000)

Ancak fotovoltaik uygulamalarda soğurucu tabaka olarak µc-Si:H ince film malzemeler potansiyeli yüksek bir malzeme olmasına karşın üretilen µc-Si:H ince film malzemelerin mikro yapısının gözenekli ve geçirgen olmasından dolayı vakum ortamında büyütülen malze-

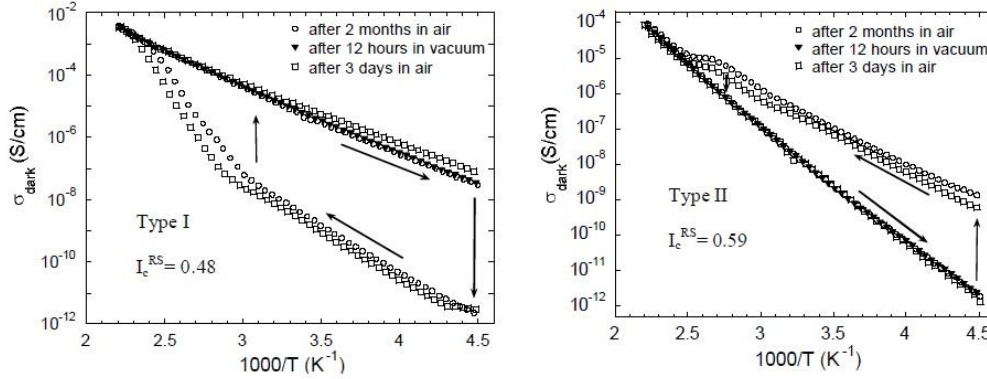
meler hava ortamına çıkarıldığında atmosfer gazları kolaylıkla malzeme içine difüzyon yolu ile girip karanlık ve foto iletkenlik değerlerini aşırı miktarlarda değiştirmektedir. Bu durum µc-Si:H malzemelerin elektronik yapısında atmosferik koşullara bağlı olarak kararsızlık

(metastabilite) etkisi göstermesine sebep olmaktadır. Mikrokristal silisyum malzemelerde sıcaklığa bağlı karanlık iletkenlik grafiğinden mikro-kristal silisyum malzemelerin aktivasyon enerjisi ve buna bağlı olarak karanlık Fermi seviyesinin belirlenmesi mümkündür. Karanlık Fermi seviyesinin yeri ise malzeme içerisinde yasak enerji aralığında elektronlar ile dolu olan enerji aralığını tanımlamaktadır. Foto iletkenlik değerlerini etkileyen parametreler ise karanlık Fermi seviyesinin bulunduğu yere ek olarak malzeme içerisinde Fermi seviyesinin üzerindeki enerji değerlerinde bulunan kusur ya da tuzak durumlarının (elektronik kusur) yoğunluğudur. Bu nedenle mikrokristal silisyum malzemelerin ısı işlem öncesi ve sonrası karanlık ve foto iletkenlik ölçümlerine bakarak malzemelerin yasak enerji aralığındaki Fermi seviyesi altındaki elektronlarla dolu enerji seviyesini ve Fermi seviyesi üzerindeki elektronik dolu kusur durumlarının değişimi hakkında kabaca bilgi sahibi olunabilir. Elektronik dolu kusur durumları hakkında detaylı bilgi edinilmek isteniyorsa optik soğurma katsayısı ölçümlerine ihtiyaç duyulmaktadır.

Hidrojenlendirilmiş mikrokristal silisyum (µc-Si:H) ilk olarak 1968 yılında Veprek ve çalışma arkadaşları tarafından tanımlanmıştır (Veprek & Mareček, 1968). Bu çalışmada araştırmacılar katı hal silisyum ile 600°C'de kimyasal transfer yöntemini kullanmışlardır. 1979 yılında ise ilk defa yoğunlaştırılmış plazma yardımcı kimyasal buhar fazdan biriktirme yöntemi (PECVD) ile µc-Si:H büyütülmüş ve yayınlanmıştır (Usui & Kikuchi, 1979). Bu çalışmanın ardından µc-Si:H malzemeler ilgi odağı olmaya başlanmış ve üzerine detaylı çalışmalar yapılmıştır. µc-Si:H ince film malzeme üzerine yapılmış olan ilk detaylı çalışma Veprek ve çalışma arkadaşları tarafından 1983 yılında yayımlanmıştır (Veprek et al., 1983). Bu çalışmada µc-Si:H ince film malzemeler gaz sensörleri uygulamaları için ideal bir malzeme olarak düşünülmüş ve karanlık iletkenlik, Elektron Spin Rezonans (ESR) ve Fourier Transform Kızıl Ötesi Işık Soğurma spektroskopisi (FTIR) yöntemleri kullanılarak atmosferik gazlarla olan etkileşimleri incelenmiştir. 1983 yılında Veprek ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada kontrollü veya kontrol dışı bir şekilde oksijen gazına maruz kalan malzemelerde iki türlü atmosferik yaşlanma gözlenmiştir. Birincisinde, oda sıcaklığında ölçülen karanlık iletkenlik değerleri, $\sigma_D(300K)$, beş meretebe azalmış ve elektron spin yoğunluğunda artış gözlenmiştir. Bu etki geri dönüşümsüz bir etki olarak tanımlanmış ve düşük sıcaklıklarda (~230 °C) ısı işlem ile ortadan kaldırılamamıştır. İkinci tür atmosferik yaşlanma etkisi sonucu $\sigma_D(300K)$ değeri aşırı miktarda artış göstermektedir. Buna karşın elektron spin yoğunluğu aşırı miktarda azalarak ESR tekniğinin algılama sınırı olan 10^{16} cm^{-3} değerinin de altına inmektedir. İkinci tür yaşlanma etkisinin ısı işlem ile tamamen geri dönü-

