



**T.C.  
DÜZCE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FOTOVOLTAİK GÜNEŞ HÜCRELERİNDE KULLANILMAK  
ÜZERE TEK KRİSTAL SİLİSYUM MİKROTEL  
ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

**DAVUT ÇAKICI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN  
PROF. DR. HALİL İBRAHİM UĞRAŞ**

**DÜZCE, 2019**

**T.C.**  
**DÜZCE ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TEZ BAŞLIĞI BURAYA YAZILMALIDIR**

Davut ÇAKICI tarafından hazırlanan tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından Düzce Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

**Tez Danışmanı**

Prof. Dr. Halil İbrahim UĞRAŞ

Düzce Üniversitesi

**Jüri Üyeleri**

Prof. Dr. Halil İbrahim UĞRAŞ

Düzce Üniversitesi

Doç. Dr. Ersin ORHAN

Düzce Üniversitesi

Doç. Dr. Muhammet YILDIRIM

Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi

## BEYAN

Bu tez çalışmasının kendi çalışmam olduğunu, tezin planlanmasından yazımına kadar bütün aşamalarda etik dışı davranışımın olmadığını, bu tezdeki bütün bilgileri akademik ve etik kurallar içinde elde ettiğimi, bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara kaynak gösterdiğimi ve bu kaynakları da kaynaklar listesine aldığımı, yine bu tezin çalışılması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını beyan ederim.

2 Temmuz 2019

Davut ÇAKICI

## TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın tamamlanması sürecinde değerli katkılarını esirgemeyip benimle özverili bir şekilde ilgilenen danışmanım Prof. Dr. Halil İbrahim UĞRAŞ'a şükranlarımı sunarım.

Yüksek lisans öğrenimimde ve bu tezin hazırlanmasında bana her konuda destek olan, akademik gelişimim için hiçbir fedakarlıktan kaçınmayan ve sahip olduğu farklı bakış açısı ile bana daima yol gösterici olan çok değerli Dr. Arif Sinan ALAGÖZ'e en içten dileklerle teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimimde bana her konuda destek veren, öğretici kişiliğiyle bilgi ve birikiminden faydalanma imkânı bulduğum Doç. Dr. Benan KILBAŞ'a minnet ve şükranlarımı sunarım.

Yüksek lisans eğitimim süresince aynı ortamda bulunmaktan memnuniyet duyduğum saygıdeğer hocalarıma ve sevgili arkadaşlarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

ODTÜ GÜNAM'dan Prof. Dr. Raşit TURAN ve grubuna, mikrotellerin katkılanması süreçlerinde vermiş oldukları destekten dolayı sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu zamana kadar gerek hayat gerekse eğitim mücadelede tüm benliğiyle yanımda bulunan ve maddi manevi her türlü desteği benden esirgemeyen annem başta olmak üzere tüm aile bireylerime minnet ve şükranlarımı sunarım.

Tanıdığım günden beri her zaman yanımda olan, benim için hiçbir fedakarlıktan kaçınmayan ve neşesiyle bana sürekli mutluluk aşıl原因an sevgili hayat arkadaşım ve canım eşime de sonsuz sevgi ve şükranlarımı sunarım.

Bu tez çalışması, TÜBİTAK ARDEB 213M941 numaralı Bilimsel Araştırma Projesiyle desteklenmiştir.

**2 Temmuz 2019**

**Davut ÇAKICI**

# İÇİNDEKİLER

## Sayfa No

ŞEKİL LİSTESİ.....	vii
ÇİZELGE LİSTESİ .....	ix
KISALTMALAR.....	x
SİMGELER .....	xi
ÖZET .....	xii
ABSTRACT.....	xiii
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1. GÜNEŞ ENERJİSİ .....</b>	<b>1</b>
1.1.1. Türkiye’de Güneş Enerjisi .....	3
1.1.2. Güneş Hücreleri .....	5
1.1.3. Tarihsel Gelişimi .....	5
1.1.4. Fotovoltaik Etki .....	6
1.1.5. Güneş Hücresi Çeşitleri .....	9
1.1.5.1. Kristal Silisyum.....	9
1.1.5.2. İnce Film.....	11
1.1.5.3. Diğer .....	11
1.1.5.4. Güneş Hücrelerinin Karşılaştırılması.....	12
<b>2. MATERYAL VE YÖNTEM .....</b>	<b>13</b>
2.1. Si PUL ÜRETİMİ .....	13
2.2. Si YÜZEY TEMİZLİĞİ .....	14
2.3. Si YÜZEY PÜRÜZLENDİRME.....	15
2.3.1. Langmuir-Blodgett Yöntemi .....	16
2.3.2. Kuru Aşındırma .....	20
2.3.3. Islak Aşındırma .....	26
2.3.4. Metal Buharlaştırma.....	28
2.4. KATKILAMA .....	30
<b>3. BULGULAR VE TARTIŞMA .....</b>	<b>32</b>
<b>3.1. Si MİKROTELLERİN ÜRETİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU .....</b>	<b>33</b>
3.1.1. Si Pulun Temizlenmesi.....	33
3.1.2. Desenleme.....	34
3.1.2.1. Mikrokürelerin Pul Yüzeyine Aktarılması .....	34
3.1.2.2. Mikrokürelerin Aşındırılması .....	41
3.1.2.3. Metal Buharlaştırma ile Au Biriktirilmesi .....	44
3.1.3. Metal Destekli Kimyasal Aşındırma.....	47
3.2. MİKROTELLERİN KATKILANMASI .....	50
<b>4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....</b>	<b>56</b>

<b>5. KAYNAKLAR</b> .....	<b>58</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ</b> .....	<b>62</b>



## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa No

Şekil 1.1. 2000 yılında Güneş'in Yakoh uydusuyla çekilmiş bir görüntüsü [2].	2
Şekil 1.2. AM1.5 yeryüzü spektrum tayfı ve atmosferde emilim [4].	3
Şekil 1.3. Ülkemizin güneş enerjisi potansiyel atlası [5].	4
Şekil 1.4. Güneş hücre yapısı, silisyum katkı miktarı ve kalınlığı tablosu [9].	7
Şekil 1.5. P-N Eklem oluşumunun şematik olarak gösterimi.	8
Şekil 1.6. FV modül bileşenlerinin şematik olarak gösterimi [13].	9
Şekil 1.7. Tek kristal, çok kristal ve amorf kristal atom dizilimi.	10
Şekil 1.8. a) Tek kristal Si güneş hücresi, b) Çok kristal Si güneş hücresi [19].	11
Şekil 2.1. Kesilme öncesi ve sonrası saf silisyum külçesi [23].	14
Şekil 2.2. Sırasıyla hidrofilik yüzey ve hidrofobik yüzey gösterimi [26].	15
Şekil 2.3. Si yüzeyinin alkali çözeltiye maruz bırakılması sonrası SEM görüntüsü.	15
Şekil 2.4. Langmuir-Blodgett cihazı [33].	17
Şekil 2.5. İzoterm $\Pi$ - $\Delta$ grafiği [36].	19
Şekil 2.6. Su yüzeyi üzerindeki moleküllerin katı yüzey üzerine transferi [36].	19
Şekil 2.7. MEMS yapıları a) Şok sensörü [39], b) Mikro ayna uygulaması [40].	20
Şekil 2.8. Reaktif iyon aşındırma sisteminin yapısı [37], [41].	21
Şekil 2.9. SUNUM' da bulunan kuru aşındırma sistemi.	23
Şekil 2.10. Reaktif iyonlarla yapılan aşındırmanın temsili gösterimi [44].	25
Şekil 2.11. Temel ıslak aşındırma mekanizması [46].	26
Şekil 2.12. Metal destekli kimyasal dağlamada yer alan işlemlerin şeması [48].	27
Şekil 2.13. Vakum Termal Buharlaştırma Sistemi [56].	29
Şekil 2.14. Elektron demeti buharlaştırma yönteminin şematiği [59].	30
Şekil 3.1. a) Hidrofilik, b) Hidrofobik yüzeylerin şematik gösterimi [60].	33
Şekil 3.2. a) RCA-1 öncesi, b) Sonrası pul yüzeyinin su severlik durumu [26].	34
Şekil 3.3. TÜBİTAK MAM Malzeme Enstitüsü'nde bulunan LB sistemi.	35
Şekil 3.4. LB'ye ait a) Basınç sensörü b) Pt plaka c) Mikro şırınga parçaları.	36
Şekil 3.5. Mikro boyutlu kürelerin su yüzeyine serilmesi ve pul yüzeyine aktarımı.	36
Şekil 3.6. LB Cihazında bulunan pul tutacağı, b) Pulun daldırılması.	37
Şekil 3.7. Yüzey geriliminin yüzey alanına göre değişimini gösteren izoterm grafiği.	38
Şekil 3.8. Kürelerin çoklu katman halindeki dizilimlerinin SEM görüntüleri.	39
Şekil 3.9. Su-hava ara yüzeyine serili kürelerin pul yüzeyine aktarımı.	40
Şekil 3.10. Nano-mikro kürelerin Si pul yüzeyine aktarılmış hali.	40
Şekil 3.11. Pul yüzeyine serilen kürelerin yüzeysel ve kesitsel SEM görüntüleri.	41
Şekil 3.12. Tam pul üzerine aktarıldıktan sonra bir miktar aşındırılan mikro küreler.	42
Şekil 3.13. a) Aşındırma öncesi, b) Sonrası kürelerin yüzeysel SEM görüntüsü.	42
Şekil 3.14. Kürelerin uzun süre ısıtılması sonrasında eriyerek birbirine yapışması.	43
Şekil 3.15. a) Isıtma işlemi öncesi, b) Sonrasına ait kesitsel SEM görüntüsü.	43
Şekil 3.16. Kürelerin ikinci aşındırma sonrası a) Yüzeysel, b) Kesitsel görünümü.	44
Şekil 3.17. Temiz oda laboratuvarlarında bulunan metal buharlaştırma sistemleri.	45
Şekil 3.18. Küreler arasında bulunan boşlukların Au film ile kaplanması.	45
Şekil 3.19. Kürelerin yüzeyden kaldırılmadan önceki SEM görüntüleri.	46
Şekil 3.20. Kürelerin yüzeyden kaldırıldıktan sonraki SEM görüntüleri.	46

Şekil 3.21. Bal peteği deseninin yüzeysel AFM görüntüsü ve kalınlık grafiği. ....	47
Şekil 3.22. 3" büyüklüğündeki pulun aşınma sonrasına ait görüntüsü. ....	48
Şekil 3.23. Aşınma sonrası elde edilen mikrotellerin yüzeysel görüntüsü. ....	48
Şekil 3.24. Elde edilen mikrotellerin farklı ölçekli yüzeysel SEM görüntüleri.....	49
Şekil 3.25. Çeşitli uzunluklarda elde edilen mikro tellerin kesitsel SEM görüntüleri....	49
Şekil 3.26. Çeşitli uzunluklarda elde edilen mikro tellerin kesitsel SEM görüntüleri....	50
Şekil 3.27. Başka bir çalışmada elde edilen mikrotellerin yüzeysel SEM görüntüsü. ...	50
Şekil 3.28. Si pulun fosfor katkılama fırınında katkılanması. ....	51
Şekil 3.29. Si pulun yansıma önleyici SiNx ile kaplanması. ....	52
Şekil 3.30. Pul arka yüzeyinin Al ile kaplanması. ....	52
Şekil 3.31. Pul ön yüzeyinin metalizasyonu. ....	53
Şekil 3.32. Kenar bağlantı kısımlarının lazer ile izole edilmesi. ....	53
Şekil 3.33. Parlak pul üzerine yapılan güneş hücresinin quantum verimi. ....	54
Şekil 3.34. Oluşturulan güneş hücresinin akım yoğunluğu voltaj grafiği. ....	54



## ÇİZELGE LİSTESİ

	<b><u>Sayfa No</u></b>
Çizelge 1.1. Türkiye'nin aylık ortalama güneş enerjisine ait veriler [5]. .....	4
Çizelge 1.2. Bölgelere göre güneş enerjisi potansiyeli ve güneşlenme süresi [5]. .....	5
Çizelge 1.3. Küresel AM1.5 spektrumunda ölçülen hücre ve modül verimleri [21]. .....	12
Çizelge 2.1. Atomlar arası bağ enerjisi [42]. .....	22
Çizelge 2.2. Aşındırıcı gazlar [43]. .....	24
Çizelge 3.1. Parlak pul üzerine standart Al-BSF hücre üretim sonuçları. ....	55



## KISALTMALAR

Ag	Gümüş
Al	Alüminyum
a-Si	Amorf silisyum
Au	Altın
Cd	Kadmiyum
CdTe	Kadmiyum tellür
CIGS	Bakır indiyum galyum di-selenyum
CO	Karbon monoksit
CZ	Czochralski
DC	Doğru akım
DRIE	Derin reaktif iyon aşındırma
EBL	Elektron demeti buharlaştırma
EİGM	Enerji işleri genel müdürlüğü
ETKB	Enerji ve tabii kaynaklar bakanlığı
EVA	Etilen vinil asetat
FV	Fotovoltaik
FZ	Float zone
Ga	Galyum
GaAs	Galyum arsenit
H <sub>2</sub>	Hidrojen
H <sub>2</sub> O	Su
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Hidrojen peroksit
HCl	Hidroklorik asit
HF	Hidroflorik asit
HNO <sub>3</sub>	Nitrik asit
IBL	İyon demeti desenleme
LB	Langmuir-Blodgett
MaCE	Metal destekli kimyasal aşındırma
MEMS	Mikro-Elektrik mekanik sistemler
NaOH	Sodyum hidroksit
NH <sub>4</sub> OH	Amonyum hidroksit
NSL	Nanoküre desenleme
Pd	Paladyum
POCl <sub>3</sub>	Fosfor (III) klorür
PS	Polistiren
Pt	Platin
PTFE	Poli tetrafloroetilen
RF	Radyo frekansı
RIE	Reaktif iyon aşındırma
Se	Selenyum
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
Si	Silisyum
SiO <sub>2</sub>	Silisyum dioksit

## SİMGELER

°K	Kelvin
°C	Santigrat derece
eV	Elektron volt
kWh	Kilovat
m <sup>2</sup>	Metrekare
mN	Mili newton
MW	Megavat
nm	Nanometre
µm	Mikrometre

## ÖZET

### FOTOVOLTAİK GÜNEŞ HÜCRELERİNDE KULLANILMAK ÜZERE TEK KRİSTAL SİLİSYUM MİKROTEL ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Davut ÇAKICI  
Düzce Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı  
Yüksek Lisans Tezi  
Danışman: Prof. Dr. Halil İbrahim UĞRAŞ  
Temmuz 2019, 61 sayfa

Yenilenebilir enerji kaynaklarından birisi olan güneş enerjisi, elektrik enerjisi üretimi adına gelecek vadetmektedir. Güneş enerjisini elektrik enerjisine dönüştüren güneş hücrelerinin geliştirilmesine yönelik Ar-Ge çalışmaları tüm dünyada 65 yılı aşkın süredir yoğun olarak devam etmektedir. Doğada bolca bulunan silisyumdan üretilen güneş hücreleri görece düşük üretim maliyeti ve yüksek verimi ile öne çıkarak mevcut güneş enerjisi pazarında %90'lık pay ile ilk sırada bulunmaktadır. Ayrıca, nano ve mikro yapılı silisyum fotovoltaik güneş hücrelerinin üretilmesi için de yoğun Ar-Ge çalışmaları yürütülmektedir. Bu çalışmada, tek kristal silisyum mikrotel dizisi üretimi, nanoküre desenleme, plazma ile aşındırma ve metal destekli kimyasal aşındırma yöntemi kullanılarak yapılmıştır. Kullanılan bu yöntemler, kolay, hızlı ve ucuz olmalarının dışında güneş hücresi üretim teknolojisi ile de uyumluluk göstermiştir. Mikrotel üretiminin desenleme kısmında Langmuir-Blodgett nanoküre desenleme yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntem, mikrokürelerin tek katman ve homojen olarak 3" çapındaki silisyum pul üzerine dakikalar içerisinde ve çok az kusurla aktarılmasına imkân vermesi sebebiyle seçilmiştir. Böylece altıgen yapıda sıkıca paketlenmiş ve tek kat olarak dizilmiş küreler kaplama maskesi olarak kullanılmıştır. Kürelerin olduğu gibi kullanımı yerine plazma ortamında bir miktar aşındırılarak maske olarak kullanılması ve ardından ısı buharlaştırma ile altın metalinin biriktirilmesi sonucunda bal peteği deseninde altın elek yapılar elde edilmiştir. Pul üzerinde ince film metal eleğin elde edilmesinin ardından, metal destekli kimyasal aşındırma yöntemi ile aşındırma sürecine tabi tutulmasıyla düzenli ve sabit çaplı mikroteller üretilmiştir. Elde edilen mikrotellerin, katkı fırınlarında dıştan içeri doğru kısmen katkılanmasıyla radyal p-n eklem yapısına sahip güneş hücreleri elde edilmiştir. Yapılan ölçüm sonuçlarına göre elde edilen verim %14'tür.

