

Farklı Üretim Parametrelerinin Katı Faz Kristalizasyon (SPC) Tekniği Kullanılarak Üretilen Polikristal Silisyum İnce Filmlerin Kalitesi Üzerine Etkileri

Araştırma Makalesi / Research Article

Özge TÜZÜN ÖZMEN^{1,2,*}, Salar Habibpur SEDANİ^{3,4}, Mehmet KARAMAN^{3,4}, Kadir GÖKŞEN¹, Raşit TURAN^{4,5}

¹Fizik Bölümü, Düzce Üniversitesi, 81620 Düzce, Türkiye

²DÜTEM, Düzce Üniversitesi, 81620 Düzce, Türkiye

³Mikro ve Nanoteknoloji Bölümü, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, 06800 Ankara, Türkiye

⁴GÜNAM, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, 06800 Ankara, Türkiye

⁵Fizik Bölümü, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, 06800 Ankara, Türkiye

(Geliş/Received : 20.02.2018 ; Kabul/Accepted : 15.08.2018)

ÖZ

Yüksek elektronik kaliteleri ve optimize edilmiş eklem yapıları nedeniyle SiN_x kaplı cam alttaş üzerindeki polikristal silisyum (poly-Si) ince filmler, hacimsel silisyum bazlı güneş hücrelerine karşı umut vaat edici alternatif yaklaşımlardır. Bu çalışmada, poly-Si filmler katı faz kristalizasyonu (SPC) tekniği ile üretilmişlerdir. Filmler, klasik tüp fırında 600°C 'de 8-26 saat aralığında kristalleştirilmiştir. SiN_x kaplı cam alttaş üzerindeki poly-Si ince filmlerin yapısal ve optiksel özellikleri araştırılmıştır. Poly-Si ince filmlerin yönelimi ve kristalit büyüklüğü X-ışını kırınımı (XRD) kullanılarak incelenirken filmlerin kristallenme derecesi mikro Raman spektroskopisi ile çalışılmıştır. Kristalizasyon süresinin filmin kalitesi üzerine önemli etkileri olduğu bulunmuştur. Deneyler sonucunda, tavlama süresi 8 saatten 26 saate arttırıldığında kristallenme derecesinin %10'dan %95'e arttığını göstermiştir. 600°C 'de kristallenen SPC poly-Si filmlerin tercihli yönelimi tüm tavlama zamanları için $\langle 111 \rangle$ 'dir. Diğer yandan, artan tavlama süresi kristalit boyutunu 29,6nm'den 36,3nm'e büyütülmüştür. Bu analizlere ek olarak, bu çalışmada, e-demeti sistemi ile büyütülen a-Si'un üretim esnasında kullanılan potanın SPC poly-Si filmin kristal kalitesi üzerine etkileri de araştırılmıştır. Sonuçlar göstermiştir ki e-demeti sisteminde kullanılan potanın malzemesinin grafit yerine molibden (Mo) olması gerektiği ve SPC tekniğini ile oluşturulan poly-Si filmlerin kalitesi üzerine önemli etkisi olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: İnce film, polikristal silisyum, katı faz kristalizasyon, üretim parametreleri.

The Effects of Different Fabrication Parameters on the Quality of Polycrystalline Silicon Thin Films Formed by Solid Phase Crystallization (SPC) Technique

ABSTRACT

Polycrystalline silicon (poly-Si) thin films on SiN_x -coated glass substrates are the promising alternative approach to bulk silicon based solar cells thanks to those of the high electronic qualities and optimized junction structures. In this work, the poly-Si films have been fabricated by Solid Phase Crystallization (SPC) technique. The films were crystallized in a classical tube furnace at 600°C for 8–26 hours. The structural and optical properties of poly-Si thin films on SiN_x -coated glass substrates were investigated. The degree of crystallinity of films were studied by micro-Raman Spectroscopy while the orientation and the crystallite size of poly-Si thin films were studied using X-Ray Diffraction (XRD). It is found that crystallization duration has a great effect on the quality of the film. The results of experiments show that the degree of crystallinity increases from 10% to 95% by increasing the annealing duration from 8 hours to 26 hours. The preferential orientation of SPC poly-Si films crystallized at 600°C is $\langle 111 \rangle$ for all annealing times. On the other hand, enhanced annealing duration scales grain size up from 29.6nm to 36.3nm. In addition to these analyses, in this work, the effects of crucible on the crystal quality of SPC poly-Si films are also investigated. The results show that the material of crucible used in e-beam system should be molybdenum (Mo) instead of graphite and has the significant effects on the quality of poly-Si films formed by SPC technique.

Keywords: Thin film, polycrystalline silicon, solid phase crystallization, fabrication parameters.

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Güneş hücreleri geleneksel güç kaynaklarına en etkili alternatif enerji kaynağıdır. Çoğu güneş hücresinin yapısı

c-Si, a-Si, CdTe, CIS, CIGS, II–VI veya III–V bileşenleri gibi oldukça geniş aralıktaki yarıiletken malzemelerdir [1]. Tek kristalli silisyum (c-Si) hücreleri yüksek verimliliğe sahiptirler. Fakat, c-Si pul (wafer) üretiminin oldukça yüksek üretim maliyeti vardır. Yüksek saflıktaki