şümlü olduğu belirtilmiştir. Birinci tür geri dönüşümsüz (kalıcı) yaşlanma etkisinde oksijen atomlarının damar kenarlarındaki (grain boundaries) silisyum atomları ile sıkı bağ yaptığı ve bu bağların ancak 1050 °C'de ısı işlem ile kırılarak oksijen atomlarının dışarı atıldığı ve silisyum-oksijen bağlarının ortadan kalktığı FTIR ile ortaya konulmuştur. İkinci tür geri dönüşümlü yaşlanma etkisinde hem karanlık iletkenlik $\sigma_D(300K)$ hem de elektron spin yoğunlukları oksijen gazına maruz kalmadan önceki başlangıç değerlerine ulaşmıştır (Veprek et al., 1983).

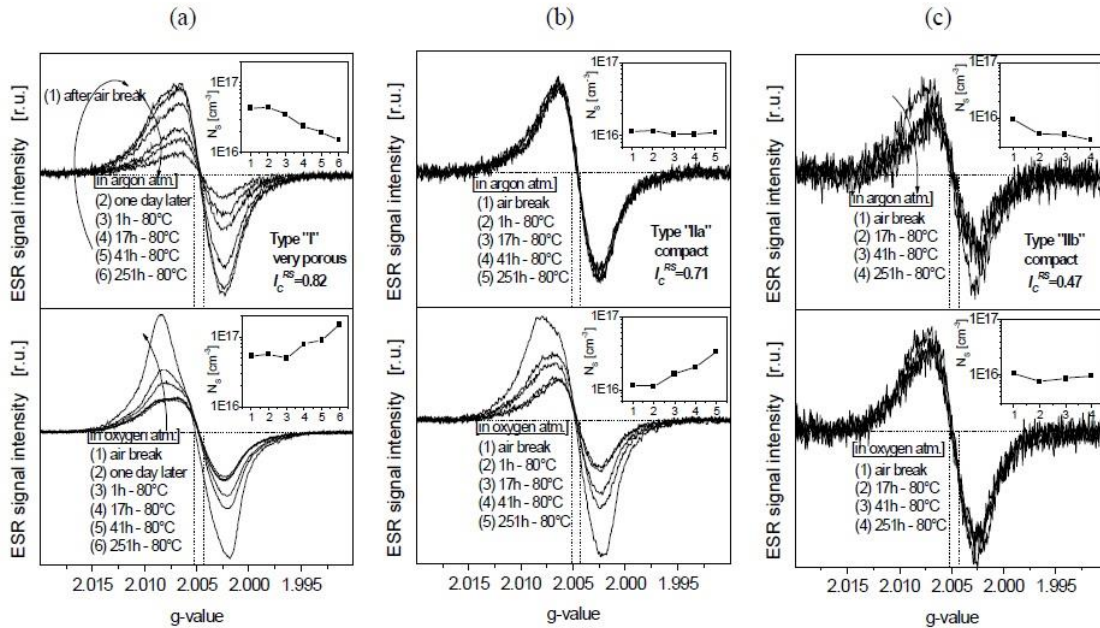
Yeni nesil VHF-PECVD ve HWCVD yöntemi ile üretilmiş µc-Si:H ince film malzemeler üzerine en ayrıntılı çalışma 2003 yılında Finger ve arkadaşları tarafından yayımlanmıştır. Bu çalışmada µc-Si:H sıcaklığa bağlı karanlık iletkenlik ve ESR yöntemleri kullanılarak incelenmiştir (Finger et al., 2003). Karanlık iletkenlik ile incelenen malzemeler HWCVD sisteminde silan gazı oranı değiştirilerek büyütülmüştür. Finger ve çalışma arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada Şekil 4'de gösterildiği gibi $I_C^{RS} = 0,48$ ve $I_C^{RS} = 0,59$ kristal hacim oranlarına sahip iki adet mikrokristal silisyum malzemenin laboratuvar atmosferine çıkarıldıktan sonra ve vakum ortamında ısı işlem uygulanmasından sonra malzemelerdeki karanlık iletkenlik değişimleri incelenmiştir. Finger ve çalışma arkadaşları yaptıkları çalışmada malzemeleri kategorize edebilmek amacı ile malzemelerin mikro yapısına bağlı olarak bir sınıflandırma yapmışlardır. Bu sınıflandırmaya göre yüksek kristal hacim oranına sahip, yüzeyi daha gözenekli ve malzemenin hacimsel yapısındaki mikro çatlakların TEM ölçümleri ile gözlemlenebilen malzemelere "Tip I" türü malzemeler olarak tanımlamışlardır. İkinci tanımladıkları malzeme grubu ise genellikle amorf ve kristal fazların karışımından oluşan ve kristal fazdan amorf faza geçiş bölgesi olarak adlandırılan büyüme koşullarında büyütülmüş, yüzeyi daha sıkı (compact) bir yapıya sahip malzemelere "Tip II" türü malzemeler demişlerdir. Bu tanımlamaya ek olarak Tip I türü yapıya sahip malzemelerde oluşan kararsızlık probleminde, malzeme yüksek vakum ortamından laboratuvar atmosferine çıkarıldığında oda sıcaklığında ölçülen karanlık iletkenlik, $\sigma_D(300K)$, değerleri zamanla aşırı miktarda azalmaktadır. Malzeme tekrar yüksek vakum altında 180 °C'de ısı işleme tabi tutulduğunda karanlık iletkenlik bulguları başlangıç değerine geri dönmektedir. Tip I türü malzemelerde gözlemlenen kararsızlık probleminin yüksek kristal hacim oranına sahip malzemelerde olduğu belirtilmiştir. Tip II türü yapıya sahip mikrokristal silisyum malzemelerde ise karanlık iletkenlik, $\sigma_D(300K)$, bulguları malzeme vakum ortamından laboratuvar atmosferine çıkarıldığında zamanla aşırı miktarda artış göstermektedir.