**Anahtar sözcükler:** Fotovoltaik, Güneş hücresi, Langmuir-Blodgett, Silisyum mikrotel

## ABSTRACT

### FABRICATION OF CHARACTERIZATION OF SINGLE CRYSTAL SILICON MICROWIRES TO BE USED IN PHOTOVOLTAIC SOLAR CELLS

Davut ÇAKICI

Düzce University

Graduate School of Natural and Applied Sciences, Department of Chemistry

Master Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Halil İbrahim UĞRAŞ

July 2019, 61 pages

As renewable energy source solar energy is promising electric energy production for future. More than 65 years, there is a huge R&D effort throughout the world to develop solar cells. Solar cells made of silicon, one of the most abundant material, with relatively low production cost and high efficiency leading the solar energy market with its 90% share. Moreover, there are many research have been observed for the nano and micro structured silicon photovoltaic solar cell. In this study, single crystal well-ordered silicon microwire production was accomplished by nanosphere lithography, plasma etching and metal assisted chemical etching. Those methods are easy, fast and cheap and also consistent with solar cell production technology. Langmuir-Blodgett technique was used at nanosphere lithography. This method was preferred to easily transfer mono layer microspheres to 3 inches silicon wafer within minutes with minimum defect. Thus, hexagonal package and mono layer ordered spheres were used as a shadow mask. Spheres were etched in plasma medium followed by thermal evaporation to obtain honeycomb patterned gold mesh thin film. After obtaining patterned gold thin film, metal assisted chemical etching process has been utilized to produce regular and constant diameter silicon microwires. Those microwires have been doped by furnace with out to form radial p-n junction solar cells. According to the measurement results, the yield was obtained 14%.

**Keywords:** Photovoltaic, Solar cell, Langmuir-Blodgett, Silicon microwire.

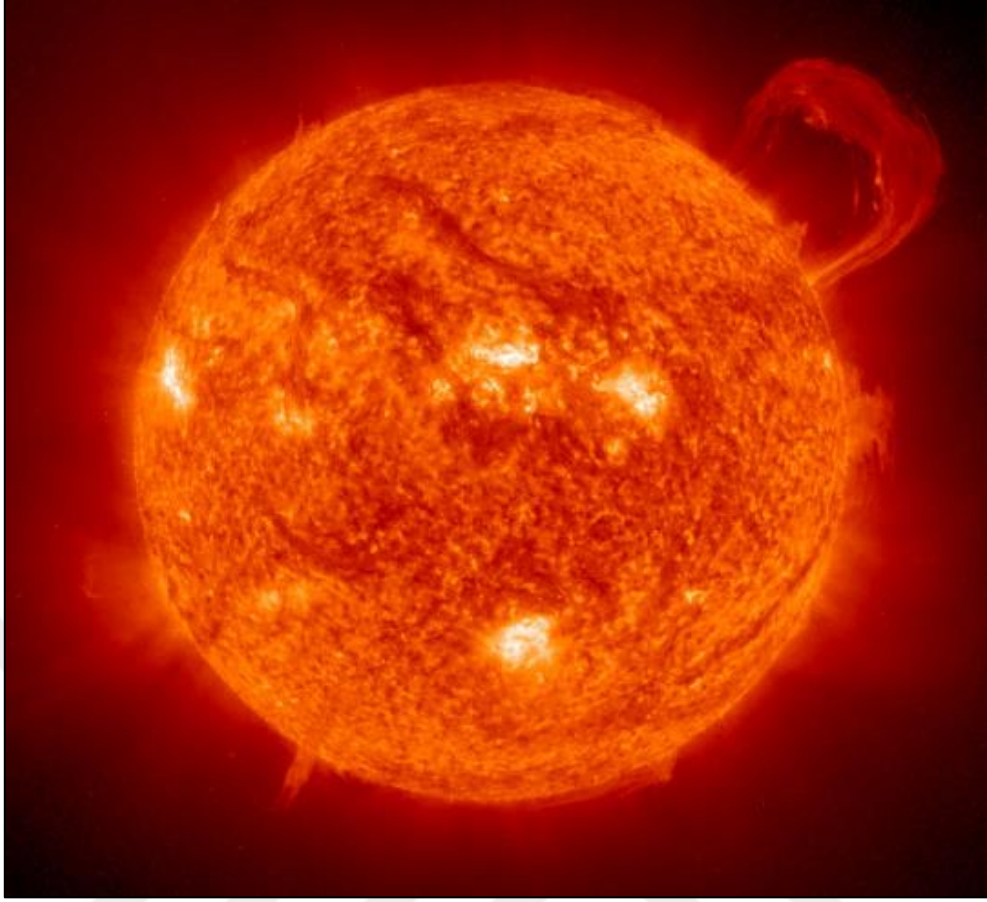
# 1. GİRİŞ

Günümüzde insan nüfusunun artması, yaşam kalitesinin yükselmesi, bilim ve teknolojinin gelişmesiyle birlikte giderek artan enerji sarfiyatı ve buna bağlı olarak ortaya çıkan enerji ihtiyacı, insanlığı yeni kaynaklar bulma çabası içerisine sokmuştur. Elektrik enerjisi üretimine yönelik kullanılan mevcut kaynaklardan fosil yakıtların yakın zamanda bitecek olması nükleer enerjinin radyoaktif atıklarının bertaraf edilmesi problemi ve hidroelektrik santrallerinin ise çevreye olan etkileri göz önüne alındığında, daha temiz, çevreyle uyumlu ve sürekliliği olan enerji kaynaklarının gerekliliği kaçınılmazdır. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı'nın (ETKB) 2018 yılı verilerine göre, ülkemizde gerçekleştirilen elektrik üretiminin %37,3'ü kömürden, %29,8'i doğal gazdan, %19,8'i hidrolik enerjiden, %6,6'sı rüzgârdan, %2,6'sı güneşten, %2,5'i jeotermal enerjiden ve %1,4'ü diğer kaynaklardan elde edilmektedir. Bu veriler göz önüne alındığında, fosil yakıtların kullanımının en yüksek orana sahip olması, yenilenebilir enerji kaynaklarının daha fazla geliştirilmesi gerektiği gerçeğini ortaya koymaktadır.

Bu amaçla geçmişten günümüze geniş ölçeklerde yapılan araştırmalar sonucunda, yenilenebilir enerji kaynakları arasında bulunan ve çevreye olan etkileri çok daha az olan güneş enerjisinin, geliştirilmeyi bekleyen yegâne enerji kaynaklarından birisi durumunda olduğu görülmektedir [1]. Güneş enerjisi; temiz, düşük risk oranına sahip, düşük maliyetli ve sonsuz bir kaynak olarak enerji üretiminde gelecek vaat etmektedir.

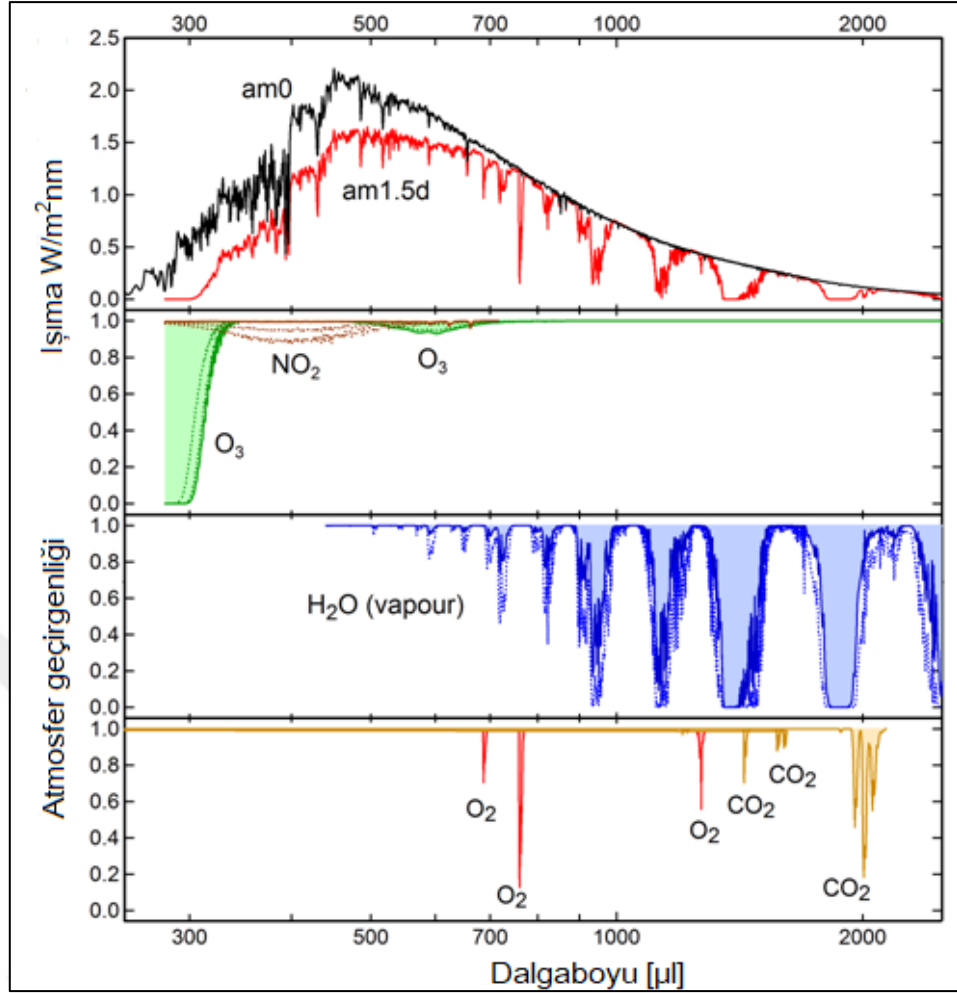
## 1.1. GÜNEŞ ENERJİSİ

Güneş 1,4 milyon km çapıyla dünyanın 110 katı büyüklüğüne sahiptir ve dünya ile arasında  $1,5 \times 10^{11}$  m uzaklık bulunan, yüksek basınca ve sıcaklığa sahip bir yıldızdır. Yaklaşık  $6.000$  °K yüzey sıcaklığı olan Güneşin, iç bölgelerindeki sıcaklığın  $8 \times 10^6$  °K ile  $40 \times 10^6$  °K arasında değiştiği düşünülmektedir [1]. Diğer enerji kaynaklarının oluşumunda da etkisi olan güneş enerjisi dünyanın en önemli enerji kaynağı durumunda bulunmaktadır. Şekil 1.1'de 27 Nisan 2000 de Yakoh uydusundan çekilen Güneş'in x-ışını görüntüsü verilmiştir [2].



Şekil 1.1. 2000 yılında Güneş'in Yakoh uydusuyla çekilmiş bir görüntüsü [2].

Güneş içerisinde sürekli olarak gerçekleşen füzyon reaksiyonları sonrasında ortaya çıkan kütleli farktan dolayı kaybedilen miktar enerji olarak uzay boşluğuna yayılmaktadır. Güneşten açığa çıkan bu enerjinin çok az bir miktarı atmosferi geçip yeryüzüne ulaşabilmektedir. Güneşten, farklı dalga boylarında  $62 \text{ MW/m}^2$  enerji yayılmakta, yayılan bütün enerjinin sadece çok küçük bir kısmı dünya yüzeyine ulaşmaktadır [3]. Şekil 1.2'de AM1.5 yeryüzü spektrum tayfı ve ışınımın yeryüzüne ulaşırken atmosferde emilimi verilmiştir.

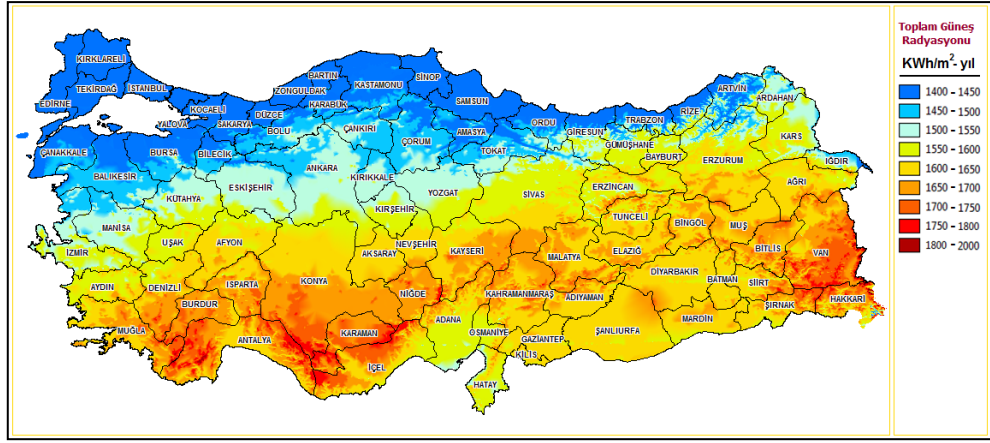


Şekil 1.2. AM1.5 yeryüzü spektrum tayfı ve atmosferde emilim [4].