*Sorumlu Yazar (Corresponding Author)
e-posta : ozgetuzun@duzce.edu.tr

c-Si tüketimini azaltmak yoluyla, maliyet önemli derecede azaltılabilir. Kristal silisyum güneş hücrelerinde kullanılan pul kalınlıkları genellikle 200-220µm civarındadır. Si pulların ana fonksiyonlarından birisi mekanik destek sağlamalarıdır. Bu pullar külçelerden kesilmektedir. Kesme işlemi sırasında önemli miktarda Si malzemesi kaybolur. Bu da maliyet üzerinde önemli bir baskı oluşturur. Optik soğurma, Si pulun üstteki 30µm'lik kısmında gerçekleşir [1]. Bu nedenle, yüksek verimi riske atmadan silisyum kalınlığını azaltma imkânı mevcuttur. Hücrelerdeki kristal silisyum miktarını azaltmak için birkaç yaklaşım dikkate alınmıştır: (i) daha ince pul kesme ve bunları kırmadan hücre üretme işleminde kullanılması, ya da (ii) kristal yapıya sahip ince film güneş hücreleri üretilmesi yaklaşımlarıdır. Malzeme tüketimini azaltmak için kesme işleminin optimize edilmesi, kesme işlemi sırasında oluşan ve pul kalınlığı azalışına paralellik göstermeyen kayıplar tarafından sınırlandırılmıştır. Hem düşük maliyetli olması hem yüksek verimli ve kaliteli olması hem de geniş uygulama alanlarında uygulanabilir olması silisyum ince film güneş hücrelerinin tek kristalli güneş hücrelerine umut verici bir alternatif olmasını sağlamıştır. Bununla birlikte, silisyum ince film malzemeler içerisinde 0,1 ve 100µm tanecik büyüklüğüne sahip polikristal silisyum (poly-Si) ince filmler en avantajlı yapılardır [2,3]. Poly-Si ince filmler, amorf silisyum (a-Si) ince filmlere göre 10 ile 100 kat arası daha fazla taşıyıcı mobilitesine sahiptirler [4]. Yabancı alttaş üzerine üretilen poly-Si filmler düşük malzeme maliyeti, yüksek verimlilik ve kristal silisyumun kararlılığı avantajlarını birleştirir [5,6,7]. Bununla birlikte, poly-Si filmlerin, elektriksel engel olan ve yük taşıyıcıları için rekombinasyon merkezleri olan tanecik sınırları (grain boundary) vardır. Bu nedenle, dönüşüm verimliliği tanecik büyüklüğünü artırarak makul değerlere ulaşılabilir [8]. Bundan başka, tanecik sınır rekombinasyonlarının etkisini düşürmek için tanecik büyüklükleri film kalınlığından daha büyük olmalıdır [9]. Optimum poly-Si ince film malzemelerin kalınlığı 1-4µm arasında olduğuna göre iyi bir poly-Si filmin ortalama tanecik büyüklüğü $\geq 2\mu\text{m}$ olmalıdır [10,11].

Poly-Si ince film malzemelerin üretimi için farklı kristalizasyon teknikleri kullanılabilir [5,7]: Bölgesel eritme kristalizasyonu (zone melting crystallization - ZMC), lazer indüklemeli kristalizasyon (laser induced crystallization - LIC), katı faz kristalizasyonu (solid phase crystallization - SPC) ve metal indüklemeli kristalizasyon (metal induced crystallization - MIC) bunların başlıcalarıdır.

SPC tekniği bugüne kadar en yaygın kullanılan poly-Si film üretme yöntemidir [5,12]. Burada, a-Si film PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition), püskürtme veya buharlaştırma sistemleri kullanılarak yabancı alttaş üzerine doğrudan kaplanır ve elde edilen film ısısal tavlama işlemi ile poly-Si film'e dönüştürülür. Amorf halindeki yapı, sıcaklık sayesinde elde edilen yeterli enerji ile faz değiştirmeye başlar ve daha kararlı

olan kristal yapısına doğru geçer. Yani, kararsız haldeki bağlar kırılıp daha kararlı halde atomların yeniden düzenlenmesi sonucunda kristal yapı oluşturulur. Sabit sıcaklıkta tavlanan amorf faz belirli bir süre sonra içerisinde rastgele çekirdeklenmeler oluşturur. Bu ilk çekirdeklenmenin başlamasına kadar geçen süreye kuluçka süresi denir. Sıcaklık ne kadar düşükse bu süreç o kadar uzun olur. Zaman ilerledikçe çekirdek çevresindeki başka atomların çekirdeğe doğru difüzyonuyla çekirdek boyutları büyümeye başlar. Sonuç olarak kristal halindeki çekirdekler birbirlerine dokununcaya kadar büyümeye devam ederler ve tanecikleri oluştururlar. Sıcaklık ne kadar yüksek ise başlayacak çekirdeklenme sayısı o kadar fazla olur ve bunun sonucunda ortalama tanecik boyutu azalır [13]. A-Si'un kristallenme işlemi 550-700°C aralığında yapılmakta olup kristallenme süresi sıcaklığa bağlı olarak 24 ile 48 saat arasında değişmektedir [5,14]. Genel olarak kullanılan standart sıcaklık ise 600°C'dir [5]. Sıcaklık yükseldikçe kristallenme süresi azalır. Bunun yanında yüksek sıcaklık rastgele oluşan çekirdek sayılarını arttıracak için tanecik boyutları küçülür ve ortalama tanecik boyutu 1-3µm civarında olur. Sonuç olarak her biri kendi içerisinde kristal olan farklı taneciklerin oluşturduğu poly-Si film elde edilmiş olur. Küçük tanecikli oluşu, tanecik sınır yoğunluğunu arttıracak yani filmdeki kusurları ve rekombinasyon sayısını arttıracak yani üretilen filmin kalitesini düşürecekler. Ancak bu durum iyi optimize edilmiş bir hidrojenasyon işlemi ile çözülebilir. 2000'li yıllarda SPC üzerine oldukça çok sayıda araştırma yapılmış ve üretilmiş güneş hücrelerinde %8-9 civarlarında verim elde edilmiştir [15]. Son yıllarda SPC tekniği kullanılarak cam alttaş üzerine üretilen poly-Si ince film güneş hücresinin verimliliği %10,4 değerine ulaşmıştır [16].

Bu çalışmada, ilk olarak SPC tekniği ile poly-Si ince filmin üretiminde standart kristalizasyon sıcaklığı olan 600°C'de 8-26 saat aralığındaki farklı kristalizasyon tavlama sürelerinde üretilen malzemelerin yapısal analizi yapılmıştır. Yapılan analizler sonucunda, SPC yönteminde a-Si'un 600°C'deki optimum kristalizasyon tavlama süresi belirlenmiştir. İkinci olarak, a-Si'un SPC tekniği ile kristalizasyonunda a-Si'un üretimi esnasında kullanılan potanın malzemesinin (grafit veya molibden (Mo)) a-Si'un kristallenmesi üzerine etkileri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda a-Si'un üretim koşulları optimize edilerek en iyi kalitede a-Si'un üretimi amaçlanmaktadır.