Şekil 4. μ -Si:H malzemelerin çeşitli saklama koşullarına bağlı karanlık iletkenlik değerlerinin sıcaklığa bağlı değişimi (Finger et al., 2003)

Aynı çalışmada ESR ölçümlerinde kullanılan malzemeler Mo ve Al folyo taban malzeme üzerine VHF-PECVD sisteminde SC= %2, %4 ve %6 değerleri kullanılarak büyütülmüştür. Daha sonra ince film malzemeler folyolardan HCl asit ile soyularak saf su ile yıkanıp toz haline getirilerek kuartz cam tüp içine He gazı ile konulup ağzı mühürlenmiştir. Şekil 5'de ESR deney sonuçlarında gösterildiği gibi kuartz tüp içinde toz halindeki Tip I türü malzeme hava ortamına maruz kaldığında spin yoğunluğu artmaktadır. 80 °C'de Ar atmosferinde ger-

çekleştirilen ısıl işlemin ile artan spin yoğunluğu tamamen ortadan kalkıp başlangıç değerlerine ulaştığı belirtilmiştir. Tip II türü malzemelerde ise spin yoğunluklarında kayda değer bir değişim olmamıştır. Her iki tür malzeme oksijen gazı ortamında 80 °C'de uzun süre bekletildiğinde spin yoğunlukları geri dönüşümsüz bir şekilde artış göstermektedir. Bunun anlamı oksijen atomlarının silisyum atomları ile kalıcı bağ yaptığını ortaya koymaktadır (Finger et al., 2003).



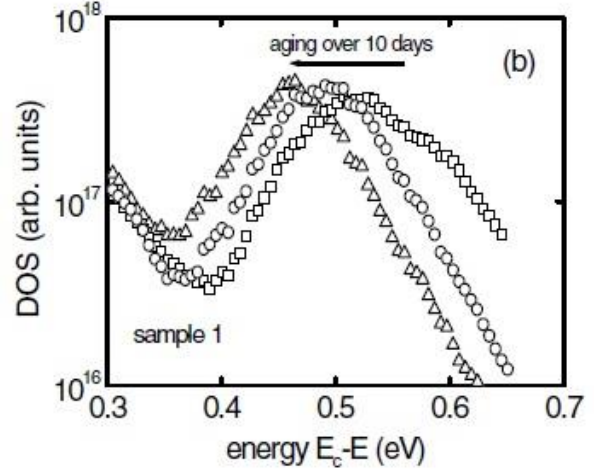
Şekil 5. ESR ve spin yoğunluğu sonuçları a) Tip I yüksek kristal hacim oranı ve gözenekli malzeme, b) Tip IIa yüksek kristal hacim oranı ve kompakt malzeme, c) Tip IIb geçiş kristal hacim oranına sahip kompakt malzeme (Finger et al., 2003)