Yeryüzüne ulaşan güneş ışığı miktarını hava durumu ve atmosferde bulunan gaz yoğunluğu etkiler. Işımlar bulutlu bir havada yeryüzüne saçılarak, açık bir havada ise direkt olarak ulaşır. Bu durum enerji verimini olumlu olarak etkilediğinden enerji elde etmede seçilecek sitemin ve konumun önemi büyüktür.

### 1.1.1. Türkiye’de Güneş Enerjisi

Ülkemiz, güneş ışınlarından yararlanmada bulunduğu kuşak itibariyle iyi bir konuma sahiptir. Dünyaya yaklaşık 170 milyon MW enerji gelmekte ve bu miktar yıllık enerji üretimi 100 milyon MW olan ülkemizin ihtiyacının yaklaşık olarak 1700 katına tekabül etmektedir. Bu durum, güneş enerjisinin ülkemiz adına ne kadar önemli olduğunu ortaya koymaktadır [3]. EİGM tarafından yapılan istatistik çalışmalarına göre Türkiye’nin ortalama yıllık güneşlenme süresi 2640 saat (günlük ortalama 7,2 saat), ortalama toplam ışınım şiddeti 1311 kWh/m<sup>2</sup>-yıl’dır. Şekil 1.3’te Türkiye güneş enerjisi potansiyel atlasına yer verilmiştir.



Şekil 1.3. Ülkemizin güneş enerjisi potansiyel atlası [5].

Türkiye'nin en fazla güneş enerjisi alan bölgesi Güney Doğu Anadolu Bölgesi olup bunu Akdeniz Bölgesi izlemektedir. Çizelge 1.1'de Türkiye'nin aylık ortalama güneş enerjisine, Çizelge 1.2'de ise bölgelere göre güneş enerjisi potansiyeli ve güneşlenme sürelerine ait EİGM tarafından paylaşılan veriler gösterilmiştir.

Çizelge 1.1. Türkiye'nin aylık ortalama güneş enerjisine ait veriler [5].

AYLAR	AYLIK TOPLAM GÜNEŞ ENERJİSİ (Kcal/cm2-ay) (kWh/m2-ay)		GÜNEŞLENME SÜRESİ (Saat/ay)
OCAK	4,45	51,75	103,0
ŞUBAT	5,44	63,27	115,0
MART	8,31	96,65	165,0
NİSAN	10,51	122,23	197,0
MAYIS	13,23	153,86	273,0
HAZİRAN	14,51	168,75	325,0
TEMMUZ	15,08	175,38	365,0
AĞUSTOS	13,62	158,40	343,0
EYLÜL	10,60	123,28	280,0
EKİM	7,73	89,90	214,0
KASIM	5,23	60,82	157,0
ARALIK	4,03	46,87	103,0
TOPLAM	112,74	1311	2640
ORTALAMA	308,0 cal/cm2-gün	3,6 kWh/m2-gün	7,2 saat/gün

Çizelge 1.2. Bölgelere göre güneş enerjisi potansiyeli ve güneşlenme süresi [5].

BÖLGE	TOPLAM GÜNEŞ ENERJİSİ (kWh/m <sup>2</sup> -yıl)	GÜNEŞLENME SÜRESİ (Saat/yıl)
G.DOĞU ANADOLU	1460	2993
AKDENİZ	1390	2956
DOĞU ANADOLU	1365	2664
İÇ ANADOLU	1314	2628
EGE	1304	2738
MARMARA	1168	2409
KARADENİZ	1120	1971

Güneş enerjisi teknolojileri yöntem, malzeme ve teknolojik düzey açısından çok çeşitlilik göstermekle birlikte iki ana grup olarak sınıflandırılabilir:

**Isıl Güneş Teknolojileri:** Bu sistemlerde öncelikle güneş enerjisinden ısı elde edilir. Bu ısı doğrudan kullanılabilmesi gibi elektrik üretiminde de kullanılabilir.

**Güneş Pilleri:** Fotovoltaik alt grubu (boya duyarlı güneş hücreleri farklıdır) piller de denen bu yarı-iletken malzemeler güneş ışığını doğrudan elektriğe çevirirler [1]. Güneş enerjisinden elektrik üretilmesi gelecek adına büyük önem arz etmektedir. Dünyada kullanılan yenilenebilir enerji kaynakları arasında en umut verici olanlarından biri olan güneş enerjisinden faydalanma gün geçtikçe daha fazla önem kazanmaktadır [6], [7]. Güneş enerjisinden elektrik üretilmesi kapsamında kullanılan sistemlere fotovoltaik sistemler (FV) denir. Bu sistemlerde elektrik üretiminde, temel görevi güneş hücreleri oluşturmaktadır.

### 1.1.2. Güneş Hücreleri

Güneşten gelen ısı ve ışık enerjisi çeşitli metotlar ile elektrik enerjisine dönüştürülmektedir. Bu yöntemlerden birisi de güneş ışınlarının FV etkileşim ile elektrik enerjisine dönüştürülmesidir. Bu dönüşüm işleminde elektrik üretimi için FV hücre denilen yapılar kullanılmaktadır. Bu hücreler etkileştikleri fotonların enerjisinden eşit sayıda pozitif ve negatif yükler oluşturarak güneş enerjisini doğrudan kullanarak elektrik enerjisine dönüştürebilirler [8].

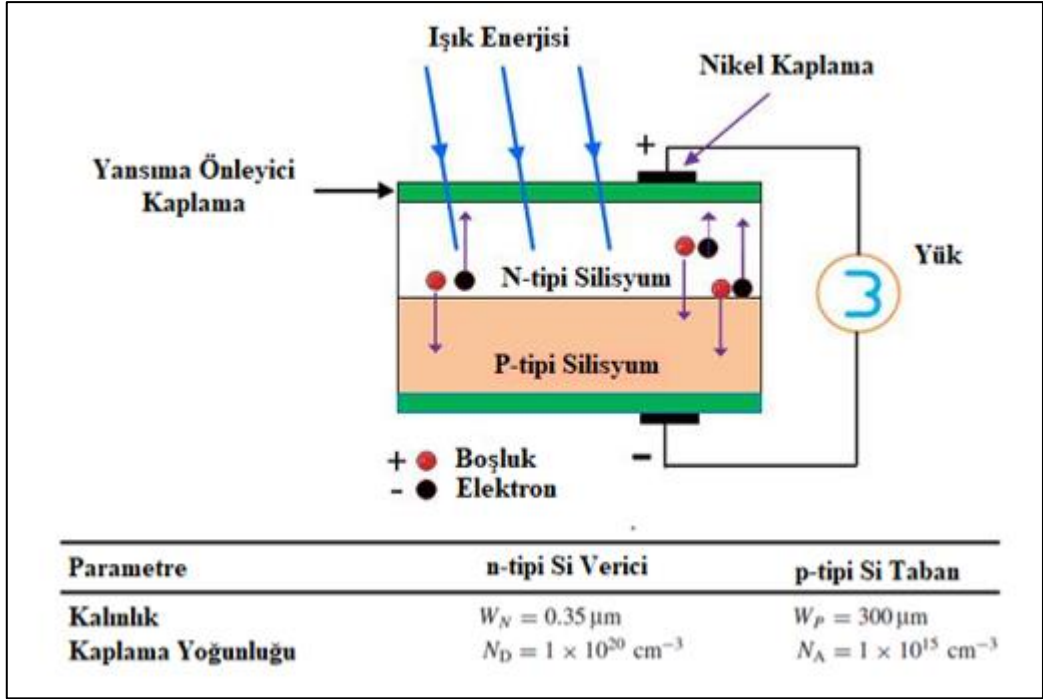
### 1.1.3. Tarihsel Gelişimi

Güneş ışığını doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren güneş hücrelerinin tarihsel geçmişi 1800'lü yıllara dayanmaktadır.

Becquerel'in 1839 yılında hazırlamış olduğu elektrolit çözeltisi içerisinde bulunan elektrotlar arasındaki gerilimin, çubuklar üzerine düşen ışık miktarı ile orantılı bir şekilde arttığını gözlemlemesiyle FV olay keşfedilmiş oldu [3]. Benzer etkileşimin katılar üzerinde elde edilmesi ise 1876 yılında G.W. Adams ve R.E. Day tarafından Selenyum (Se) kristalleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sonraki yıllarda ise Bakır Oksit ve Se odaklı çalışmalar ağırlık kazanmıştır. 20. Yüzyılın başlarında %1 verime sahip FV diyotların üretimi yapılmıştır. 1954 yılında ilk kez Chapin tarafından silisyum (Si) kristali kullanılarak %6 verimli FV diyotlar yapılmıştır. FV enerji üretimi adına gerçekleşen bu önemli gelişme sonrası bu konu üzerine yapılan çalışmalar ivme kazanmış ve ilk tasarımlar oluşturulmuştur. Geliştirilen bu tasarımlar sayesinde uzay araçlarının ihtiyaç duyduğu enerjinin karşılanması sağlanmıştır. Bu sistemlerin gelişiminin en fazla olduğu dönem ise 1. petrol krizinin ortaya çıktığı dönem olmuştur. Bu kriz sebebiyle ortaya çıkan enerji ihtiyacının karşılanabilmesi amacıyla Amerika, Japonya ve bazı Avrupa ülkeleri tarafından büyük ölçekli AR-GE projeleri geliştirilmiş ve önemli bütçeler ayrılmıştır. Bu projelerin amacında, bir taraftan uzay araçlarında kullanılan Si tabanlı güneş hücrelerinin verimliliğinin artırılması yatarken, diğer yandan da ortaya çıkan maliyetlerin azaltılmasına yönelik çalışmalar bulunmaktaydı [3].

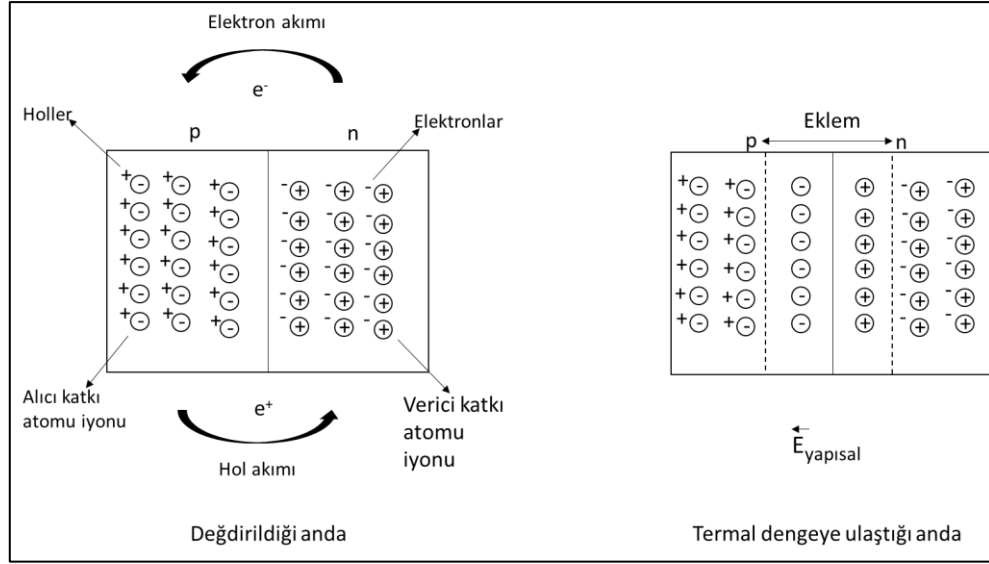
#### **1.1.4. Fotovoltaik Etki**

FV etki, birbirlerinden farklı ve temas halindeki iki malzemenin aydınlatılması sonucunda oluşan elektriksel potansiyel olarak ifade edilmektedir. FV güneş pillerinin çalışması pozitif-negatif (P-N) birleşimli bir diyodun çalışmasına benzer. Silikon P-N diyotta, P tipi özellikte bir yapı elde etmek için genelde saf Silikon malzemeye çok düşük miktarda Boron katkılanır. Benzer şekilde N tipi bir yapı elde etmek için ise saf Silikona Fosfor katkılanır. Silikonun Fosfor eklenen kısmında serbest elektronlar, Boron eklenen kısımda ise boşluklar (deşikler) oluşmaktadır. Şekil 1.4'te gösterildiği gibi elektronlar N katmanından çıkıp bir dış devre üzerinden P katmanına geri dönerler ve deliklerle yeniden birleşirler.



Şekil 1.4. Güneş hücre yapısı, silisyum katkı miktarı ve kalınlığı tablosu [9].

Şekil 1.5'te gösterildiği gibi silikon katkılıandıktan sonra N tipi malzemedeki elektronlar P tipi malzemeye akarken, P tipi malzemedeki boşluklar da N tipi malzemeye doğru akmaya başlar. Bu akış nedeniyle aniden bir dengesizlik meydana gelir. N tipi malzeme bazı valans elektronlarını kaybederek net bir pozitif yüke sahip olur. P tipi malzeme ise fazladan elektronlar kazanarak net bir negatif yüke sahip olur. Böylece sınır potansiyeli olarak isimlendirilen küçük bir gerilim oluşur. Bu gerilimden dolayı birleşme noktası kenarlarında daha fazla elektronun N tipi malzemedan P tipi malzemeye akması önlenir. Buna bağlı olarak geçiş bölgesindeki bütün serbest elektron ve delikler bu bölgenin dışına itilirler. Böylece burada, bir malzeme bloğu içerisinde faaliyete sokulan sürekli bir elektromanyetik kuvvet oluşmuş olur [9].

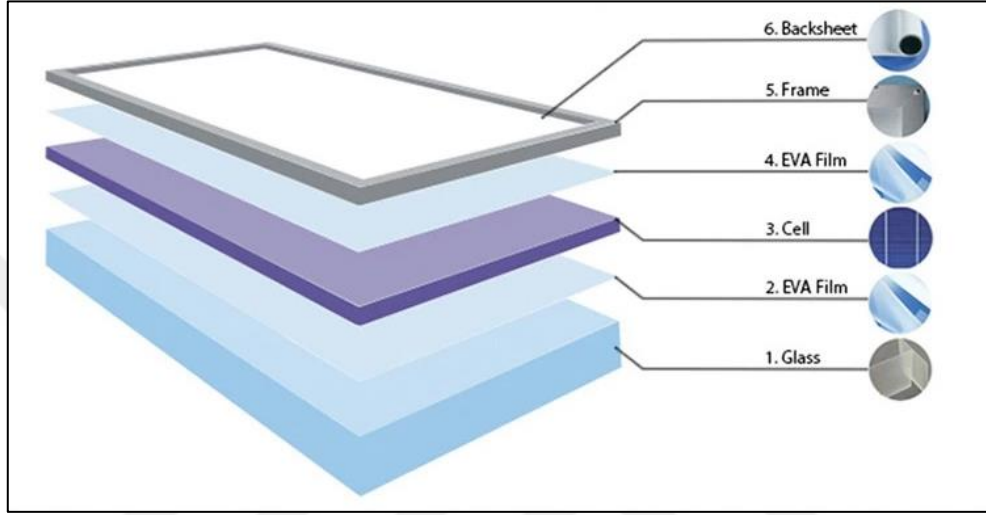


Şekil 1.5. P-N Eklem oluşumunun şematik olarak gösterimi.