2. MATERYAL VE METOD (MATERIAL and METHOD)

Bu çalışmada, ısıya borosilikat camdan daha dayanıklı ve 850°C'ye kadar dayanabilen yeni tip camlar yani 1,1mm kalınlığında SCHOTT AF32 ECO camlar alttaş olarak kullanılmıştır. Cam alttaş üzerine SPC tekniği kullanılarak poly-Si ince film üretiminde cam ile silisyum film arasına Vaksis Ltd. marka PECVD sisteminde silan (SiH₄) ve amonyak (NH₃) gazları kullanılarak SiN_x ara (bariyer)

tabaka kaplanmıştır. SiN_x kaplı camın üzerine elektron demeti (e-beam) buharlaştırma yöntemi kullanılarak büyüme hızı $10\text{\AA}/\text{s}$ olarak yaklaşık $1\mu\text{m}$ kalınlığa sahip a-Si üretilmiştir. İlk olarak, SiN_x üzerine e-demeti yöntemiyle a-Si filmler kaplanarak üretilmiş örnekler tüp fırında (PROTHERM Ltd.) 600°C 'de 8 saatten 26 saate kadar değişik sürelerde ısısal işleme tavlama yapılmıştır. Diğer yandan, bu çalışma kapsamında, a-Si'un büyütülmesi esnasında Mo pota ve grafit pota kullanılması durumunda SPC filmin kristallenmesi üzerine etkileri araştırılmıştır.

Üretilen örneklerin amorf, kristal ve geçiş fazları Horiba 800 JobinYvon marka Raman spektroskopisi ve Rigaku MiniFlex marka X-ışını kırınımı (XRD) deneyleriyle ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir. Ölçümlerden, kristallenme miktarı, gerilim miktarı, kristalit yönelimi ve kristalit boyutu analizleri yapılmıştır.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA (RESULTS and DISCUSSION)

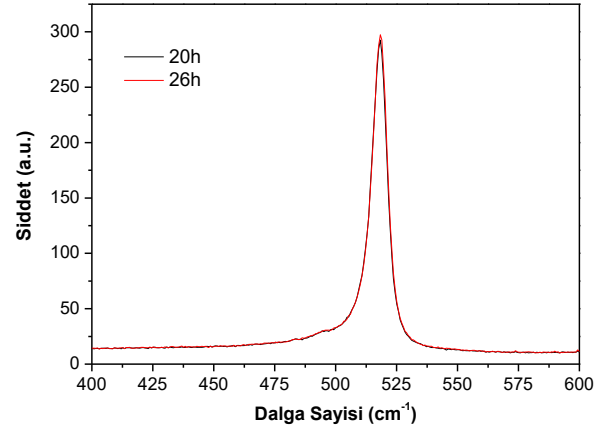
3.1.600°C Tavlama Sıcaklığında Farklı Tavlama Süreleri Kullanılarak SPC Poly-Si Filmin Üretimi (Fabrication of SPC poly-Si films by using various annealing durations at annealing temperature of 600°C)

Çalışmanın bu kısmında, elektron demeti (e-beam) buharlaştırma yöntemi ile SiN_x kaplı camlar üzerinde üretilen a-Si ince filmlerin herhangi bir (metal, lazer, gibi) indükleyici etki olmadan kristallenmesi yöntemi olan Katı Faz Kristalizasyonu (SPC) çalışması incelenmiştir. Daha çok standart kristalizasyon sıcaklığı olan 600°C 'deki değişik sürelerde ortaya çıkan yapı ile ilgilenilmiştir. Çünkü sıcaklığı 600°C 'nin üzerine çıkarırsak ısı tavlama sırasında çekirdeklenme oranı artacak böylece üretilen poly-Si filmlerin tanecik boyutu küçülecektir. 600°C 'nin altındaki sıcaklıklara inerse kristallenme için gereken ısı tavlamanın süresi çok uzun olacaktır ($48\text{ saat} \leq t$). Genel olarak 600°C sıcaklıkta a-Si kristalizasyonu 24-36 saat aralığında yapılmaktadır [17].

Malzeme amorf fazdan kristal hale geçerken tanecikli kristal yapısı oluşmaktadır, dolayısı ile bu tanecikler ne kadar büyük olursa o kadar az tanecik sınırları olacak, taşıyıcı rekombinasyonları azalacak (çünkü tanecik sınırları rekombinasyon merkezleridir) ve malzeme içerisinde elektron hol gibi taşıyıcıların hareketi, mobilitesi daha kolay olacaktır. Taşıyıcı mobilitesinin fazla olması güneş hücrelerinin verimliliğini arttıracak önemli bir faktördür. Değişik sıcaklıklarda üretilen polikristal silisyum filmlerde tanecik boyutları da değişik olmaktadır. Özellikle 600°C üzerindeki sıcaklıklarda kristalizasyon süresi ciddi derecede azalırken tanecik boyutları da önemli ölçüde küçülmektedir [18]. Çünkü yüksek kristalizasyon sıcaklıklarında, çekirdeklenme oranı artacağı için kısa sürede çok fazla çekirdeklenme olacak, bunun sonucunda da tanecik boyutu azalacaktır. Bu ise güneş hücreleri açısından istenmeyen bir durumdur. Bunun için bu çalışmada SPC kristalizasyonu

için 600°C sıcaklık kullanılacak olup ilk olarak tavlama süresi optimize edilmiştir.

Bu nedenle, SiN_x kaplanmış cam alttaşın üzerine yaklaşık $1\mu\text{m}$ kalınlığında a-Si büyütülmüştür. SiN_x kaplı camların üzerine büyütülen a-Si'un kristallenmesi için örnekler tüp fırında, azot gazı akışında, 600°C 'de 20 ve 26 saat ısısal işleme maruz bırakıldı. Tavlama sonunda elde edilen silisyum filmler için Raman analizi sonuçları Şekil 1'de verilmiştir.