Finger ve arkadaşlarının yapmış olduğu bu çalışmanın ardından Smirnov ve arkadaşları tarafından karanlık

iletkenlik, kararlı durum foto iletkenlik ve zamana bağlı (tranziyent) foto iletkenlik yöntemleri kullanılarak çalış-

malar yapılmıştır (Smirnov et al., 2004). İncelenen malzemelerde atmosferik yaşlandırma işlemi, malzemeler vakum ortamından laboratuvar atmosferine çıkarılarak 10 günlük zaman dilimi içinde değişimler incelenip tekrar vakum ortamında 160 °C'ye kadar ısıtılıp ısıtım uygulanmıştır. Sıcaklığa bağlı karanlık iletkenlik (σ_D) ölçümleri sonunda oda sıcaklığında ölçülen $\sigma_D(300K)$ değerleri karşılaştırıldığında SC= %3 ve SC=% 3,7 ile büyütülen µc-Si:H ince film malzemeler Tip I türü malzemelerin kararsızlık problemine sahip iken SC= %7 ile büyütülmüş malzeme Tip II türü malzeme çeşidinin sahip olduğu kararsızlık problemi göstermiştir. Karanlık iletkenlik ve kararlı durum foto iletkenlik değişimlerinin kısa zaman diliminde (1-2 ay) tamamen geri dönüşümlü bir etki olduğu, uzun zaman dilimlerinde ise (6 aydan fazla) geri dönüşümsüz etkilerini gözlemlemiştir. Tranzient foto iletkenlik ölçümleri sonucu elde edilen elektronik kusurların dağılımı, iletkenlik bant ucu E_c ile yasak enerji aralığı ortasına kadar enerjilerdeki elektronlarla doldurulmuş elektronik kusur dağılımlarını (DOS) vermektedir. Şekil 6'da da görüleceği gibi araştırmacılar ilk defa bu çalışma ile ısıtım sonrası elde edilen DOS profili ile 10 günlük laboratuvar atmosferinde yaşlanmış durumda elde edilen DOS profilleri arasında değişim olduğunu göstermişlerdir (Smirnov et al., 2004). Yasak enerji aralığının üst kısmında oluşan DOS profilindeki değişimin gerçek elektronik kusur dağılımındaki değişimden ya da Fermi seviyesinin atmosferik yaşlanma ile kaymasından mı olduğu belirsizliğini korumaktadır. Araştırmacılar geri dönüşümlü iletkenlik değişimlerinin film yüzeyinde soğurulan oksijen veya su buharından kaynaklandığı ve geri dönüşümsüz iletkenlik değişimlerinin ise mikro yapıdaki kristal damar duvarlarında silisyum atomu ile oksijenin kalıcı bağ yapması sonucu olabileceğini öne sürmüşlerdir (Smirnov et al., 2004).

Bu çalışmadan hemen sonra aynı yıl içerisinde Smirnov ve arkadaşlarının yayınladığı benzer bir çalışmada SC= %3, SC= %6.3 ve SC= %7 silan gazı oranlarında pürüzsüz cam üzerine VHF-PECVD sistemi ile µc-Si:H ince film malzemeler üzerine aynı yöntemleri kullanarak yaptıkları araştırmada incelenen üç malzemenin de sadece Tip II türü kararsızlık problemi gösterdiğini rapor etmişlerdir (Smirnov, Reynolds, Finger, Main, & Carius, 2004). Bu çalışmada görüldüğü gibi SC= %3 ile büyütülen µc-Si:H ince film malzeme Tip II türü değişim gösterirken bir önceki çalışmalarında SC= %3 ile büyütülmüş başka bir malzemenin Tip I türü bir kararsızlık problemine sahip olduğu yayınlanmıştır (Smirnov et al., 2004). Dolayısı ile µc-Si:H ince film malzemelerde SC oranına bağlı sistematik bir kararsızlık problemi henüz net olarak tanımlanamamıştır.



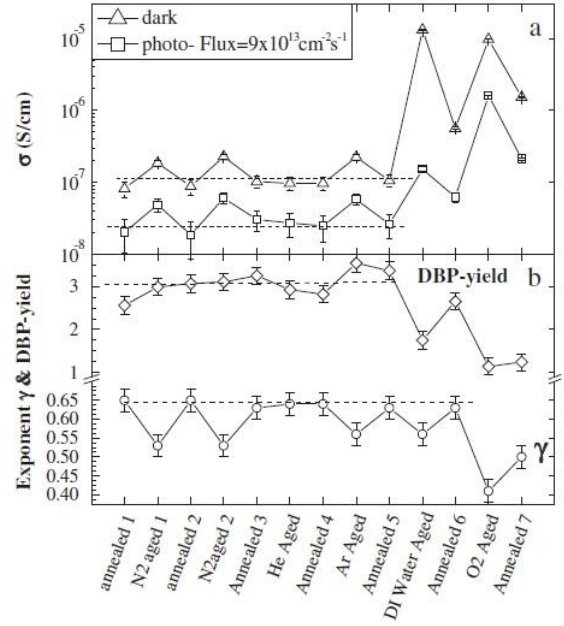
Şekil 6. µc-Si:H malzeme de durum yoğunluğunun enerjiye göre ve farklı yaşlandırma sürelerine göre değişimi (Smirnov et al., 2004)