Elektrik hem akım hem de gerilim gerektirdiğinden bir P-N birleşimi kendiliğinden elektrik üretemez. Çünkü küçük P-N bloğu içinde rastgele olarak dolaşan elektronlar birbirlerini iptal edecek bir yol izlediklerinden, kristalin uçlarına iletken teller bağlansa dahi hiçbir güç üretilmez. Ancak elektron akışının, oluşturulan gerilimin öteleme yapacak birkaç elektrona sahip olmasına neden olacak kadar dengesiz olması durumunda, P-N birleşiminde elektrik akımı oluşması mümkün olabilir. Bundan dolayı da malzeme üzerinde doğal olarak serbest elektronlar oluşturabilecek bir ışığın bu P-N birleşimine eklenmesiyle elektrik üretilebilmesi için gerekli olan itiş sağlanmış olur [9].

Güneş ışığında farklı enerji seviyelerine ve dalga boylarına sahip fotonlardan oluşur. Güneş ışınlarının büyük bölümü 1 eV altında bir enerjiye veya 1240 nm dalga boyundan büyük dalga boyuna sahiptir. Ancak güneş ışınlarının sahip olduğu bu enerji spektrumunun hepsi FV hücre tarafından kullanılamaz. FV hücrenin elde edildiği yarıiletkenin yasak enerji bandından daha fazla enerjiye sahip fotonlar ( $E > E_g$ ) buradaki elektronları iletkenlik bandına çıkarabilirler. Bundan dolayı güneş enerji spektrumunun yalnızca belirli bir kısmı FV hücrelerde enerji çevrimine katılabilir [10]. Eklemlenmiş yarıiletken malzemenin sahip olduğu bant aralığından daha büyük enerjiye sahip olan fotonlar elektron-boşluk çiftleri üreterek fotoakımı oluştururlar [11]. Gelen güneş ışığı şiddetine bağlı olarak oluşan akım miktarı da değişir. Çok sayıda güneş hücresinin seri olarak birbirine bağlanmasıyla dizi, dizilerin seri bağlanması ile FV modüller elde edilir. FV modüllerin verimlerini uzun süre korumaları çevresel şartlardan izole edilmeleri ile sağlanır.

Şekil 1.6’da gösterildiği gibi güneş hücreleri arka folyo ve cam arasında EVA (ethlene vinyl acetate) film vasıtasıyla lamine edilir. EVA, yüksek sıcaklık ve nem dayanımına, homojen bir yapışma, mükemmel optik iletim ve esneme özelliklerine sahip olduğundan bu modüllerin oluşturulmasında tercih edilmektedir. Buradaki camı korumak sağlam bir yapıya sokmak ve sistemi daha kullanılabilir hale getirmek için modül metal çerçeve ile paketlenir [12].



Şekil 1.6. FV modül bileşenlerinin şematik olarak gösterimi [13].

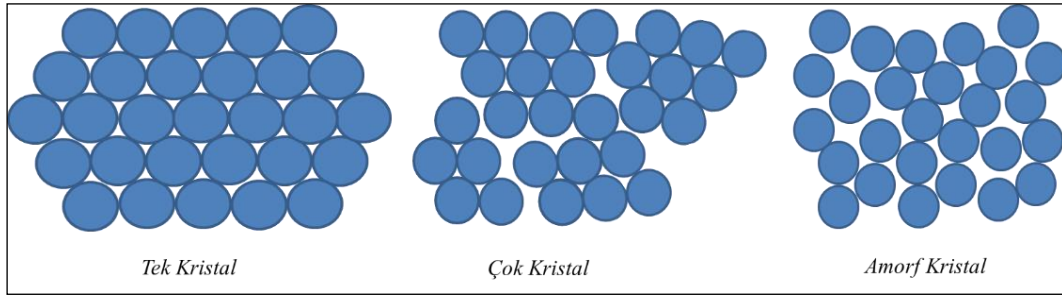
### 1.1.5. Güneş Hücresi Çeşitleri

Güneş hücresinin verimini arttırabilmek amacıyla hücre yapımında kullanılan malzemeler ve üretim çeşitleri zaman içerisinde gelişim göstermiştir. Güneş hücrelerinin üretiminde alttaş olarak çeşitli malzemeler kullanılırken en çok tercih edilenler Silisyum (Si), Galyum (Ga), Arsenik (As), Kadmiyum (Cd), Teleryum (Te) gibi yarı iletken malzemelerdir. Bunlar arasından özellikle Si doğada bolca bulunması ve ucuz olmasından dolayı daha çok tercih edilmektedir. Dünyada üretilen güneş hücrelerinin yapımında yarı iletken olarak kullanılan Si oranı %90'ın üzerindedir [14].

#### 1.1.5.1. Kristal Silisyum

Si atomunun, optik, yapısal ve elektriksel özelliklerini uzun süre koruyabilmesi, güneş hücresi üretiminde en çok tercih edilmesini sağlayan özelliğidir. FV özellikleri daha iyi olan başka maddeler de bulunmasına rağmen, teknolojinin üstünlüğü ve ekonomik nedenlerden dolayı Si daha fazla tercih edilmektedirler. Ayrıca Si, çok ince bir kalınlıkta (50  $\mu\text{m}$  gibi) bile düşük değerdeki güneş ışınlarını soğurabilmektedir.

Kristal Silisyum hücreleri, Tek Kristal ve Çoklu Kristal olarak ikiye ayrılmaktadırlar [15]. Şekil 1.7’de tek kristal, çok kristal ve amorf yapılar şematik olarak gösterilmiştir.



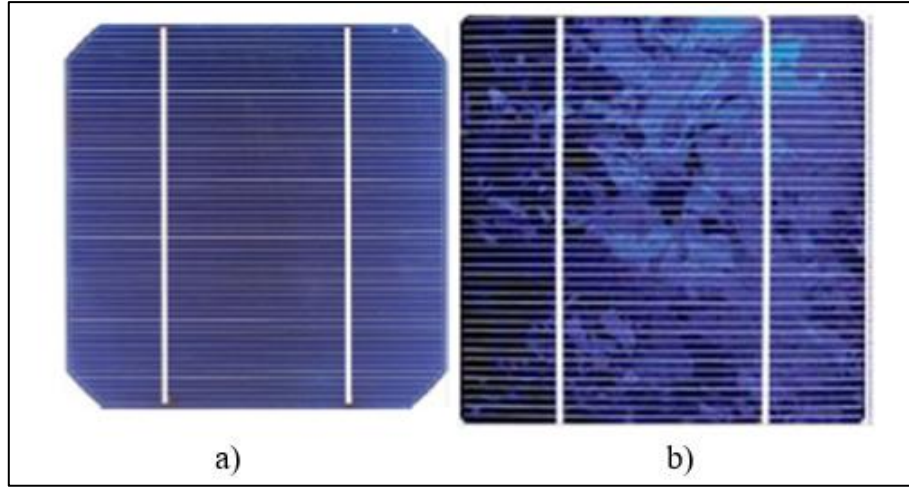
Şekil 1.7. Tek kristal, çok kristal ve amorf kristal atom dizilimi.

### *Tek Kristal Si Güneş Hücreleri*

Tek kristal Si, endüstride güneş hücresi üretiminde en yaygın biçimde kullanılan alttaş özelliğine sahiptir. Buna bağlı olarak tek kristal Si odaklı yapılan çalışmalar geniş bir teknolojik tabana sahiptir. Tek kristal silisyumun saf olarak elde edilmesinde çeşitli yöntemler kullanılmaktadır [11]. Bunların arasında en çok CZ (Czochralski) ve FZ (Float Zone) yöntemleri kullanılmaktadır [10], [16]. Bu yöntemlerle elde edilen yapılar homojen görünüme sahiptir ve renk olarak koyu mavi-siyah tonlarındadırlar. Şekil 1.8-a’da tek kristal Si hücresi gösterilmiştir. Tek kristal silisyumdan elde edilen güneş hücrelerinin laboratuvar ortamında %26 civarı verim elde edilebilirken [17], bu oran ticari hücrelerde %23 civarlarındadır [18]. Bu güneş hücrelerinden yüksek verim elde edilebilmesi ve çok az verim kaybı ile uzun yıllar boyunca kullanılabilmesi, uzun vadeli yatırımlarda çokça tercih edilmesini sağlamıştır. Silisyum güneş hücreleri ile üretilen FV modüller 20 yıllık sürede yaklaşık olarak %7 düşük bir verim kaybı yaşamakta ve ev tipi sistemlerde 8-10 yıl arasında kurulum maliyetlerini karşılayabilmektedir [15].

### *Çok Kristal Si Güneş Hücreleri*

Çok kristal silisyum güneş hücreleri, tek kristal silisyum güneş hücrelerine oranla daha az üretim maliyetine sahip olmaları ile avantaj oluştursa da verim olarak daha düşük performans göstermesi bir dezavantaj ortaya çıkarmaktadır [18]. Çok kristal Si güneş hücrelerinin elde edilmesinde dökme yöntemi olarak adlandırılan bir teknik kullanılmaktadır. Şekil 1.8-b’ de çok kristal güneş hücresi gösterilmiştir [19].



Şekil 1.8. a) Tek kristal Si güneş hücresi, b) Çok kristal Si güneş hücresi [19].

#### 1.1.5.2. İnce Film

İnce film FV hücre tekniğinde, emilim özelliği yüksek malzemeler kullanılarak daha az kalınlıkta (1-4  $\mu\text{m}$  kalınlığında) güneş hücreleri elde edilebilmektedir. Yarıiletken malzemelerin geniş yüzeyler üzerine kaplanması mantığına dayanan bu yöntem, farklı karakteristik özelliklere sahip hücrelerin üretilmesine olanak sağlamıştır. Bununla ilgili olarak yapılan araştırmalarda, güneş hücresi üretiminde kullanılacak birçok yarıiletken malzemenin düşük maliyetlerle cam ya da plastik folyo gibi yüzeyler üzerine geniş alanlara kaplanabildiğini ortaya koymuştur [20]. İnce film güneş hücreleri arasında amorf silisyum (a-Si), kadmiyum tellür (CdTe) ve bakır indiyum galyum di selenyum (CIGS) sıralanabilir. Bu teknolojiadaki güneş hücrelerinin verimleri %9-14 arasında değişmektedir [18].

#### 1.1.5.3. Diğer

*Galyum Arsenit (GaAs) güneş hücreleri*; Çok eklemlili GaAs güneş hücrelerinde ise %30 verim elde edilmiştir. GaAs güneş pilleri daha çok uzay uygulamalarında ve optik yoğunlaştırıcı özellikli sistemlerde kullanılmaktadır [5].

*Amorf Silisyum*; Kristal yapı özelliği olmayan bu Si hücrelerden elde edilen verim %10 civarında, ticari modüllerde ise %5-7 seviyelerindedir. Günümüzde daha çok küçük elektronik cihazların güç kaynağı olarak kullanılan amorf silisyum direkt güneş ışınımı az olan bölgelerde kullanılmaktadır [5].

*Kadmiyum Tellürid (CdTe)*; Çok kristal özellikli bir yapıya sahip malzeme olan CdTe ile güneş hücre maliyetlerinin daha da aşağılara çekileceği öngörülmektedir.

Laboratuvar uygulamalarında %16, ticari uygulamalarda ise %7 civarında verim elde edilmektedir [5].

#### 1.1.5.4. Güneş Hücrelerinin Karşılaştırılması

Tek kristal güneş hücreleri verim olarak avantaj sağlarken çok kristal güneş hücreleri düşük maliyet imkânı ile avantaj sağlamaktadır. En verimli güneş hücresi çeşidi olan GaAs güneş hücreleri yüksek maliyet sebebiyle performansın maliyete göre ikinci planda olduğu uzay çalışmalarında kullanılmaktadır. Organik güneş hücreleri ise hem renk seçenekleri hem de şeffaflık özellikleri ile yaşamsal alanlarda kullanılabilecek özelliklere sahiptir. Tüm bu güneş hücrelerinin maliyet performans verileri Çizelge 1.3'te gösterilmiştir [21].

Çizelge 1.3. Küresel AM1.5 spektrumunda ölçülen hücre ve modül verimleri [21].

Classification	Efficiency %	Area, cm <sup>2</sup>	V <sub>oc</sub> , V	J <sub>sc</sub> , mA/cm <sup>2</sup>	Fill Factor, %	Test Centre (date)	Description
<b>Silicon</b>							
Si (crystalline cell)	26.7 ± 0.5	79.0 (da)	0.738	42.65a	84.9	AIST (3/17)	Kaneka, n-type rear IBC4
Si (multicrystalline cell)	22.3 ± 0.4 <sup>b</sup>	3.923 (ap)	0.6742	41.08c	80.5	FhG-ISE (8/17)	FhG-ISE, n-type5
Si (thin transfer submodule)	21.2 ± 0.4	239.7 (ap)	0.687d	38.50d <sup>e</sup>	80.3	NREL (4/14)	Solexel (35 µm thick)6
Si (thin film minimodule)	10.5 ± 0.3	94.0 (ap)	0.492d	29.7d <sup>f</sup>	72.1	FhG-ISE (8/07)	CSG Solar (<2 µm on glass)7
<b>III-V cells</b>							
GaAs (thin film cell)	29.1 ± 0.6	0.998 (ap)	11.272	29.78 <sup>e</sup>	86.7	FhG-ISE (10/18)	Alta Devices8
GaAs (multicrystalline)	18.4 ± 0.5	4.011 (t)	0.994	23.5ub	79.7	NREL (11/95)	RTI, Ge substrate9
InP (crystalline cell)	24.2 ± 0.5 <sup>b</sup>	1.008 (ap)	0.939	31.15a	82.6	NREL (3/13)	NREL10
<b>Thin film chalcogenide</b>							
CIGS (cell)	22.9 ± 0.5	1.041 (da)	0.744	38.77h	79.5	AIST (11/17)	Solar Frontier11, 12
CdTe (cell)	21.0 ± 0.4	1.0623 (ap)	0.8759	30.25e	79.4	Newport (8/14)	First Solar, on glass13
CZTSe (cell)	11.3 ± 0.3	1.1761 (da)	0.5333	33.57g	63.0	Newport (10/18)	DGIST, Korea14
CZTS (cell)	10.0 ± 0.2	1.113 (da)	0.7083	21.77 <sup>a</sup>	65.1	NREL (3/17)	UNSW15
<b>Amorphous/microcrystalline</b>							
Si (amorphous cell)	10.2 ± 0.3 <sup>i,b</sup>	1.001 (da)	0.896	16.36e	69.8	AIST (7/14)	AIST16
Si (microcrystalline cell)	11.9 ± 0.3b	1.044 (da)	0.550	29.72a	75.0	AIST (2/17)	AIST16
<b>Perovskite</b>							
Perovskite (cell)	20.9 ± 0.7 <sup>j</sup>	0.991 (da)	1.125	24.92c	74.5	Newport (7/17)	KRICT17
Perovskite (minimodule)	17.25 ± 0.6 <sup>j,l</sup>	17.277 (da)	1.070d	20.66d <sup>h</sup>	78.1	Newport (5/18)	Microquanta, 7 serial cells18
Perovskite (submodule)	11.7 ± 0.4i	703 (da)	1.073d	14.36d <sup>h</sup>	75.8	AIST (3/18)	Toshiba, 44 serial cells19
<b>Dye sensitised</b>							
Dye (cell)	11.9 ± 0.4 <sup>j,k</sup>	1.005 (da)	0.744	22.47n	71.2	AIST (9/12)	Sharp20
Dye (minimodule)	10.7 ± 0.4 <sup>j,l</sup>	26.55 (da)	0.754d	20.19d <sup>o</sup>	69.9	AIST (2/15)	Sharp, 7 serial cells21
Dye (submodule)	8.8 ± 0.3j	398.8 (da)	0.697d	18.42d <sup>p</sup>	68.7	AIST (9/12)	Sharp, 26 serial cells22
<b>Organic</b>							
Organic (cell)	11.2 ± 0.3q	0.992 (da)	0.780	19.30e	74.2	AIST (10/15)	Toshiba23
Organic (minimodule)	9.7 ± 0.3q	26.14 (da)	0.806d	16.47 <sup>d,o</sup>	73.2	AIST (2/15)	Toshiba (8 series cells)23