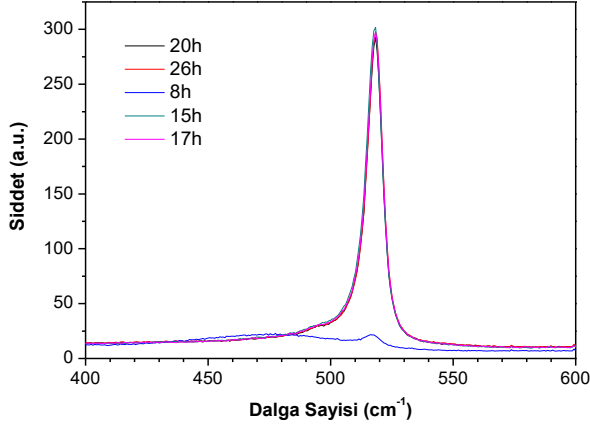
Şekil 1. 600°C 'de 20 ve 26 saat tavlama SPC örnekleri için Raman ölçümü sonuçları. (Results of Raman measurements for SPC samples annealed for 20 and 26h at 600°C)

Şekil 1'de açıkça görüldüğü üzere 600°C 'deki 20 ve 26 saatlik ısı tavlama sonucunda oluşan filmlerin Raman grafikleri hem Raman şiddeti hem de Raman pik pozisyonu açısından tamamen aynı sonuçları vermiştir. Bu sonuçlar gösteriyor ki 600°C 'deki kristallenme tavlama süresi kısaltılsa da örnekler oldukça iyi kristallenmişlerdir. Çünkü Raman piki dar ve simetrik şekillidir. Aynı zamanda pik pozisyonu sc-Si'ninkine oldukça yakındır.

Şekil 1'deki Raman analizi sonucu göz önüne alındığında 600°C 'de 20 saatte oldukça yüksek kristallenme elde edilmiştir. Burada amaç poly-Si filmin kalitesini düşürmeden kristalizasyon süresini kısaltmaktır. 600°C 'de 20 saatlik tavlama sonucunda elde edilen yüksek kristallenme dolayısıyla sürenin biraz daha kısaltılması durumunda yine yüksek kristallenme elde edilip edilmeyeceğinin araştırılması amacıyla 600°C 'deki tavlama süresi 17, 15 ve 8 saat olarak a-Si'un kristallenmesi deneyleri yapılmıştır. Burada 8 saat gibi oldukça kısa tavlamanın denenmesinin amacı Raman ölçümlerine göre hangi sürelerde kristalizasyonun başladığını anlayabilmektir. 600°C 'de bu tavlama süreleri kullanılarak üretilen SPC filmlerin Raman analizleri Şekil 2'de verilmektedir.

Şekil 2'de verilen Raman analiz sonuçlarında görüldüğü üzere 600°C 'de 8 saat tavlama maruz kalan filmin Raman analizi sonucu dışında diğer tüm filmlerin Raman analizi sonuçları gerek pik pozisyonu gerekse pik genişliği dikkate alındığında tamamen aynı çıkmıştır. Sadece 8 saat tavlama süresinin Raman analizi sonucunda 480cm^{-1} 'de geniş bir pik pozisyonu verdiği ve bununla

birlikte 520cm^{-1} civarında oldukça küçük de olsa bir pik verdiği gözlenmiştir. Bu sonuç onun az da olsa kristallenmeye başladığını göstermektedir. Bu örnekler için elde edilen Raman ölçümü sonuçları detaylı olarak tavlanan örnek haricinde diğer tüm Raman ölçümleri hem pik pozisyonu hem pik yüksekliği hem de pik genişliği bakımından aynı sonuçları vermiştir. Dolayısı ile Raman analizi sonuçlarına göre 8 saat tavlama dışındaki tüm örneklerin FWHM değerleri ve gerilim değerleri aynı olacaktır. Buna göre, 15-26 saat arası tavllanmış örneklerin Raman pikleri dikkate alındığında bu örnekler için FWHM değeri 7.530 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 2. 600°C 'de 8, 15, 17, 20 ve 26 saat tavlanan SPC örnekleri için Raman analizi sonuçları. (Results of Raman measurements for SPC samples annealed for 8, 15, 17, 20 and 26h at 600°C)

SPC poly-Si filmler için elde edilen bu FWHM değeri c-Si ile karşılaştırdığımızda, SPC poly-Si filmlerin çok daha yüksek FWHM değerlerine sahip oldukları gözlenmektedir. Bu durum, SPC poly-Si filmlerin tamamen kristallenmediğini göstermektedir. Yani bir miktar a-Si'nin SPC poly-Si filmlerde bulunduğunu işaret etmektedir. Ancak FWHM değeri kendi başına bu analizi detaylandıramaz. Daha ayrıntılı bir kristalizasyon analizi için Peak Fit programı kullanılarak kristallenme oranı hesaplanabilir. Bunun için Raman piki üç bölgeye ayrılıyor: amorf piki (480cm^{-1} civarında), geçiş piki (510cm^{-1} civarında) ve kristal piki (520cm^{-1} civarında). Bu piklerin şiddetleri kullanılarak XRC kristallenme oranı şu şekilde hesaplanabilir [19]:

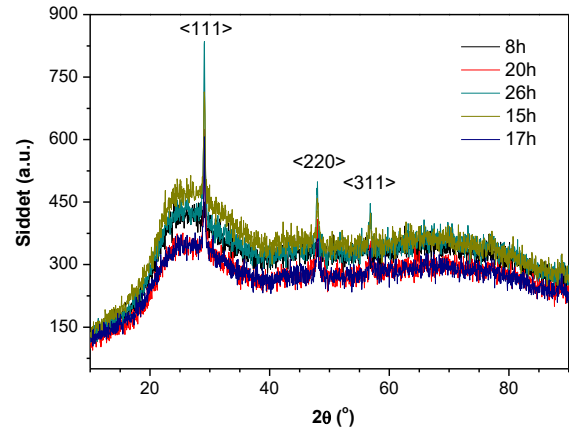
$$X_{RC} = \frac{I_2 + I_3}{I_1 + I_2 + I_3} \times \%100 \quad (1)$$

Burada I_1 , I_2 ve I_3 değerleri sırasıyla amorf, geçiş ve kristal piklerinin Raman piki şiddetlerini ifade etmektedir.