2005 yılında Reynolds ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada VHF-PECVD ile Corning marka 1773 kodlu pürüzsüz cam taban malzeme üzerine 90 nm ve 260 nm kalınlıklarında SC= %5 silan gazı oranında büyütülen malzemeler incelenmiştir (Reynolds et al., 2005). Üretilen malzemelerin kristal hacim oranları 90 nm lik malzeme için $I_C^{RS}=0,08$ iken 260 nm lik malzeme için $I_C^{RS}=0,48$ olduğu belirtilmiştir. Aynı silan gazı ortamında büyütülmesine rağmen ince film malzemenin kalınlığı arttıkça kristal hacim oranında da arttığı görülmektedir (Reynolds et al., 2005). İncelenen her iki malzemenin (90 nm ve 260 nm kalınlıklarında) σ_D karanlık iletkenlik değerleri laboratuvar atmosferinde Tip II türü bir kararsızlık problemi göstermiştir. Bu değişimlerin birkaç günlük zamandan bir aylık zamanda kadar ısıtım sonucu tamamen geri dönüşümlü olduğu, bir aydan uzun zaman süresinde geri dönüşümsüz etkinin olduğu ortaya konmuştur. Bu çalışmada görüldüğü gibi µc-Si:H ince film malzemelerde geri dönüşümlü (metastabilite) ve geri dönüşümsüz (instabilite) etkisi zamanla da alakalı olduğu rapor edilmiştir.

2006 yılında Brüggemann ve arkadaşları biri HWCVD diğeri PECVD sistemi ile pürüzsüz cam üzerine büyütülmüş µc-Si:H ince film malzemelerde atmosferik yaşlanma etkisini sıcaklığa bağlı karanlık iletkenlik, foto iletkenlik ve ilk defa "Kararlı Durum Foto Yük taşıyıcı Ağı (Steady State Photocarrier Grating (SSPG))" yöntemini kullanarak incelemiştir (Brüggemann & Souffi, 2006). Malzemelerin kristal hacim oranlarının $I_C^{RS}=0,34$ ve $I_C^{RS}> 0,80$ olduğu belirtilmiştir. Laboratuvar atmosferinde yaşlanmış malzemelerin biri Tip I türü karanlık ve foto iletkenlik değişimi gösterirken diğeri Tip II türü değişim göstermiştir. İlk defa SSPG yöntemi kullanılarak atmosferik yaşlanmanın azınlık yük taşıyıcı-

cısı boşlukların taşınım özelliklerine etkisi incelenmiştir. Foto iletkenlik bulgularından elde edilen çoğunluk yük taşıyıcısı elektronların $\mu_n\tau_n$ (çoğunluk yüklerin mobilite yaşam süresi çarpımı) çarpımı atmosferik yaşlanma ile ciddi bir değişim gösterirken SSPG değerlerinden elde edilen azınlık yük taşıyıcısı boşlukların $\mu_p\tau_p$ (azınlık yüklerin mobilite yaşam süresi çarpımı) çarpımının kayda değer bir değişim göstermediğini belirtmişlerdir (Brüggemann and Souffi, 2006). Bu ölçümler literatürde henüz çok kısıtlı olduğundan L_D (difüzyon uzunluğu) ile σ_D (karanlık iletkenlik) ve σ_{ph} (foto iletkenlik) bulguları arasındaki ilişkileri anlamak henüz mümkün değildir. Çalışmalarda çok az sayıda ve sınırlı deneysel yöntemler kullanılarak araştırmalar gerçekleştirilmiş ve hatta deney koşulları arasında standart bir uyum henüz oluşmamıştır.