## 2. MATERYAL VE YÖNTEM

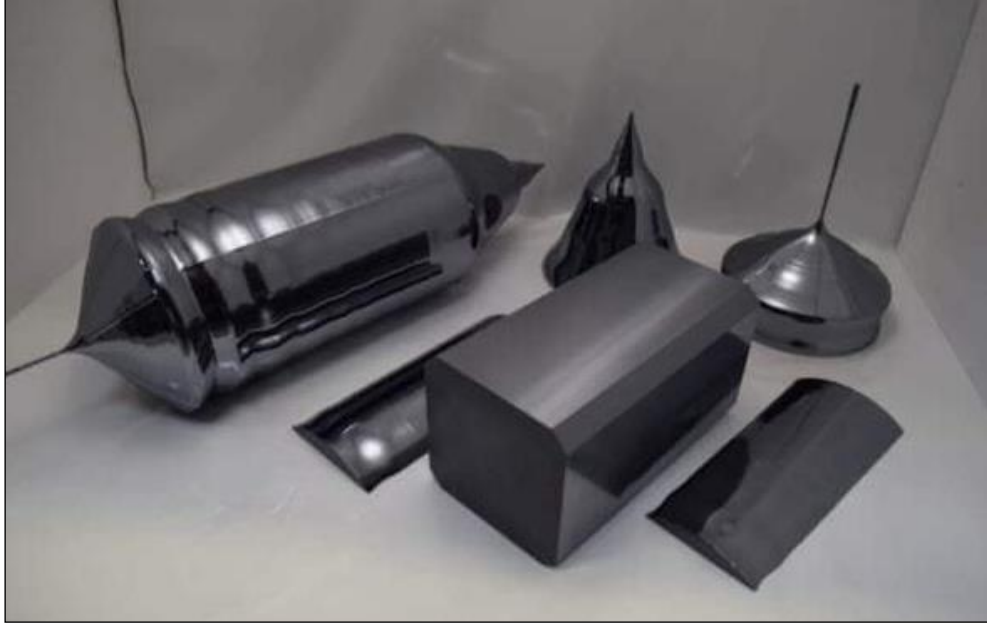
### 2.1. Si PUL ÜRETİMİ

Dünya üzerinde en çok bulunan elementlerden birisi olan Si, FV hücrelerin ana maddesi olarak güneş hücrelerinin üretiminde kullanılmaktadır. Ancak Si doğada çokça bulunmasına karşın saf olarak değil genelde oksijen ile bileşik yapmış hali olan SiO<sub>2</sub> olarak bulunmaktadır. FV yapılarının elde edilmesinde silisyumun kullanılabilmesi için çeşitli işlemlere tabi tutularak saflaştırılması gerekmektedir. Bunun için ilk işlem kumdaki SiO<sub>2</sub>'den Si ayrıştırılmasıdır. SiO<sub>2</sub> ve sisteme eklenen karbon (C) yüksek sıcaklık ark fırınlarında yaklaşık 2000 °C'ye maruz bırakılır. Bu ısıl işlem sonrasında SiO<sub>2</sub> indirgenerek metalürjik saflıkta Si elde edilmekte ve gaz formdaki karbon monoksit (CO) ortamdan uzaklaşmaktadır.



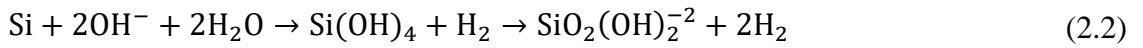
Elde edilen metalürjik Si saflık derecesi %98-%99,5 seviyelerindedir ve Si 'un güneş hücresinde kullanılabilmesi için takip eden saflaştırma işlemine tabi tutulması gerekmektedir. Siemens süreci ismi verilen saflaştırma işlemleri ile metalürjik Si güneş hücresinde kullanılabilecek %99.999 saflığa yükseltilir. Siemens süreci Si 'un 300 °C'de hidroklorik asit (HCl) ve ardından da 1200 °C'de hidrojen gazı (H<sub>2</sub>) ile tepkimeye sokulması ile ilerler.

Yukarıdaki işlemlerde anlatılan Si çok kristalli yapıdadır ve tek kristal formunu almasında kullanılan en yaygın yöntem CZ metodudur. Bu metot için yüksek saflıkta, içinde erime noktasından daha yüksek sıcaklığa sahip pota kullanılmaktadır. Başlangıç malzemesi çok kristal Si silindirik potada eritilir. İçinde erimiş malzeme bulunan pota dönerken çekirdek görevi gören tek kristal Si parçası pota içerisinde bulunan eriyik sıvıya daldırılır. Çekirdek kristal pota içerisinden yavaşça çekilmeye başlandığı sırada sıcaklığı azalır ve yüzeyinde kristalleşme başlar. Çekirdek kristal potadan çekilirken bir yandan da döndürülür. Çekme işlemi esnasında çekirdek tek kristal kısmını oluştururken, eriyik ve çekirdek (sıvı-katı) ara yüzeyinde ise kristalleşme meydana gelir. Böylelikle oluşan kristal yapı çekirdek kristal yapısının aynısı olacaktır [22]. Şekil 2.1'de CZ yöntemi ile üretilmiş Si külçesi ve kesilerek şekil verilmiş hali gösterilmektedir.



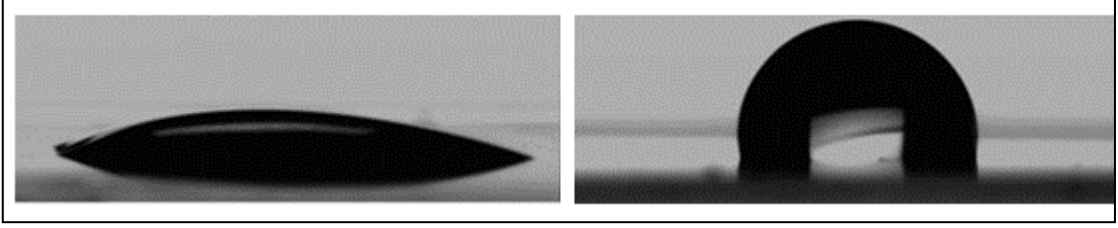
Şekil 2.1. Kesilme öncesi ve sonrası saf silisyum külçesi [23].

Külçe haline getirilen saf silisyumun güneş hücresi üretiminde kullanılabilmesi için önce ince tabakalar şeklinde doğranarak pul haline getirilmesi gerekir. Yapılan dilimleme işlemi sonrasında elde edilen pulların yüzeyinde oluşan kesim kaynaklı hasarların giderilmesi gerekmektedir. Pul, yüzeyinde oluşan kirlilik ve hasarları gidermek amacıyla sıcak Sodyum Hidroksit (NaOH) gibi yüksek alkali içeren solüsyonların içerisine daldırılır. Ardından izopropanol ile seyreltilmiş benzer solüsyon ile muamele edilir ve son işlem olarak da durulama yapılarak kurutulur. Si 'un aşınmasında hidroksil iyonlarının reaksiyonu aşağıda verilmiştir.



## 2.2. Si YÜZEY TEMİZLİĞİ

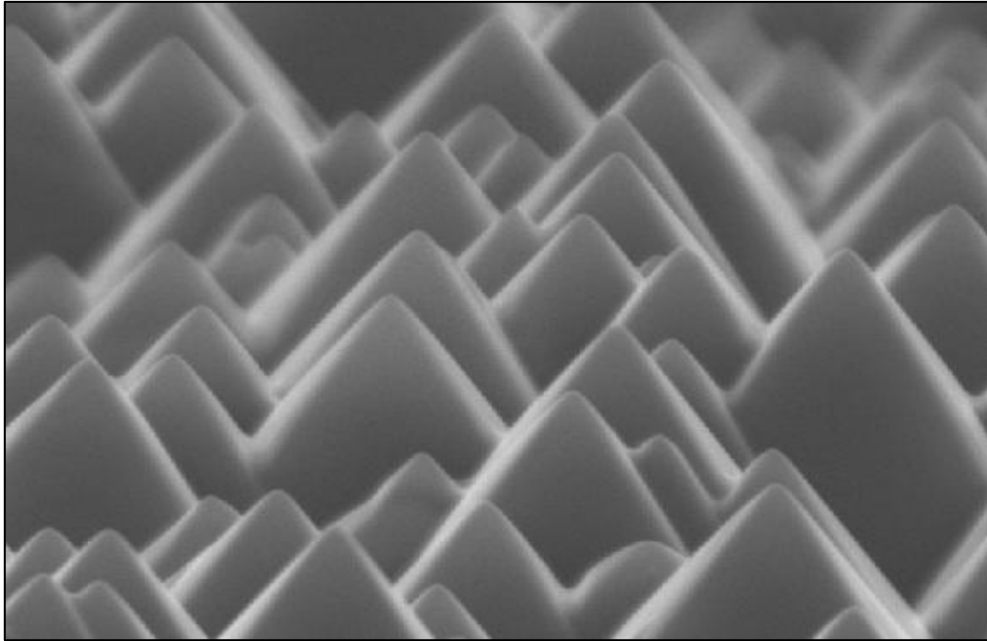
Güneş hücresi üretiminde pul yüzeyinin hazır hale getirilmesi, desenleme yapılması, gerekli aşamalarda aşındırma yapılması gibi birçok işlemin uygulanması gerekmektedir. Si pul yüzeyinin hazır hale getirilmesi için genel olarak standart temizlik prosedürlerinden olan RCA-1 [24] ve RCA-2 [25] kullanılmaktadır. Bu temizlik yöntemleri, pul yüzeyinde bulunan metal iyonları ve organik kirliliklerin ortamdan arındırılarak pul yüzeyinin temizlenmesini sağlar. RCA-2 temizlik işlemi sonrasında pul yüzeyinde ince bir oksit tabakası bırakarak hidrofobik olan pul yüzeyine hidrofilik özellik kazandırarak desenleme için daha iyi tutunum sağlar. Bu durum Şekil 2.2'de gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Sırasıyla hidrofilik yüzey ve hidrofobik yüzey gösterimi [26].

### 2.3. Si YÜZEY PÜRÜZLENDİRME

Si külçeler dilimlenerek Si pullar ele edilir. Pulların yüzeylerinde bulunan kesim kaynaklı kusurlar, pulun yüksek alkali içeren çözeltiler ile aşındırılmasıyla yüzeyden giderilir. Güneş hücrelerinde sıklıkla kullanılan (100) kristal yönelimli Si pulların bu işlem sonrasındaki yüzey görüntüsü Şekil 2.3'te gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Si yüzeyinin alkali çözeltiye maruz bırakılması sonrası SEM görüntüsü.

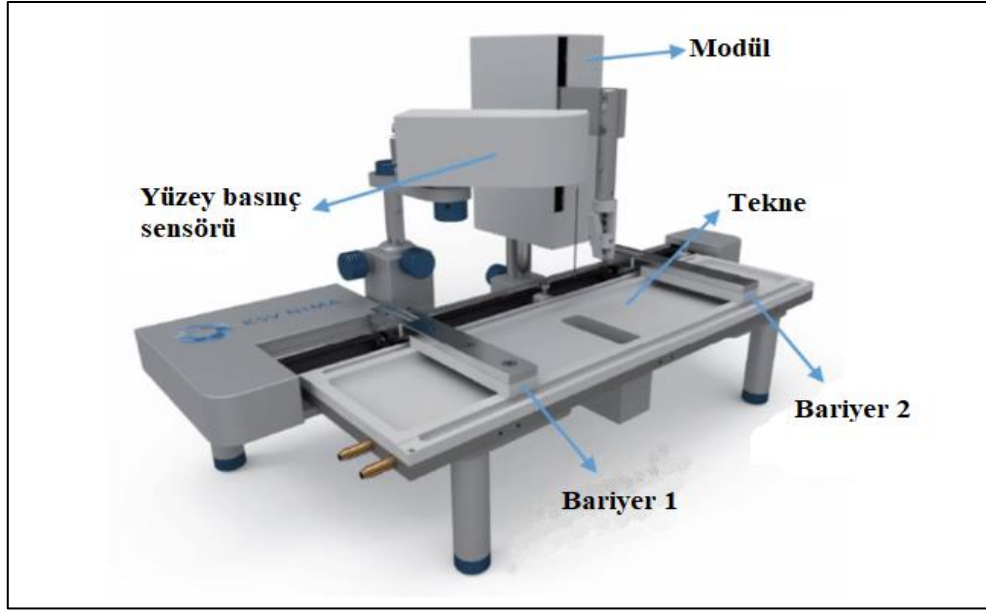
Si pulların parlatma işlemine tabi tutulduktan sonra uygun desenleme yöntemi kullanılarak pul yüzeyinde istenilen şekiller elde edilebilir. Bu işlem için Si yüzeyine serilen ve maskeleme görevi gören yapılara ihtiyaç duyulmaktadır. Çeşitli yöntemler kullanılarak bu yapılar yüzeyde oluşturulmaktadır. Desenlemede sıkça kullanılan yöntemlere örnek olarak optik litografi, iyon demeti litografisi [27], elektron demeti litografisi [28], atomik kuvvet mikroskobu litografisi ve Langmuir-Blodgett nanoküre desenleme [29] verilebilir.