Eş. (1) kullanılarak yapılan hesaba göre 600°C 'de 15-26 saat arası tavlanaarak kristalizasyonu sağlanan SPC poly-Si filmlerin %95 oranında kristallendiği bulunmuştur. Diğer yandan 8 saat tavlanan filmin sadece %10 oranında kristallendiği, halen daha çok büyük bir kısmının (%90) a-Si olduğu hesaplanmıştır. Bu çalışmada, SPC tekniği kullanılarak poly-Si film üretiminde literatürdeki çalışmaya [20] göre daha düşük bir sıcaklık olan 600°C 'de 15-26 saat arası tavlanan örnekler için %95

kristallenme miktarı elde edilmiştir. Bu sonuç, SPC ile üretilen poly-Si filmler için oldukça yüksek bir kristallenme miktarıdır.

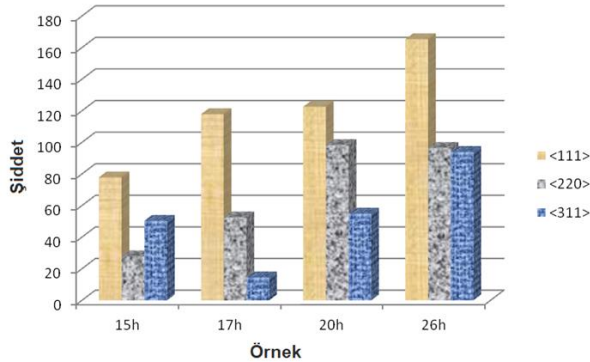
Polikristal silisyum malzemeler için kristallenme miktarının yanında diğer bir önemli parametre de kristal yönelimleridir. Polisilisyum farklı büyüklüklerde tanecikler içerir ve her bir tanecik farklı yönelime sahiptir. Bu nedenle poly-Si yapıda tek bir yönelim değil, pek çok yönelimden bahsedilir. Ancak kristalin yapısına göre tercih edilen yönelim miktarı ve herbir yönelimin birbirine göre oranı değişmektedir. SPC tekniği ile 600°C 'de 8-26 saat ısı tavlama sonucunda üretilen filmlerin kristal yönelimleri ile ilgili çalışmalar X-Işını Kırınımı (XRD) ölçümleri ile yapılmıştır. SiN_x kaplı cam alttaşın üzerine büyütülen a-Si film 600°C 'deki farklı sıcaklıklarda tavlanamıştır ve elde edilen poly-Si filmlerin XRD ölçümleri Şekil 3'de verilmiştir.



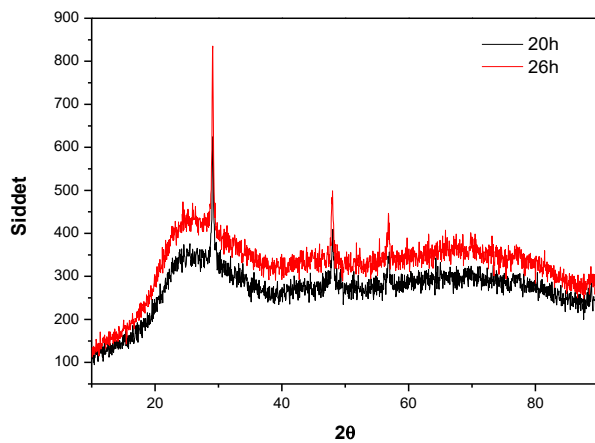
Şekil 3. 600°C 'de 8-26 saat arasındaki sürelerde tavlanan filmlerin zamanın fonksiyonu olarak XRD analizi sonuçları. (The results of XRD analysis as a function of annealing time for films annealed at 600°C for 8-26h)

Şekil 3'de görüldüğü üzere tüm filmler (8 saat tavlama hariç) belirli 2θ değerlerinde keskin pikler vermiştir. Bu durum bu şartlar altında büyütülen tüm filmlerin polikristal yapıda olduğunu göstermektedir. 2θ piklerinin hangi yönelimlere ait olduğu şekil üzerinde gösterilmiştir. 8 saat tavlama sonucunda herhangi bir XRD piki görülmemiştir. Bu durum 8 saat tavlama ile a-Si'nin kristallenmesinin ihmal edilecek kadar az olduğunu Raman analizinin yanında XRD analizi ile de doğrulamaktadır. Şekil 3'de ifade edildiği gibi 600°C 'deki tavlama süresine bağlı olmaksızın tüm SPC örnekler için çoğunluk kristal yönelimi $\langle 111 \rangle$ 'dir. Bu durum SPC tekniği ile üretilen numuneler için tercih edilen kristal yönelimidir. Yani elde ettiğimiz bu sonuçlar literatür ile uyumludur [2,21]. $\langle 111 \rangle$ çoğunluk yönelimine ek olarak tavlama süresinden bağımsız olarak tüm filmler için $\langle 220 \rangle$ ve $\langle 311 \rangle$ yönelimleri de filmlerde bulunmaktadır. Bununla birlikte, 15-26 saat arası tavlanan tüm örneklerin pik alan dağılımı grafik olarak Şekil 4'de gösterilmiştir. Şekilden görüleceği gibi tüm tavlama süreleri için çoğunluk kristalit yönelimi $\langle 111 \rangle$ olarak bulunmuştur.

XRD ölçümlerine daha detaylı bakılırsa Raman analizi sonuçları aynı olan numuneler farklı XRD profillerine sahip olabilirler. Bunun üzerinde daha ayrıntılı çalışmak için 600°C'de 20 ve 26 saat tavlanan örneklerin XRD analizleri çalışılmıştır. Şekil 5'de bu örneklerin XRD analiz sonuçları gösterilmiştir.



Şekil 4. SPC örneklerinin kristal yönelim dağılımları. (Crystal orientation distributions of SPC samples)



Şekil 5. 600°C'de 20 ve 26 saat tavlanan filmlerin XRD analizi sonuçları. (The results of XRD analysis for films annealed at 600°C for 20 and 26h)

Şekil 2 dikkate alındığında 600°C'de 20 ve 26 saat tavlanan SPC örneklerinin Raman ölçümleri tamamen aynı sonucu vermekteyken bu iki örneğin XRD ölçümleri incelendiğinde 26 saatlik örneğin XRD sinyallerinin şiddetlerinin 20 saatlik örneğe kıyasla daha fazla olduğu gözükmemektedir. Bu sonuç, 26 saat tavlanan filmin kristallenmesinin 20 saat tavlanan filmin kristallenmesinden daha fazla olduğunu göstermektedir.