Güneş ve arkadaşları VHF-PECVD sistemi ile pürüzsüz cam üzerine büyütülmüş 200 nm ile 300 nm arasında kalınlıklara ve $I_C^{RS} = 0$ 'dan $I_C^{RS} = 0,72$ 'ye kadar kristal hacim oranına sahip $\mu\text{-Si:H}$ malzemeleri vakumlu kriostat içinde kontrollü bir şekilde azot, argon, helyum, oksijen gazları altında ve saf su içinde belirli sürelerde yaşlandırarak karanlık iletkenlik ve foto iletkenlik yöntemleri ile ilk defa "iki demetli foto iletkenlik yöntemi" (Dual Beam Photoconductivity (DBP)) kullanmışlardır (Güneş et al., 2012). DBP yöntemi ile elde edilen optik soğurma katsayısı spektrumu düşük enerji bölgesinde (bant altı bölgede) malzeme içinde mevcut elektronik kusurlardan kaynaklı değişimi diğer yöntemlere göre daha hassas belirleyebildiği için atmosferik yaşlanma ile ciddi bir değişim gösteren σ_D ve σ_{ph} mekanizmaları ile elektronik kusur yoğunlukları arasında bir ilişki kurulması hedeflenmiş ve Şekil 7'de gösterilmiştir. Amorf silisyum malzeme kayda değer atmosferik yaşlanma etkisi göstermezken $I_C^{RS} = 0,52$ ve $I_C^{RS} = 0,72$ kristal hacim oranına sahip malzemelerin ikisi de Tip II türü kararsızlık problemi göstermiştir. Soy gazlar ve azot gazı altında bazı malzemeler geri dönüşümlü kararsızlık problemi gösterirken diğer incelenen malzemelerde σ_D ve σ_{ph} değişimleri göstermemiş ve değerlerini korumuşlardır. Oksijen ve saf su içinde yaşlandırma ile aşırı σ_D ve σ_{ph} değerlerinde artışlar oluşmuş, bu değişimlerin kısmi olarak ısı işlemi ile ortadan kaldırıldığı ve kısmi olarak geri dönüşümsüz kalıcı σ_D ve σ_{ph} artışı gözlenmiştir.



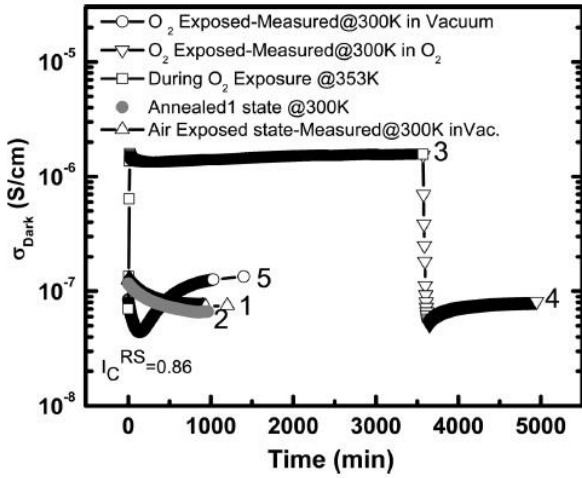
Şekil 7. $\mu\text{-Si:H}$ malzemelerin farklı atmosferik koşullara göre a) karanlık ve fotoiletkenlik değişimi b) DBP kazanç ve Gamma değişimi (Güneş et al, 2012)

Karanlık Fermi seviyesi bant ortasından E_c iletkenlik bant ucuna doğru kayda değer miktarda kaymıştır. Oksijen ve saf su ile oluşan ciddi σ_D ve σ_{ph} artışlarına karşılık DBP yöntemi ile elde edilen $\alpha(h\nu)$ optik soğurma katsayısı spektrumu düşük enerji bölgelerinde (yani elektronik kusur soğurma bölgesinde) kayda değer bir şekilde azaldığı ilk defa ortaya konmuştur. Bu sonuçlar $\mu\text{-Si:H}$ ince film malzemelerde mevcut atmosferik yaşlanma problemi sonucu oluşan Tip I ve Tip II türü kararsızlık probleminde malzemenin yasak enerji aralığında yerleşmiş elektronik kusurların değişimine neden olduğu ortaya konmuştur.

Yukarıda özetlenen çalışmalarda $\mu\text{-Si:H}$ malzemelerin laboratuvar atmosferinde yaşlandırma işlemi tamamen kontrolsüz bir işlemdir. Laboratuvar atmosferinin bileşenleri, ortam sıcaklığı ve ortamın nem oranları dikkate alınmadan malzemeler elektronik bozunuma terk edilmiştir. Dolayısı ile önceki yayımlanmış çalışmaların sonuçları arasında karşılaştırılmayacak uyumsuzluklar mevcuttur. Problemin doğasının karmaşık olduğu düşünülürse farklı malzemelerin farklı yöntemlerle ve farklı coğrafi konumlarda atmosferik etkilerden kaynaklı olarak oluşacak değişimlerin incelenmesinde bile standart ölçüm koşullarının tanımlanmasına ihtiyaç vardır.

2014 yılında bu belirsizlikleri fark eden Yılmaz ve çalışma arkadaşları yayınlamış oldukları makalede farklı kristal hacim oranlarına sahip ($I_{CRS}=0,86 - 0,50 - 0,20$) kalın malzemelerin ($t \sim 1\mu\text{m}$) kontrollü atmosferik koşul-