Bu yöntemler, uygulama ve maliyet olarak kendilerine has avantajlara sahiptirler. Örneğin, elektron demeti ve iyon demeti litografisi gibi yöntemler kusursuza yakın desen elde edebilme imkânı ile avantaj oluşturmaktadır. Ancak, geniş alanlara uygulama zorluğu, uzun zaman sürmesi ve yüksek maliyet gerektirmesinden dolayı dezavantaj oluşturur. Diğer bir desenleme yöntemi olan Langmuir-Blodgett nanoküre desenleme yöntemi ise kusursuz desen imkânı sağlamasa da uygun maliyeti, uygulama kolaylığı ve kısa sürede geniş alanlara düzenli aktarım imkânı sağlamasıyla önemli bir avantaj sağlamaktadır. Bu avantajları kendinde bulundurması itibariyle geniş alanlarda yapılan çalışmalarda tercih edilebilmektedir.

### **2.3.1. Langmuir-Blodgett Yöntemi**

LB ince filmleri, sıvı yüzeyinde düzenli bir şekilde dizilmiş olan amfilik moleküllerin katı bir alttaşa aktarılmasıyla üretilmektedir. Amfilik moleküllerin bir kısmı hidrofobik özellik gösterirken diğer kısmı ise hidrofilik özellik göstermektedir [30].  $-CH_2$  ve  $-CH_3$  gibi moleküller apolar moleküllerdir ve molekülün kuyruk kısmını oluştururken,  $-COOH$  ve  $-OH$  gibi polar gruplar molekülün hidrofilik kafa kısmını oluşturmaktadırlar [31]. Bu yapılar ile ilk olarak su-hava ara yüzeyinde tek katman oluşturulmakta, ardından bu katmanın katı bir alttaş üzerine aktarılmaktadır. Bu aktarım katı alttaşın dışarıdan su içerisine daldırılması veya su içerisinden dışarıya çıkarılması ile yapılmaktadır. Burada önemli bir nokta daldırma veya çıkarma esnasında alttaşın belirli bir hız ve yönde hareket ettirilmesi gerektiğidir. Bu sayede ince tabaka kendiliğinden alttaş yüzeyine kolayca aktarılmış olacaktır. LB filmlerine artan ilgi, önceleri elle kontrol edilen mekanizmaların geliştirilmesine, tekne üzerinde tasarımlar yapılmasına ve daha iyi kontrol sistemleri geliştirilmesine neden olmuştur [32]. İlk zamanlarda bu yöntem için kullanılan teknelerin metal olması ve buna bağlı olarak metal iyonlarının sistemdeki sıvıya geçmesi problem oluşturmaktaydı. Bu sorunların önlenmesine yönelik cam materyaller kullanılmış olsa da son olarak tekne yapımında teflon (PTFE) kullanımına geçilmiştir. LB tekneleri kullanılarak tek veya daha fazla amfilik tabakanın katı yüzeyine aktarımı yapılabilmektedir. Ayrıca yüzey gerilimi ve basınç ölçümleri yapılabilmekte ve izoterm grafik verileri alınabilmektedir. Hareketli bariyerler sayesinde sürekli yüzey basıncı kontrol edilebilir, suyun yüzey alanı belirlenebilir ve su yüzeyine serilmiş olan maddelerin katı faz aralığına kadar sıkıştırılmasıyla ince film üretimi gerçekleştirilebilir. Tekne üzerinde maksimum alana ulaşmak için bariyerin tamamen açık konumda, minimum alana ulaşmak için ise bariyerin tamamen kapalı konumda olması gerekir.

Bir motora bağı olan bu bariyerin hareketi, bilgisayar ile kontrol edilmektedir. Hassas bir mikro terazi olan basınç sensörüne asılı durumdaki platin plaka veya kromotoğrafi kâğıdı ile yüzey basıncı ölçülür. Şekil 2.4'te bilgisayar kontrollü LB film kaplama cihazı ve bileşenleri gösterilmiştir [33].

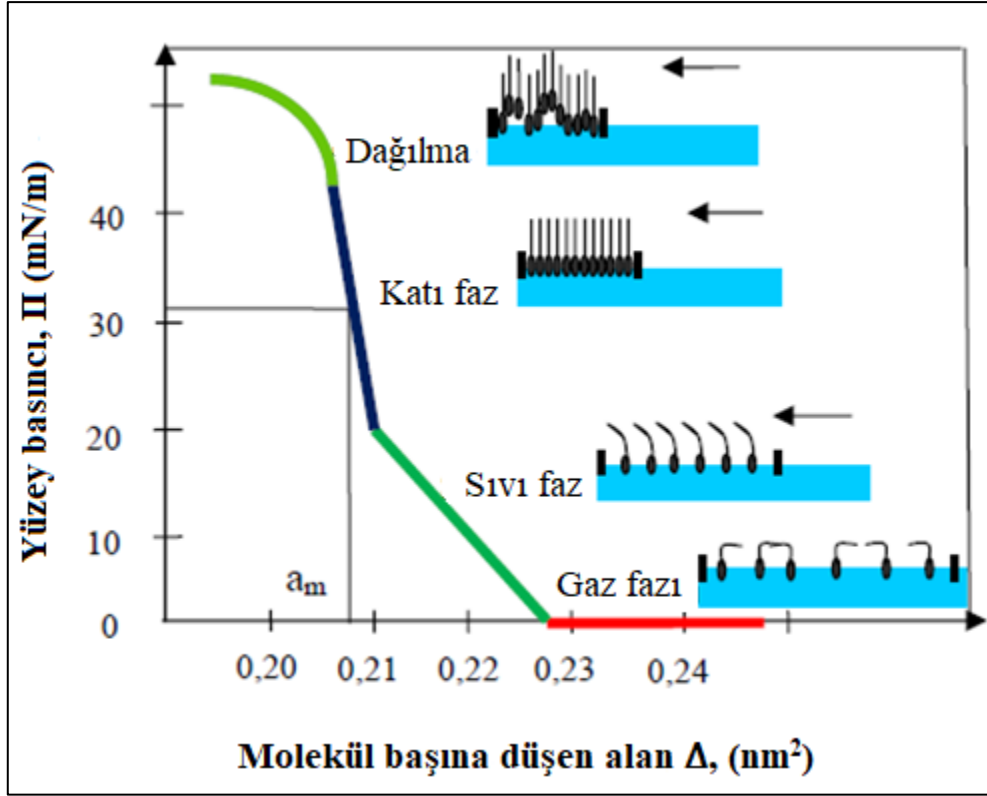


Şekil 2.4. Langmuir-Blodgett cihazı [33].

LB tekne ve bariyerlerin yapımında kullanılan yapı malzemesinin kir ve toza karşı itici özellikte olması gerekir. Çünkü teknede kalabilecek en ufak kirlilik dahi yüzey geriliminin değişmesine, dolayısıyla numune yüzeyine transfer sonrasında moleküllerin düzenli ve homojen dizilim gösterememesine neden olur. Bundan dolayı LB film teknesi ve bariyeri yapımında kir tutmama özelliğinden dolayı teflon yaygın olarak kullanılmaktadır. Günümüzde hidrofobik özelliği yüksek olan PTFE LB tekne ve bariyeri yapımında kullanılmaktadır [34]. LB filmelerinin oluşturulmasında toz ve kirlilik gibi etmenler dışında su-hava arayüzeyinde organize olan moleküllerin dizilimi etkileyen birçok etmen vardır. Ortam titreşimi ve sıcaklık bu etmenlere örnek olarak verilebilir. Bu etmenlerden cihazı korumak için uygun ortam sağlanmalı ve sabit yerleşim yapılmalıdır. Ayrıca sadece LB cihazının değil çalışılacak ortamın ve kullanılacak malzemelerin temizliği de çok önemlidir. LB sisteminde kirliliğe neden olan maddelerin başında arafaz sıvısı olan su gelmektedir. Sudaki kirlilik, yabancı maddeler ve iyonlardan kaynaklandığından film üretiminde ultra saf su kullanması gerekir. Cihazın bulunduğu ortamın havası da kirlilik oluşturabileceğinden bunların giderilmesi adına sistem mika ya da cam gibi saydam bir malzemedan yapılmış kapalı bir kutuya yerleştirilmelidir [35].

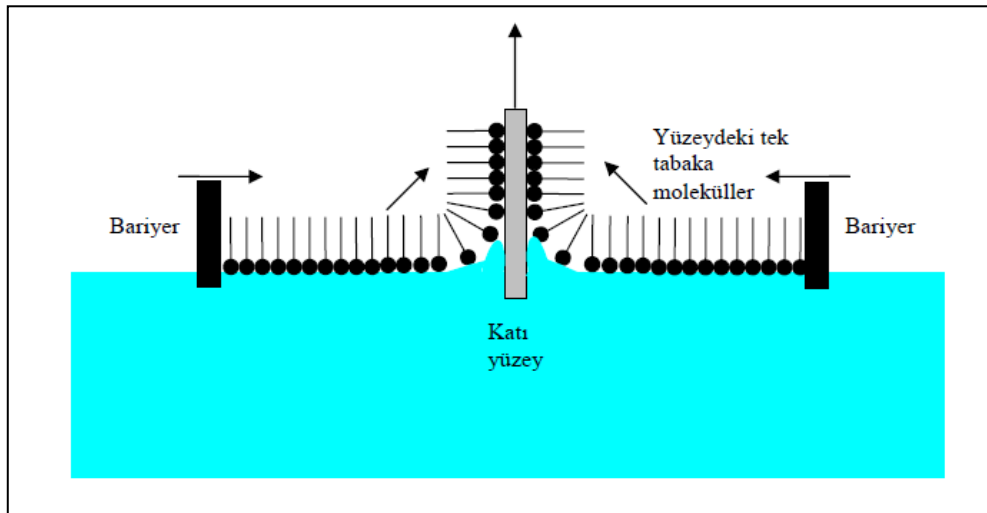
LB filmlerin katı yüzey üzerine transferi sırasında tek tabakanın yüzey basıncını ölçmek ve bu basınç değerini transfer anında kontrol etmek önemlidir. Katı yüzeye transfer anında yüzey basıncının sabit tutulması gerekir. Tek tabakanın su yüzeyi üzerindeki dağılımı, moleküllerin su yüzeyi üzerindeki kapladığı alana bağlıdır. Yüzey basıncı ise su yüzeyindeki molekül sayısı ve aralarındaki etkileşmeye göre değişir. Yüzey alanı, yüzey basıncına göre değişimi basınç-alan izoterm grafiği olarak bilinir. İzoterm grafiği bariyerlerin kapatılarak moleküllerin bir araya toplanması sırasında yüzey basıncının takibiyle elde edilir. Şekil 2.5'te örnek bir izoterm grafiği ve buna karşılık gelen moleküllerin su yüzeyi üzerindeki dizilişleri görülmektedir [36].

Su/hava arayüzeyinde yüzen moleküllerin davranışlarını anlamak, uygun filmin oluşturulması için önemlidir. Su-hava arayüzeyindeki film moleküllerinin yüzey basıncı ile yüzey alanı arasındaki değişimi irdelenir. İzoterm grafiği, su/hava arayüzeyinde yüzen moleküllerin katı bir alttaşa transferi için uygun basınç değerlerini verir. İzoterm grafiğinin elde edilmesinde sırası ile aşağıdaki işlemler izlenir. Hazırlanan veya hazır halde bulunan çözelti veya süspansiyon mikrolitrelik şırınga ile su-hava ara yüzeyine yavaşça damlatılır. Uygun dağılımın oluşması için bir süre beklenir [36]. Bariyerlerin açık olması, su/hava arayüzeyindeki moleküllerin geniş alana yayılmasını sağladığından moleküllerin kendi aralarındaki etkileşmeleri çok azdır. Bundan dolayı da yüzey basıncı yaklaşık olarak sıfırdır. Gaz fazı olarak adlandırılan bu durum dizilimin en düzensiz halidir. Bariyerlerin kapanmaya başlamasıyla alan gitgide daralır ve moleküllerin aralarındaki boşluklar azalmaya başlar. Moleküller arası mesafenin azalması ile birlikte yüzey basıncı artar. Daha düzenli dizilime sahip olan moleküller sıvı faz olarak adlandırılan yapıya sahip olurlar. Katı faz halinde ise, yüzey alanının sabit kalması ve sıkışmanın devam etmesinden dolayı yüzey basıncı artar. Gaz, sıvı ve katı fazlar Şekil 2.5'te şematik olarak gösterilmiştir. Bundan dolayı, moleküller su/hava arayüzeyinde çok daha düzenli bir şekilde dizilim gösterir. Aktarılabilecek moleküllerin alttaşa üzerine düzenli bir şekilde transferi bu fazda gerçekleştirilir. Eğer bariyerler kapatma işlemini devam ettirirse mevcut dizilim bozulmaya başlar ve dağılıma olarak nitelenen yığılmalar veya çift tabakalar oluşur. Çift tabaka veya yığılma oluşması sonucu düzgün film yapısı bozulacağından hedeflenen desen elde edilemez.



Şekil 2.5. İzoterm  $\Pi$ - $\Delta$  grafiği [36].

Su/Hava arayüzeyinde uygun dizilimdeki moleküller, bilgisayar destekli LB film teknesinde kontrol edilebilir hareketli bariyer mekanizması ile yüzey basıncı sabit tutularak aşağı-yukarı hareket ettirilen katı bir altaş üzerine aktarılabilir. Şekil 2.6'da su yüzeyinde bulunan kürelerin katı yüzeye aktarımı gösterilmiştir [36].

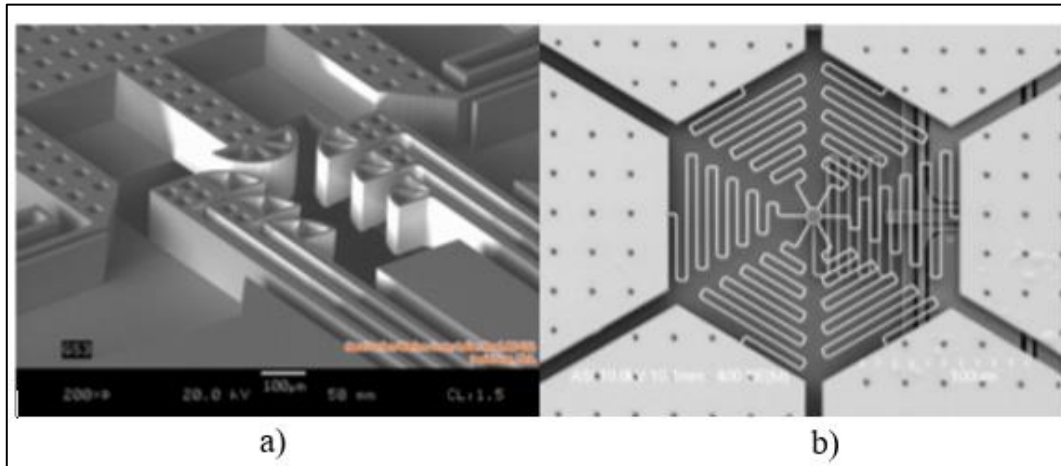


Şekil 2.6. Su yüzeyi üzerindeki moleküllerin katı yüzey üzerine transferi [36].