Bu sonuç dikkate alındığında, örneklerin XRD pikleri arasındaki şiddet ve genişlik farklılığı örneklerde farklı özelliklere neden olacaktır. Bu nedenle, Şekil 3'de XRD pikleri verilen 15-26 saat arasında tavlanan (8 saat tavlama XRD piki gözlenmiyor) örneklerin yapılarının daha iyi anlaşılabilmesi için XRD pikleri daha ayrıntılı analiz edilmiştir. 15-26 saat arası tavlanan SPC örneklerin Raman ölçümleri sonucunda aynı şiddette sinyaller elde edilmesine rağmen aynı örneklerin Şekil 3'de görüldüğü üzere XRD sinyallerinin şiddetinde ve

FWHM genişliğinde farklılıklar vardır. Bu durum, SPC örneklerin farklı kristalit büyüklüğüne sahip olmalarını ifade etmektedir. XRD analizi sonuçları ve Scherrer eşitliği kullanılarak poly-Si filmler için kristalit boyutlarını belirlemek mümkündür [22];

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

Burada, D kristalit büyüklüğü, λ dalga boyunu (1.54059Å), β piklerin FWHM değerini, θ ise kırınım açısını temsil etmektedir. Eş. (2) kullanılarak her bir XRD pikinin FWHM değerlerinden kristalit büyüklükleri hesaplanmış olup SPC poly-Si filmlerin tavlama sürelerine bağlı olarak hesaplanan bu değerler Tablo 1'de verilmiştir. En güçlü XRD sinyali <111> yöneliminden geldiği için kristalit büyüklükleri bu pike göre hesaplanmıştır.

Çizelge 1. 600°C'de farklı tavlama süreleri kullanılarak üretilen SPC poly-Si örneklerin kristalit büyüklükleri. (Crystallite sizes of SPC poly-Si samples annealed at 600°C for various annealing durations)

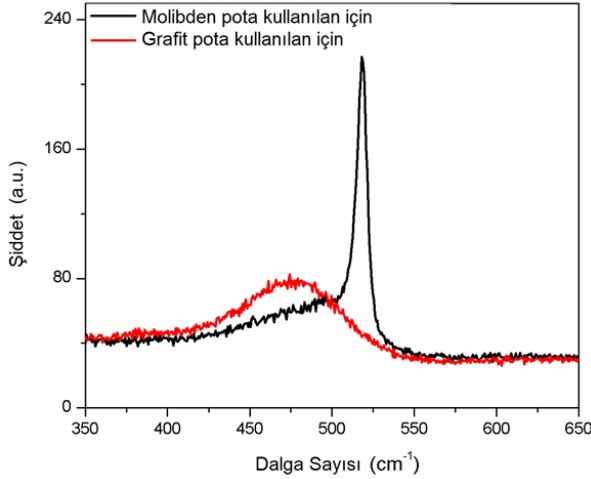
Tavlama süresi (saat)	Kristalit büyüklüğü (nm)
15	29,6
17	33,1
20	33,8
26	36,3

Çizelge 1'de verildiği gibi SPC tekniği kullanılarak üretilen poly-Si filmler 29,6-36,3nm arası kristalit büyüklüğüne sahiptirler. Burada 26 saat tavlamanın sonucunda elde edilen poly-Si filmin kristalit büyüklüğü 36,3nm büyüklüğüne çıkmıştır. Bunun sebebi artan tavlama süresi ile silisyum film içerisinde silisyum atomlarının yeniden düzenlenmesi (reorder) ve buna bağlı olarak kristalit büyüklüğünde artış sağlanması olabilir. Ayrıca, Tablo 1'den elde edilecek diğer bir önemli sonuç ise SPC tekniği kullanılarak 600°C'de elde edilen poly-Si ince film malzemelerin kristalit büyüklükleri, diğer bir ifade ile film kalitesi artan tavlama süresi ile artmaktadır. Kristalit büyüklüğünün artması, kristalitleri ayıran sınırların rekombinasyon merkezleri olması dolayısıyla rekombinasyon miktarını azaltacaktır. Böylece üretilen poly-Si film güneş hücrelerinden elde edilecek akım miktarı artacaktır.

3.2. E-demeti Sisteminde Kullanılan Potanın a-Si'un Kristalizasyonu Üzerine Etkisi (The effect of crucible used in e-beam system on the crystallization of a-Si)

A-Si'un SPC tekniği ile kristalizasyonunda katkılı a-Si'un üretim koşullarının a-Si'un kristallenmesi üzerine etkileri bu kısımda incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda katkılı a-Si'un üretim koşulları optimize edilerek en iyi kalitede a-Si'un üretimi amaçlanmaktadır. Çalışmanın bu kısmında, e-demeti sisteminde a-Si büyütmeye kullanılan potanın a-Si'un kristalizasyonu üzerine etkisi incelenmiştir. Bu amaçla Mo ve grafit pota kullanılmış ve farklı potaların kristal silisyum film üzerine etkileri araştırılmıştır. Mo ve grafit pota kullanılarak