larda zamana bağlı karanlık, foto iletkenlik değerlerindeki değişimi incelenmiştir (Yılmaz et al., 2014). Şekil 8'de gösterildiği gibi malzemelerin laboratuvar atmosferinden vakum ortamına alınırken karanlık iletkenlik değerlerinde değişim olduğu benzer şekilde oksijen gazının içinde ve oksijen gazı uygulamasından sonra vakuma alınırken karanlık iletkenlik değerlerinde kayda değer değişimler olduğu belirlenmiştir. Şekil 8'deki 1 numaralı sembol laboratuvar atmosferine maruz kalmış durumdan vakum ortamına geçiş sırasındaki karanlık iletkenlik değişimini, 2 numaralı sembol vakum ortamında ilk ısıl işlem sonrası oda sıcaklığındaki karanlık iletkenlik değerlerindeki değişimini göstermektedir. Yine şekil 8'de 3 numaralı sembol 800C'de oksijen gazı atmosferinde karanlık iletkenlik değerlerindeki değişimi, 4 numaralı sembol oksijen atmosferinde oda sıcaklığındaki karanlık iletkenlik değişiminin zamana göre değişimini göstermektedir. Şekil 8'de 5 numaralı sembol oksijen ortamından vakum ortamına geçiş sırasında oda sıcaklığında karanlık iletkenlik değerlerindeki zaman bağlı değişimi göstermektedir.



Şekil 8. µc-Si:H malzemenin farklı atmosferik koşullarda karanlık iletkenlik değerlerindeki zamana bağlı değişimi (Yılmaz 2014)

Şekil 8'de görüldüğü gibi farklı atmosferik koşullarda malzemenin karanlık iletkenlik değerlerinin kararlı hale gelene kadar beklenmeden ölçümlerinin alınmasının yanıltıcı sonuçlar vereceği aşikârdır. Yine aynı çalış-

mada ilk defa oksijen gazının malzemenin mikro çatlaklarından girerek açık bağlarla tutunmasından kaynaklı olarak optik soğurma katsayısı ölçümlerinde düşük enerji bölgesinde azalmalara neden olduğu rapor edilmiştir. Optik soğurma katsayısı spektrumunun düşük enerji bölgesindeki azalmalara bağlı olarak elektronik kusur durumu azalmış ve buna bağlı olarak da karanlık iletkenlik değerlerinde mertebelere varan artışlar olduğu belirlenmiştir. Bu da oksijen gazının üretim sonrasında belirli bir kristal hacim oranının üzerindeki µc-Si:H malzemelerde pasivasyon etkisi oluşturarak metastabiliteyi azalttığı anlamına gelmektedir.

SONUÇLAR

Sonuç olarak heterojen bir yapıya sahip olmasından dolayı kesin tanımlı bir µc-Si:H malzemeden bahsetmek mümkün değildir. µc-Si:H malzemelerin üretim koşulları a-Si:H büyük benzerlik göstermiş olsa da üretim koşullarındaki parametrelerin değiştirilmesi ile malzemenin yapısında bulunan amorf faz nano ve mikro ebatlarında kristal adacıklar barındırmaya başlamakta ve bu durum ise malzemenin sahip olduğu elektriksel, optiksel ve optoelektrik özelliklerini tamamen değiştirmektedir. Bu kolay modifikasyon sayesinde tanımlı kristal hacim oranına sahip malzeme üretimine imkan sağlamakta ve farklı teknolojik uygulamalara adapte olabilmektedir. µc-Si:H malzemelerin sahip olduğu kusurlar malzemenin yapısı ile direkt ilgili olduğundan kesin tanımlarının yapılması da mümkün değildir. Farklı enerji değerlerinde yerleşmiş elektronik kusurlar belirli ölçüm yöntemleri ile algılanabilmektedir. Ancak bu durum ölçüm sistemlerinin algıladığı enerji aralığı ve ölçüm sisteminin tekniği ile direkt ilgilidir. µc-Si:H malzemelerde gözlemlenen metastabilite ya da instabilite direkt olarak malzemenin sahip olduğu yapısal özelliklerden yani elektronik kusur çeşitlerinden kaynaklanmaktadır. Bu var olan elektronik kusur çeşitlerinin enerjiye bağlı tanımlamaları arttıkça ve farklı deneysel uygulamalar ile pasivasyonları mümkün oldukça malzemenin sahip olduğu elektronik kalite de artacak ve daha farklı kullanım alanları da belirlenmeye başlanacaktır. µc-Si:H sahip olduğu bu özelliklerden dolayı gelecekte de farklı teknolojik uygulamalarda potansiyeli yüksek bir malzeme olmayı sürdürecektir.

KAYNAKLAR

- Brüggemann, R., & Souffi, N. (2006). Metastable dark and photoconductive properties of microcrystalline silicon. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352(9-20), 1079–1082. <http://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2005.11.089>
- Finger, F., Carius, R., Dylla, T., Klein, S., Okur, S., & Günes, M. (2003). Stability of microcrystalline silicon for thin film solar cell applications. *IEE Proceedings - Circuits, Devi-*

ces and Systems, 150(4), 300. <http://doi.org/10.1049/ip-cds:20030636>

- Finger, F., Hapke, P., Luysberg, M., Carius, R., Wagner, H., & Scheib, M. (1994). Improvement of grain size and deposition rate of microcrystalline silicon by use of very high frequency glow discharge. *Applied Physics Letters*, 65(20), 2588. <http://doi.org/10.1063/1.112604>
- Finger, F., Müller, J., Malten, C., & Wagner, H. (1998). Electronic states in hydrogenated microcrystalline silicon. *Phi-*