LB film transfer işlemi genellikle katı bir yüzey üzerine yapılmaktadır. Yüzey basıncı moleküller arasındaki etkileşme kuvvetinden daha büyük ise, alttaş üzerine transfer anında moleküller birbirlerinden uzaklaşmaz. Yüzey basınç değeri, kullanılan molekülün veya maddenin boyutuna, çeşidine ve doğasına göre farklılık gösterebilir. Amfililik moleküller genellikle yüzey basıncı 10 mN/m altında iken transfer olmazken, 40 mN/m gibi yüksek seviyelerden sonra dağılmaya uğrar. Katı yüzey hidrofilik (cam, SiO<sub>2</sub>, vb.) ise suyun içinden dışarıya doğru, hidrofobik (altın, silanized, vb.) ise dıştan içe hareket ettirilerek moleküllerin transfer işlemi gerçekleştirilir [36].

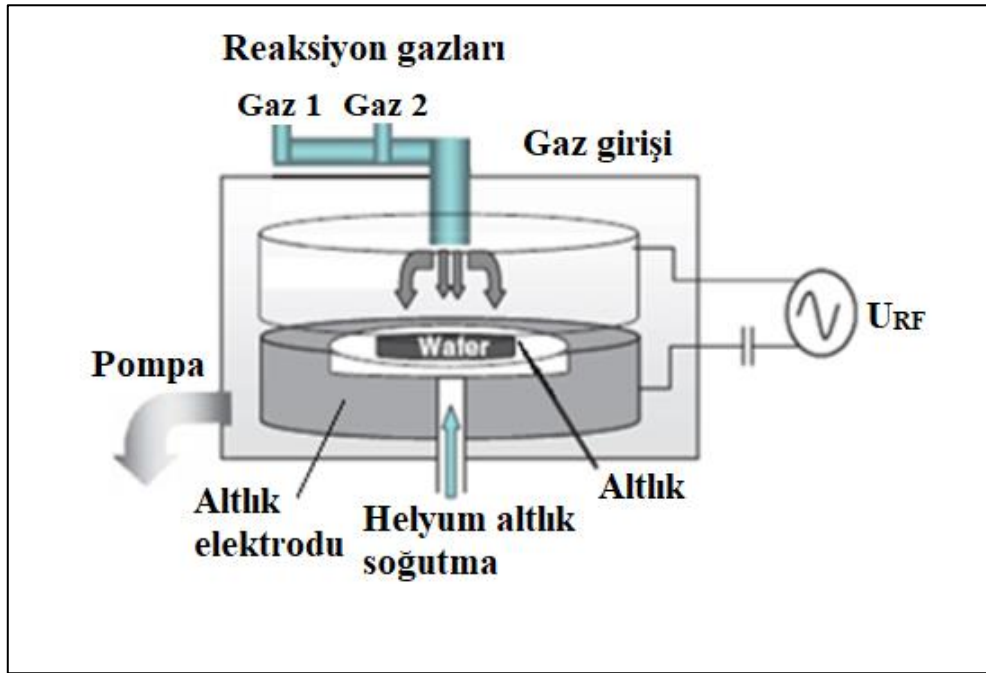
### 2.3.2. Kuru Aşındırma

Yarı iletken endüstrisinde silisyum üzerinde mikro veya nano boyutlarda yapılar oluşturmak oldukça önemli bir süreçtir. Her yıl bu yapıların oluşturulmasına yönelik AR-GE uygulamaları için önemli harcamalar yapılmaktadır. Elde edilmek istenen yapıların üretimi oldukça zorlayıcı olduğundan kullanılacak üretim metotları bir o kadar hassas nitelikte olması gerekmektedir [37], [38]. Böyle hassas uygulamalara için geliştirilen metotlardan arasında kuru aşındırma işlemleri öne çıkmaktadır. Aşındırma, alttaş yüzeyinde daha önceden belirlenmiş belirli kısımlardan malzeme kaldırılması şeklinde yapılmaktadır. Literatürde bu işlemler gövde (bulk) mikro üretim yöntemleri olarak adlandırılmaktadır. Gövde mikro üretimi, alttaş yüzeyinden malzeme kaldırmak suretiyle amaçlanan mikro yapıların oluşturulması işlemlerine verilen genel bir ifadedir. Bu yöntem kullanılarak MEMS gibi mikro ölçekli yapıya sahip cihazlar üretilebilmektedir. MEMS yapılarına ait SEM görüntüleri Şekil 2.7’de verilmiştir [37], [38], [40].



Şekil 2.7. MEMS yapıları a) Şok sensörü [39], b) Mikro ayna uygulaması [40].

Aşındırma izotropik ve anizotropik olarak iki kısma ayrılmaktadır. Alttaş malzemenin her yönden eşit hızlarda aşındırılması izotropik aşındırma, malzemenin her yönden farklı hızlarda aşındırılması ise anizotropik aşındırma olarak ifade edilmektedir [37]. Kuru aşındırma işleminde çeşitli aşındırıcı gazlar vasıtasıyla katı alttaş yüzeyinden malzeme koparılır. Çok düşük basınca sahip ortamda yapılan bu işlem, reaktif iyonların ve radikallerin oluşturulması ile sağlanan plazma atmosferinde yapılmaktadır. Bu sebeple bu aşındırma prosesine literatürde plazma ile aşındırma da denilmektedir. Plazma ile aşındırma veya reaktif iyon aşındırma 1979 ve 1989 yıllarından itibaren yarı iletken teknolojilerinde kullanılmaya başlanmıştır. Şekil 2.8’de reaktif iyon aşındırma sisteminin yapısı gösterilmiştir [37], [41].



Şekil 2.8. Reaktif iyon aşındırma sisteminin yapısı [37], [41].

Aşınma prosesi istenilen aşınma hızı, aşınma şekli, maske malzemesi ile Si arasındaki seçiciliğe göre koşullandırılır. Koşullandırma işleminde, aşındırılmak istenen malzemeye, kimyasal etkileşime girecek radikallerin oluşmasını sağlayacak reaktif gazlar ve bunların akış miktarları önceden belirlenip ortama verilir. Proses kazanında oluşan basınç dinamik dengenin bir sonucu olarak ortaya çıkar. Aynı anda ortamın pompalanmasıyla basınç istenilen seviyede sürekli sabit tutulur. Aşındırma işlemi için uygun ortam oluştuktan sonra ortama RF sinyali verilerek gazların reaktif iyonlara dönüşmesi sağlanır.

Altlık elektrotuna uygulanan gerilim vasıtasıyla Si yüzeyine doğru harekete geçirilen reaktif iyonlar, fiziksel ve kimyasal etkileşim ile Si yüzeyindeki atomların koparılmasını sağlamaktadır. Bu şekilde gaz iyonları vasıtasıyla aşındırma işlemi gerçekleşmiş olur [42]. Aşındırma işleminin gerçekleşebilmesi için kimyasal bağların kırılması gerekmektedir. Atomlar arası bağ enerjilerine ait veriler, yapılmak istenilen aşındırma reaksiyona dair önemli bilgiler verir. Silisyumun aşındırılabilmesi için plazmada oluşan reaksiyonlar sonucu Si-Si bağlarından daha kuvvetli bağ yapısı elde edilmesi durumunda silisyum aşındırılabilir. Bu basit tahminler deneysel olarak doğrulanmıştır. Çizelge 2.1'deki verilere göre Si-F bağları, Si-Si bağlarından kuvvetlidir. Bu durumda florinler (F<sup>-</sup>), silisyumu aşındırabilir demektir [37], [43].

Çizelge 2.1. Atomlar arası bağ enerjisi [42].

Bağ Türü	Bağ Enerjisi (kJ/mol)	Bağ Türü	Bağ Enerjisi (kJ/mol)
C-O	1080	Si-F	550
Si-O	470	Si-Cl	403
Si-Si	227	Si-Br	370

Kuru aşındırma karakter olarak kimyasal ve fiziksel aşınma süreçlerinin birbiri ile yarıştığı bir süreçtir. Aşındırılmak istenen alttaş ve en düşük düzeyde aşınması istenen fororezist gibi malzemeler arasındaki seçicilik, kimyasal aşınma sürecini baskın hale getirmek ile mümkün olmaktadır. Dik duvar profili ve yüksek aşınma hızları için, plazmadaki iyonların örnek yüzeyine çarpma hızlarını baskın hale getirmek, başka bir deyişle fiziksel aşınmayı hızlandırmak gerekir. Proses optimizasyonu ise, bu iki aşınma şeklinin istenen aşınma özelliklerine göre idealize edilmesidir. Kuru aşındırma işlemlerinde seçicilik, aşınma hızı, duvar profilindeki değişiklik, reaktant kimyası seçimi, gaz akış miktarları ve proses basıncı, RF ve ICP güçlerinin kontrolü ile yapılır [42]. Şekil 2.9'da SUNUM' da bulunan kuru aşındırma sisteminin görseli verilmiştir.



Şekil 2.9. SUNUM’ da bulunan kuru aşındırma sistemi.

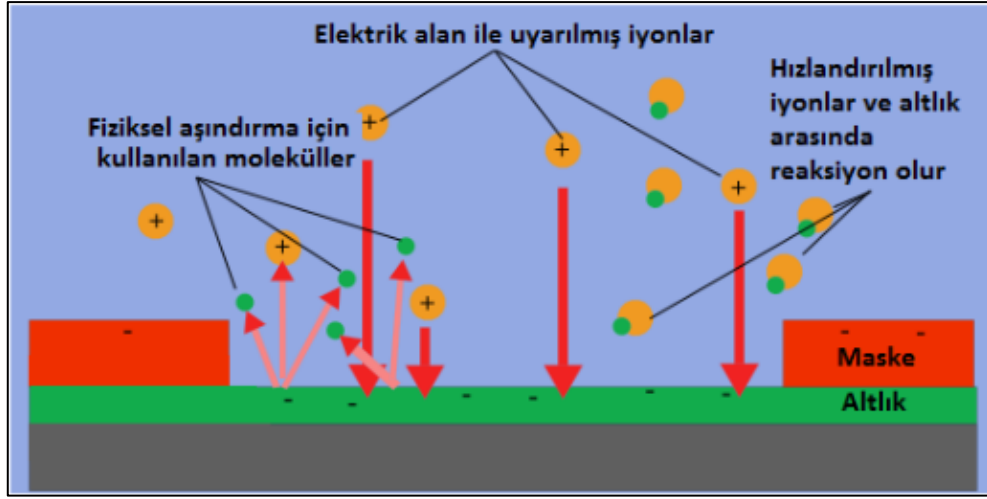
Aşındırma işleminin gerçekleştiği plazmada iki çeşit bileşen mevcuttur: Bunlar radikaller ve nötr bileşenlerdir. Ortamdaki nötr bileşenler, miktar ve boyut olarak radikallere göre daha fazladır. Gaz molekülleri ve elektronlar birbirleri ile çarpıştıklarında ayrışır ve radikaller meydana gelirler. Bazı durumlarda ise nötr iyonlar ve elektronlar etkileşimi ile nötr moleküllerden nötr radikaller oluşturmaktadır. Plazma ortamında gaz fazında gerçekleşen reaksiyonlarda birden fazla mekanizma bulunmaktadır. Plazma deşarjı sayesinde iyonlar ve uyarılmış nötraller oluşur ve hem iyonlar ve hem de nötraller aşındırma işleminde oldukça önemli bir role sahiptir. Elektriksel olarak yüksüz özellikteki bileşenlerin, yönlendirilmeden veya çok az yönlendirilerek altlığa ulaşarak aşındırma gerçekleştirmesi durumunda çok veya az uçucu nitelikte olan reaksiyon ürünleri meydana gelmektedir. Kimyasal reaksiyonlar hızlı bir şekilde meydana gelmesi ve elde edilen bileşiklerin yeteri kadar uçucu olması durumuna ise yüzey çok daha hızlı aşındırılabilir. Yüzeyde kimyasal reaksiyonların bağlı olarak gerçekleşen aşındırma olayı altlığın bütün yüzeylerinde aynı hızda meydana gelir. Buna istinaden kimyasal aşındırma işlemi çoğunlukla izotropik özellik göstermektedir [44]. Plazma deşarjı içerisinde florince engin bileşiklerden florin radikalleri elde edilir.  $SF_6$ ,  $CF_4$ - $C_4F_8$  ve  $NF_3$  en çok kullanılan florin bileşiklerine örnek olarak verilebilir. Diğerlerine ait örnekler Çizelge 2.2’ de verilmiştir [43]. Elde edilen reaksiyon ürünü  $SiF_x$  ( $x= 1,2,3,4$ )’tir.

Reaksiyon ürünü olarak SiF<sub>4</sub>, dışarıdan herhangi bir fiziksel müdahaleye gerek duymadan yeterince uçucu özelliğe sahipken, SiO<sub>2</sub> ve fotorezist gibi malzemeler düşük uçuculuğa sahiptir. Plazma reaktöründe en çok aşındırıcı gaz bileşenleri bulunurken, aşındırma reaksiyonu ürünleri ise miktar olarak ikinci sıradadır ve oranı yaklaşık %10'a tekabül etmektedir. Ortamda bulunan uyarılmış nötraller ise miktar olarak çok düşük bir yüzdeye sahiptir. Ancak plazma içerisinde bulunan iyonlar, 1:100,000 gibi bir oranla tüm bileşenlere göre daha az miktarda olmasına rağmen mekanizma için oldukça önemlidirler [37], [43].

Çizelge 2.2. Aşındırıcı gazlar [43].

Florinler	Klorinler	Brominler	Stabilize Ediciler	Temizleyici ve Pasive Ediciler
CF <sub>4</sub>	Cl <sub>2</sub>	HBr	He	O <sub>2</sub>
SF <sub>6</sub>	BCl <sub>3</sub>		Ar	CF <sub>4</sub>
CHF <sub>3</sub>	SiCl <sub>4</sub>		N <sub>2</sub>	C <sub>4</sub> F <sub>3</sub>
NF <sub>3</sub>	CHCl <sub>3</sub>			
C <sub>2</sub> F <sub>6</sub>				
C <sub>4</sub> F <sub>3</sub>				
XeF <sub>3</sub>				

Plazma içerisinde nötr gaz moleküllerinin plazma içerisindeki iyonlar ile çarpışması sonucu oluşan ve ikinci en önemli bileşen olan katyonlar, aşındırma işleminin yönlü olmasını sağlamaktadır. Elektriksel olarak yüklü olan iyonlar, altlık elektrotuna doğru gerilim veya RF gücü uygulandığında altlığa doğru yönlendirilip yüzeye dik bir biçimde bombardıman yapılabilmektedir. İyonların yüzeye çarpmasıyla birlikte plazma içerisinde yönlü olarak aşındırmayı sağlayan mekanizma oluşur. Bu yönlenme sonucunda iyonların büyük kısmı alttaş tabanına çarparken, az bir kısmı yan duvarlara çarpmaktadır. Gelen iyonlar sahip oldukları kinetik enerjilerini doğrudan çarptıkları yüzeye transfer ederler. İyonların miktarının kimyasal olarak aktif olan nötr bileşenlere nazaran daha az olmasına rağmen, enerjik bir şekilde yüzeye çarpmaları aşındırma işlemi çok önemli oranda etkilemekte ve lokal bir şekilde devam etmesini sağlamaktadır. Reaktif ve reaktif olmayan iyonlar ile yapılan aşındırma işlemi temsili olarak Şekil 2.10'da gösterilmektedir [37], [41].