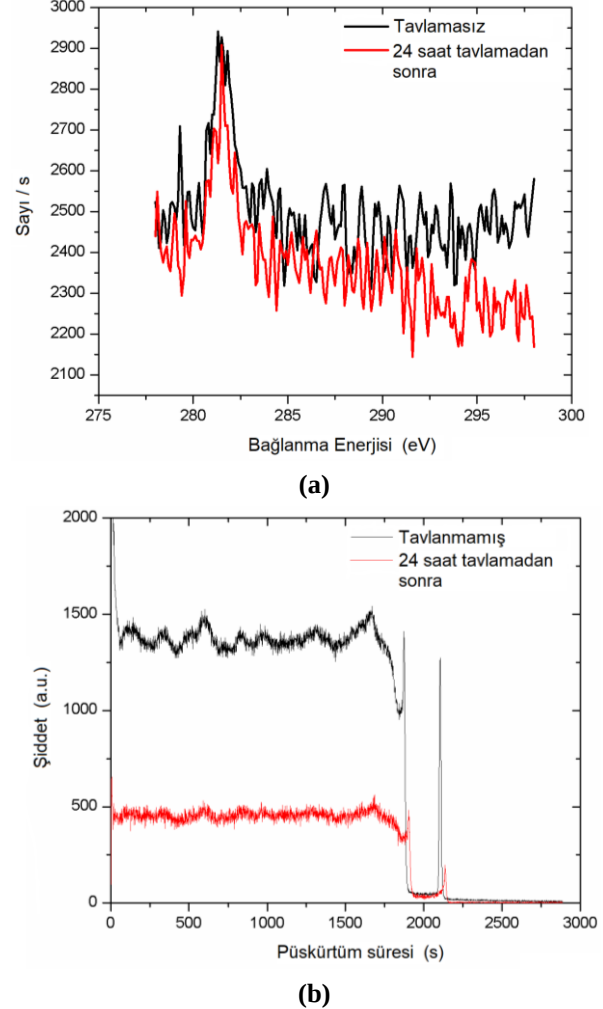
üretile a-Si filmler kristallenme amacıyla 600°C'de 26 saat boyunca tüp fırında tavlammıştır. Şekil 5 ve Tablo 1'deki sonuçlar ele alındığında a-Si filmin kristallenmesinin en yüksek olduğu ve en iyi film kalitesini veren 600°C'de 26 saat ısıt tavlama olduğu için e-demeti sisteminde kullanılan potanın a-Si'un kristalizasyonu üzerine etkisi 600°C'de 26 saat tavlama örnekler için incelenmiştir. Tavlama işlemi sonucundaki üretilen filmlerin e-demeti sisteminde kullanılan potanın malzemesine bağlı olarak elde Raman ölçümü sonuçları Şekil 6'da verilmektedir.



Şekil 6. Karbon (grafit) ve molibden (Mo) potanın kullanılması ile elde edilen filmlerin 600°C'de 26 saat ısıt tavlama sonrası Raman ölçümü sonuçları. (The Raman measurement results after annealing at 600°C for 24h for films formed by using carbon (graphite) and molibdenium (Mo) crucible)

Şekil 6'da verilen Raman analizi sonuçları dikkate alındığında e-demeti sistemi ile a-Si üretimi esnasında kullanılan potanın, SPC tekniği ile a-Si'un kristallenmesi üzerine büyük etkileri olduğu gözlenmiştir. Şekilden görüldüğü gibi molibden potanın kullanılması durumunda silisyum ince filmin, c-Si'un Raman pikine çok yakın vererek hemen tamamen kristallendiği gözlenmiştir. Diğer yandan, grafit pota kullanılarak üretilen ince filmin pota dışındaki tüm SPC kristalizasyon parametreleri aynı olmasına rağmen herhangi bir kristalizasyon olmadığı (480cm⁻¹'de geniş bir Raman piki olmasından anlaşılmıştır) gözlenmiştir. Bu durumun, ısıt tavlama esnasında grafitten, pota içerisinde buharlaştırılacak silisyuma karbon kirliliği bulaşması dolayısıyla kaplanan a-Si'un saf silisyum olmaması kaynaklı olabileceği düşünülmüştür. Bu varsayımı daha ayrıntılı olarak incelemek amacıyla e-demeti sisteminde üretilen a-Si filme herhangi bir ısıt işlem uygulanmaksızın Uçuş Zamanlı-İkincil İyon Kütleli Spektroskopisi (ToF-SIMS) ve X-ray Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) tekniğiyle elemental analizine bakılmıştır. Grafit pota kullanılarak üretilen filmlerin ToF-SIMS ve XPS analizlerinin sonuçları Şekil 7'de verilmektedir. Bu analizlerde incelenen filmler, a-Si'a herhangi bir ısıt işlem uygulamadan (tavlamasız) ve

üretile a-Si'a 600°C'de 26 saat ısıt işlem uygulayarak üretilmişlerdir. Böylece, kristallenme ısıt işlemi sırasında potadan gelebilecek kirliliklerin daha detaylı analizleri yapılmış olacaktır.



Şekil 7. E-demeti sisteminde grafit pota kullanılarak üretilen a-Si için (a) XPS ve (b) ToF-SIMS teknikleri kullanılarak elde edilen karbon (C) profilleri. (Carbon (C) profiles deduced from (a) XPS and (b) ToF-SIMS techniques for a-Si films fabricated by using graphite crucible in e-beam system)

Şekil 7'de verilen XPS ve ToF-SIMS sonuçları incelendiğinde hem kristallenme tavlama işlemi uygulanmadan hem de 600°C'de 26 saat SPC kristallenme tavlama uygulanarak elde edilen Si ince filmlerin içerisinde yüksek miktarda C kirliliği bulunduğu görülmektedir. E-demeti sisteminde yapılan kaplama sonrasında herhangi bir dış ortam (ex-situ) ısıt işlemi uygulanmadan elde edilen karbon analizi sonuçları, grafit potadan ciddi miktarda karbon miktarının potada bulunan silisyuma geçtiği ve buharlaştırma esnasında da bu karbon kirliliği bulunan silisyumun cam alttaşa kaplandığı görülmektedir.

Hem grafit ve molibden pota kullanılarak kaplanan a-Si'un ısıt işlem uygulanması sonucunda elde edilen Raman analizi sonuçları hem de karbon atomunun XPS ve ToF-SIMS sonuçları dikkate alındığında a-Si'un e-

demeti ile kaplanması sırasında molibden pota kullanılması gerektiği sonucuna varılmıştır.