- Iosopical Magazine Part B, 77(3), 805–830. <http://doi.org/10.1080/13642819808214836>
- Günes, M., Cansever, H., Yılmaz, G., Smirnov, V., Finger, F., & Brüggemann, R. (2012). Metastability effects in hydrogenated microcrystalline silicon thin films investigated by the dual beam photoconductivity method. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 358(17), 2074–2077. <http://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2012.01.063>
- Maissel, L. I., and Clang, R., (eds.), *Handbook of Thin Film Technology*, McGraw-Hill, New York (1970)
- Matsuda, A. (1983). Formation kinetics and control of microcrystallite in $\mu\text{-Si:H}$ from glow discharge plasma. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 59-60(PART 2), 767–774. [http://doi.org/10.1016/0022-3093\(83\)90284-3](http://doi.org/10.1016/0022-3093(83)90284-3)
- Matsumura, H. (1991). Formation of Polysilicon Films by Catalytic Chemical Vapor Deposition (cat-CVD) Method. *Japanese Journal of Applied Physics*, 30(Part 2, No. 8B), L1522–L1524. <http://doi.org/10.1143/JJAP.30.L1522>
- Meier, J., Flückiger, R., Keppner, H., & Shah, a. (1994). Complete microcrystalline p-i-n solar cell—Crystalline or amorphous cell behavior? *Applied Physics Letters*, 65(7), 860. <http://doi.org/10.1063/1.112183>
- S: Reynolds, V., Smirnov, V., Finger, F., Main, C., Carius, R. C. (2005). TRANSPORT AND INSTABILITIES IN MICROCRYSTALLINE SILICON FILMS, 7(1), 91–98.
- Shah, A., Meier, J., Wyrsh, N., Kroll, U., Droz, C., & Graf, U. (2003). Material and solar cell research in microcrystalline silicon. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 78, 469–491. [http://doi.org/10.1016/S0927-0248\(02\)00448-8](http://doi.org/10.1016/S0927-0248(02)00448-8)
- Shah, A. *Thin Film Silicon Solar Cells*, Crcpress(2010) ISBN 9781439808108
- Smirnov, V., Reynolds, S., Finger, F., Main, C., & Carius, R. (2004). The Influence of Light-Soaking and Atmospheric Adsorption on Microcrystalline Silicon Films studied by Coplanar Transient Photoconductivity. *MRS Proceedings*, 808, A9.11. <http://doi.org/10.1557/PROC-808-A9.11>
- Smirnov, V., Reynolds, S., Main, C., Finger, F., & Carius, R. (2004). Aging effects in microcrystalline silicon films studied by transient photoconductivity. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 338-340, 421–424. <http://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2004.03.010>
- Staebler, D. L., & Wronski, C. R. (1977). Reversible conductivity changes in discharge-produced amorphous Si. *Applied Physics Letters*, 31(4), 292. <http://doi.org/10.1063/1.89674>
- Usui, S., & Kikuchi, M. (1979). Properties of heavily doped $\text{GD}\square\text{Si}$ with low resistivity. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 34(1), 1–11. [http://doi.org/10.1016/0022-3093\(79\)90002-4](http://doi.org/10.1016/0022-3093(79)90002-4)
- Veprek, S., Iqbal, Z., Kuhne, R. O., Capezuto, P., Sarott, F., & Gimzewski, J. K. (1983). Properties of microcrystalline silicon. IV. Electrical conductivity, electron spin resonance and the effect of gas adsorption. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 16(32), 6241–6262. <http://doi.org/10.1088/0022-3719/16/32/015>
- Vepřek, S., & Mareček, V. (1968). The preparation of thin layers of Ge and Si by chemical hydrogen plasma transport. *Solid-State Electronics*, 11(7), 683–684. [http://doi.org/10.1016/0038-1101\(68\)90071-3](http://doi.org/10.1016/0038-1101(68)90071-3)
- Vetterl, O., Finger, F., Carius, R., Hapke, P., Houben, L., Kluth, O., ... Wagner, H. (2000). Intrinsic microcrystalline silicon: A new material for photovoltaics. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 62(1-2), 97–108. [http://doi.org/10.1016/S0927-0248\(99\)00140-3](http://doi.org/10.1016/S0927-0248(99)00140-3)
- Yılmaz, G., Cansever, H., Sagban, H. M., Günes, M., Smirnov, V., Finger, F., & Brüggemann, R. (2014). Reversible and irreversible effects after oxygen exposure in thick ($>1\ \mu\text{m}$) silicon films deposited by VHF-PECVD on glass substrates investigated by dual beam photoconductivity 1. *Canadian Journal of Physics*, 92(7/8), 778–782. <http://doi.org/10.1139/cjp-2013-0638>
-