6. SONUÇ (CONCLUSION)

Poly-Si ince film üretmek için pek çok teknik bulunmakla birlikte bu teknikler içerisinde hem yüksek kaliteli poly-Si film üretmesi hem de kolay olması bakımından katı faz kristalizasyon (SPC) oldukça yaygın kullanılan bir tekniktir. Bu çalışmada, poly-Si ince filmler SPC tekniği kullanılarak 600°C'de 8-26 saat arası tavlansarak üretilmişlerdir. Tavlama süresi 8 saatten 26 saate artırılarak kristallenme derecesi %10'dan %95'e artmıştır. SPC tekniği kullanarak çoğunluk tanecik yönelimi <111> olan ve ortalama kristalit büyüklüğü 29,6-36,3nm olan poly-Si filmler üretilmiştir. Diğer yandan, elde edilen sonuçlar doğrultusunda e-demeti sisteminde a-Si büyütmede kullanılan potanın a-Si'un kristalizasyonu üzerine oldukça önemli etkileri olduğu ilk kez bu çalışma ile bulunmuştur. Yapılan araştırmalar sonucunda, a-Si'un e-demeti sisteminde grafit pota kullanılmasının filmin kristallenmesi için uygulanan ısı tavlama esnasında grafit potadan film içine difüz eden önemli miktarda karbon kirliliği yarattığı görülmüştür. Bu nedenle grafit pota yerine molibden pota kullanılmasının ısı işlem uygulanmış kristal filmin kalitesi için çok önemli olduğu sonucuna varılmıştır.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

Bu çalışma TÜBİTAK tarafından (Proje no: 112T084) ve Düzce Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri tarafından desteklenmiştir (Proje no: BAP 2017.05.02.623).

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- [1] Muller J.-C., Siffert P., *Silicon for Photovoltaics, Silicon-Evolution and Future of a Technology*, Editörler: Siffert P., Krimmel E., Springer, New York, NY 10013 USA, 2004.
- [2] Tüzün Ö., Polycrystalline Silicon Films by Aluminium Induced Crystallization and Epitaxy: Synthesis, Characterizations and Solar Cells, Doktora Tezi, Université de Strasbourg, Strasbourg, France, 2009.
- [3] Basore P.A., Defining terms for crystalline silicon solar cells, *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, 2, 177-179, 1994.
- [4] Lee S.W., Jeon Y.C., Joo S.K., Pd induced lateral crystallization of amorphous Si thin films, *Appl. Phys. Lett.*, 66: 1671-1673, 1995.
- [5] Beaucarne G., Slaoui A., *Thin Film Polycrystalline Silicon Solar Cells, Thin Film Solar Cells*, Editörler: Poortmans J., Arkhipov V., John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2006.
- [6] Bergmann R.B., Werner J.H., The future of crystalline silicon films on foreign substrates, *Thin Solid Films*, 403-404: 162-169, 2002.
- [7] Brendel R., *Thin-Film Crystalline Silicon Solar Cells: Physics and Technology*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, FRG, 2003.
- [8] Imaizumi T.I.M., Yamaguchi M., Kaneko K., Effect of grain size and dislocation density on the performance of thin film polycrystalline silicon solar cells, *J. Appl. Phys.*, 81: 7635-7640, 1997.
- [9] Bergmann R.B., Brendel R., Wolf M., Löfgen P., Krinke J., Strunk H.P., Werner J.H., Growth of polycrystalline silicon films on glass by high-temperature chemical vapour deposition, *Semicond. Sci. Technol.*, 12: 224-227, 1997.
- [10] Ishihara T., Arimoto S., Morikawa H., Kumabe H., Murotani T., High efficiency thin film silicon solar cells prepared by zone-melting recrystallization, *Appl. Phys. Lett.*, 63: 3604-3606, 1993.
- [11] Ishii K., Nishikawa H., Takahashi T., Hayashi Y., Sub-5 µm Thin Film Crystalline Silicon Solar Cell on Alumina Ceramic Substrate, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 32: L770-L773, 1993.
- [12] Song D., Straub A., Widenborg P., Vogl B., Campbell P., Huang Y., Aberle A.G., Polycrystalline Silicon Thin-Film Solar Cells on Glass by Solid Phase Crystallization of In-Situ Doped Evaporated a-Si, *19th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, Paris France, 7-11 June 2004.
- [13] Yu Z., Geng X., Sun Y., Liu S., Li H., Lu J., Sun J., Sun Z., Xu W., Super large grain size of poly-Si obtained by using the solid-phase crystallization method, *Phys. Status Solidi A*, 144: 393-399, 1994.
- [14] Baba T., Matsuyama T., Sawada T., Takahama T., Wakisaka K., Tsuda S., Microcrystalline and Nanocrystalline Semiconductors, *MRS Fall Meeting*, Boston, MA, USA, 28 November-2 December 1994.
- [15] Matsuyama T., Terada N., Baba T., Sawada T., Tsuge S., Wakisaka K., Tsuda S., High-quality polycrystalline silicon thin film prepared by a solid phase crystallization method, *J. Non-Cryst. Solids*, 198-200: 940-944, 1996.
- [16] Keevers M.J., Young T.L., Schubert U., Green M.A., 10% efficient CSG minimodules, *22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference*, Milan, Italy, 3-7 September 2007.
- [17] Kunz O., Ouyang Z., Wong J., Aberle A.G., Advances in evaporated solid-phase-crystallized poly-Si thin-film solar cells on glass (EVA), *Adv. Optoelectron.*, 2008: 532351/1-10, 2008.
- [18] Tao Y., Varlamov S., Kunz O., Ouyang Z., Wong J., Soderstrom T., Wolf M., Egan R., Effects of annealing temperature on crystallisation kinetics, film properties and cell performance of silicon thin-film solar cells on glass, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 101: 186-192, 2012.
- [19] Li Z., Li W., Jiang Y., Cai H., Gong Y., He J., Raman characterization of the structural evolution in amorphous and partially nanocrystalline hydrogenated silicon thin films prepared by PECVD, *J. Raman Spectrosc.*, 42: 415-421, 2011.
- [20] Nguyen T.N., Jung S., Advanced solid-phase crystallization of amorphous silicon on a glass substrate, *J. Korean Phys. Soc.*, 54: 2367-2372, 2009.
- [21] Terry M.L., Straub A., Inns D., Song D., Aberle A.G., Large open-circuit voltage improvement by rapid thermal annealing of evaporated solid-phase-crystallized thin-film silicon solar cells on glass, *Appl. Phys. Lett.*, 86: 172108, 2005.
- [22] Klug H.P., Alexander L.E., *X-Ray Diffraction Procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials*, 2nd ed. John Wiley & Sons Inc., USA, 1974.