Şekil 2.10. Reaktif iyonlarla yapılan aşındırmanın temsili gösterimi [44].

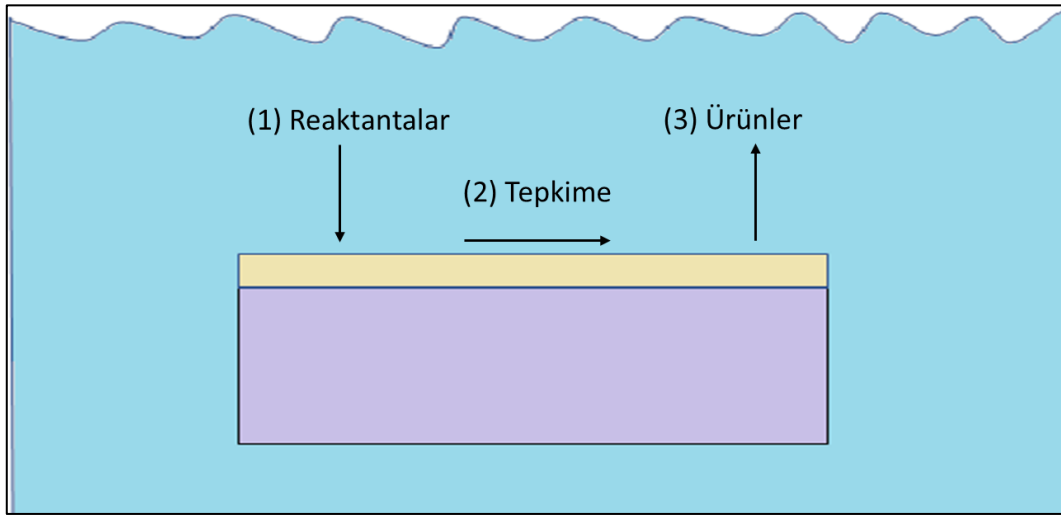
Silisyum aşındırılırken plazma içerisine ilave edilen farklı bileşenler ile prosesin kimyasal yapısı istenen şekilde değiştirilip ve istenmeyen etkileri elimine edilebilmektedir. Buna örnek olarak, halojenlerden oluşturulan radikaller reaktiviteyi düşürmektedir. Klorin ve Bromin bileşikleri silisyum ile yavaş bir şekilde reaksiyona girdiğinden reaksiyon ürünlerinin uçuculuğu azalmaktadır. İyon bombardımanı yoluyla bu tür kalıntı filmler yüzeyden uzaklaştırılabilmektedir. Plazma içerisine az miktarlarda oksijen ve azot ilave edilmesi durumunda ise bu sefer yan duvarların pasivasyonu kuvvetlenmektedir. Yan duvarların aşındırma işleminden korunması anizotropik aşındırma işlemi için oldukça önemlidir [42], [44]. Silisyum için florin tabanlı plazma ile aşındırma prosesi ile aşındırma hızı, aşındırma derinliği ve maske seçiciliği gibi parametreleri arttırmak ve arzu edilen mikro formların elde edilmesi için kullanılan en önemli yöntemdir. Buna karşın florin radikallerinin sahip olduğu yüksek kimyasal reaktivitesi ve reaksiyon ürünü olan silisyum floritlerin yüksek uçuculuğa sahip olmasından dolayı proses oldukça izotropik karakter göstermektedir. Florin radikallerinin silisyum ile reaksiyonunun başlatılması ve desteklenmesi veya yüzeydeki reaksiyon ürünlerinin kaldırılması için iyon desteğine gerek yoktur. Bu durumda yan duvar pasivasyonunun oluşturulabilmesi için farklı teknikler kullanılarak anizotropiklik sağlanabilir.

Derin Reaktif İyon Aşındırmanın (DRIA) bir önceki konuda bahsedilen RIA' dan farkı, derin, yüksek boy/en oranına sahip ve anizotropik özellikteki formların elde edilmesi için, sadece yönlendirilmiş iyonlar vasıtası ile değil, formların yan duvarlarını pasif hale getirmek suretiyle de sağlanabilmesidir.

DRIA teknolojileri arasındaki farklar, yan duvar pasivasyonu oluşturma konusunda kullanılan farklı metotlardan kaynaklanmaktadır. Bu farklılıklardan dolayı anizotropiyle beraber bütün aşındırma prosesinin performansı etkilenmektedir [37].

### 2.3.3. Islak Aşındırma

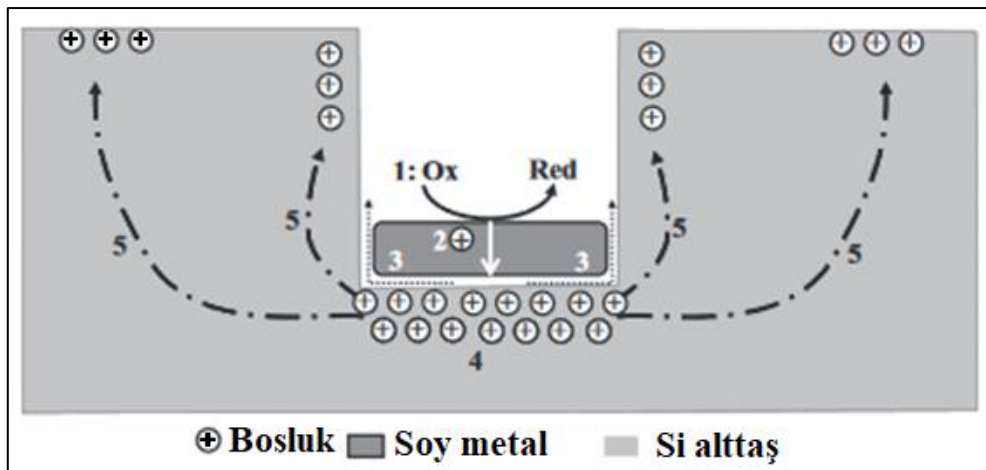
Sıvı kimyasallar (aşındırıcılar) kullanılarak numune yüzeyinden malzeme kaldırma işlemine ıslak aşındırma denir. Bu yöntem ile metal filmler, yarıiletkenler ve yalıtkanlar aşındırılabilir. Ayrıca kirli yüzeylerin temizlenmesi, doğal oksit tabakalarının kaldırılması amacıyla da kullanılabilir. Hız, seçicilik, homojenlik ve yüzey hasarı gibi parametreler yapılacak uygulamalar öncesinde dikkatle değerlendirilmelidir [45]. Bu yöntemde numune yüzeyinde elektronik hasarların yok denecek kadar az olması, yöntemin seçimi açısından avantaj oluşturmaktadır. Ayrıca geniş uygulama alanı, düşük maliyet ve kimyasal seçicilik gibi artıları da vardır. Islak aşındırmanın işleyişi numune yüzeyinde gerçekleşen kimyasal tepkimeler üzerine dayalıdır. Difüzyon kanalıyla aktarılan aşındırıcılar, Şekil 2.11’de gösterildiği gibi yüzeyde kimyasal tepkimeye girer ve çözme işlemiyle madde kaldırmaya başlar [46], [47].



Şekil 2.11. Temel ıslak aşındırma mekanizması [46].

Metal destekli kimyasal aşındırma ıslak aşındırmanın bir çeşididir ve silisyumun aşındırılması yönelik ilk uygulama 1997’de bildirilmiştir. Alüminyum kaplı bir Si tabakanın HF, HNO<sub>3</sub> ve H<sub>2</sub>O’dan meydana gelen çözelti içerisinde aşındırılmasıyla gözenekli Si elde edilmiştir. Si nano/mikro yapıların kontrollü olarak üretilmesi amacıyla geliştirilen birçok yöntemden birisi olan bu metot, düşük maliyetli oluşu ve basit uygulanabilmesi ile bu yapıların elde edilmesine sıkça tercih edilmektedir [48].

Bu aşındırma prosedüründe, kısmi olarak soy metalle kaplanmış olan bir Si alttaş, HF ve bir oksitleyici ajan ile reaksiyona tabi tutulurken, soy metalin altında kalan kısım, metal kaplamanın bulunmadığı kısma göre çok daha fazla aşınmaktadır. Buna bağlı olarak da soy metalin bulunduğu kısım daha derine ilerleyerek gözenekleri veya telleri meydana getirir. Bu şekilde elde edilen yapıların şekilleri daha önce yüzeyde oluşturulan desen ile direkt bağlantılıdır. Aşındırma mekanizması tam olarak bilinemese de aşındırma sırasında Si atomlarının metal ile Si ara yüzeyinde oksitlenerek çözüldüğü varsayılmaktadır. Yapılan çalışmalara göre yayınlanan sonuçlara göre, metal destekli kimyasal aşındırma işlemini açıklayan bir resim Şekil 2.12’de gösterilmiştir [48].



Şekil 2.12. Metal destekli kimyasal dağlamada yer alan işlemlerin şeması [48].

- (1) Oksitleyici madde, soy metalin katalitik aktivitesine bağlı olarak soy metalin yüzeyini indirger.
- (2) Bu indirgeme nedeniyle ortaya çıkan delikler, soy metal sayesinde ilerleyerek soy metalle temas halinde olan silisyumun içine yerleşir.
- (3) Si, yayılan delikler tarafından oksitlenerek Si/metal ara yüzeyinde HF ile çözülür. Reaktant (HF) ve yan ürünler, Si ve soy metal arasındaki ara yüz boyunca yayılır.
- (4) Deliklerin konsantrasyonu Si/metal ara yüzeyinde en yüksektir. Bu nedenle, metal ile temas halinde olan Si, HF tarafından metal kaplama içermeyen çıplak bir Si yüzeyinden çok daha hızlı kazınır.
- (5) Delikler, Si/metal ara yüzündeki delik tüketimi oranı delik enjeksiyon oranından daha küçükse, soy metalin altındaki Si' den metal dışı alanlara veya gözenek duvarına yayılır.

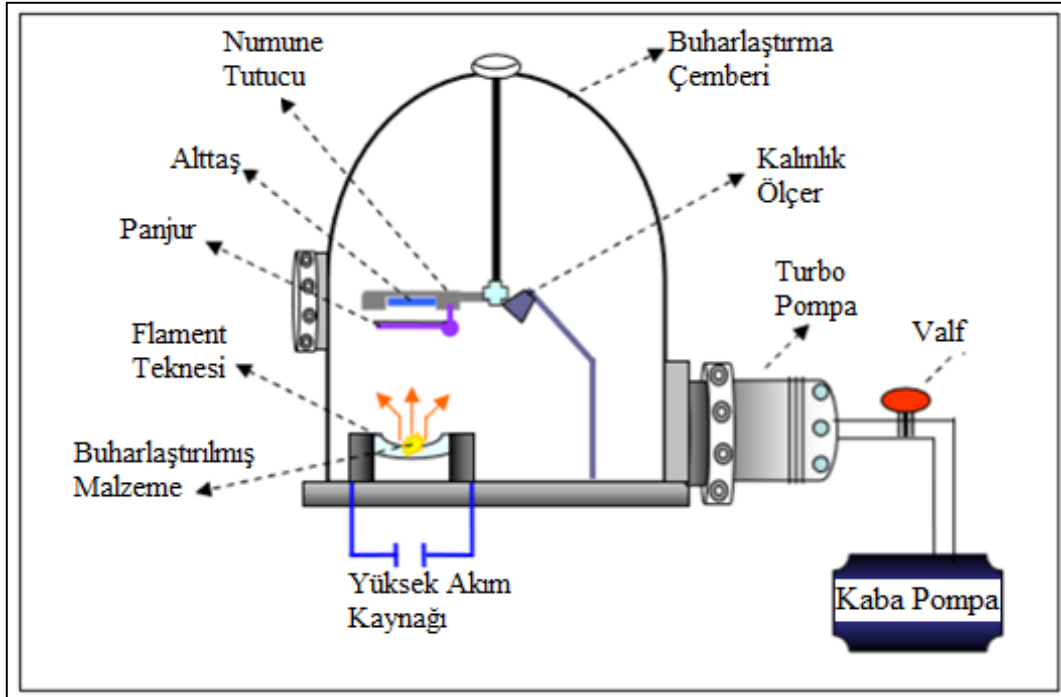
Bu nedenle, gözeneklerin metal dışı bölgeleri veya yan duvarları kazınabilir ve elektrokimyasal veya leke aşınması durumuna benzer mikro gözenekli silikonlar oluşturabilir [48]. MaCE aşındırma işleminde Gümüş (Ag), Altın (Au), Platin (Pt) ve Paladyum (Pd) en sık kullanılan soy metallerdir. Bunlar Si tabaka üzerine çeşitli metotlar kullanılarak biriktirilebilmektedir. Termal buharlaştırma [48], [49], püskürtme [48], [50], elektron demeti buharlaştırması [48], [51] ve elektrotsuz biriktirme [48], [52], elektrotlu biriktirme [48], [53] bu yöntemlere örnek olarak verilebilir. Si'nin MaCE ile desenli yapılarının elde edilmesinde, yüksek vakum altında fiziksel olarak birikim (örneğin, termal buharlaşma, püskürtme ve e-ışın buharlaştırma) daha uygundur. Çünkü oluşturulan soy metalin morfolojisi bu yöntemler ile daha basit bir şekilde kontrol edilebilir. [48], [54].

#### **2.3.4. Metal Buharlaştırma**

Termal buharlaştırma yöntemi kaplanmak istenen malzemenin ısıtılarak buharlaştırılması mantığına dayanır. Malzemenin buharlaştıktan sonra numune yüzeyinde tutunarak ince film şeklinde birikim yapar. Oluşan metal buharı ile atmosfer arasında oluşması kaçınılmaz reaksiyonların önlenmesi için sistem genelde  $10^{-5}$ - $10^{-6}$  Torr gibi yüksek vakumda çalıştırılır. Bu yüksek vakumda, başka bir tabirle düşük basınçta, buhar atomunun hareket yönü vakum odası boyutları ile benzer düzene sahiptir. Dolayısıyla buharlaşan bu parçacıklar, buharlaştırma kaynağından numune yüzeyine doğru düz çizgiler halinde ilerler. Böylece, özellikle buharlaşma kaynağı tarafından doğrudan erişilemeyen bölgelerde 3D nesnelere "gölgelenme" meydana gelir [55]. Bu sistemlerde malzemenin ısıtılması çeşitli yöntemler kullanılarak yapılmaktadır. Rezistansla ısıtma ve yüksek enerjili elektron demeti ile bombardıman işlemleri bunlara örnek olarak verilebilir. Termal buharlaştırma sistemine şematik gösterimi Şekil 2.14'te verilmiştir.

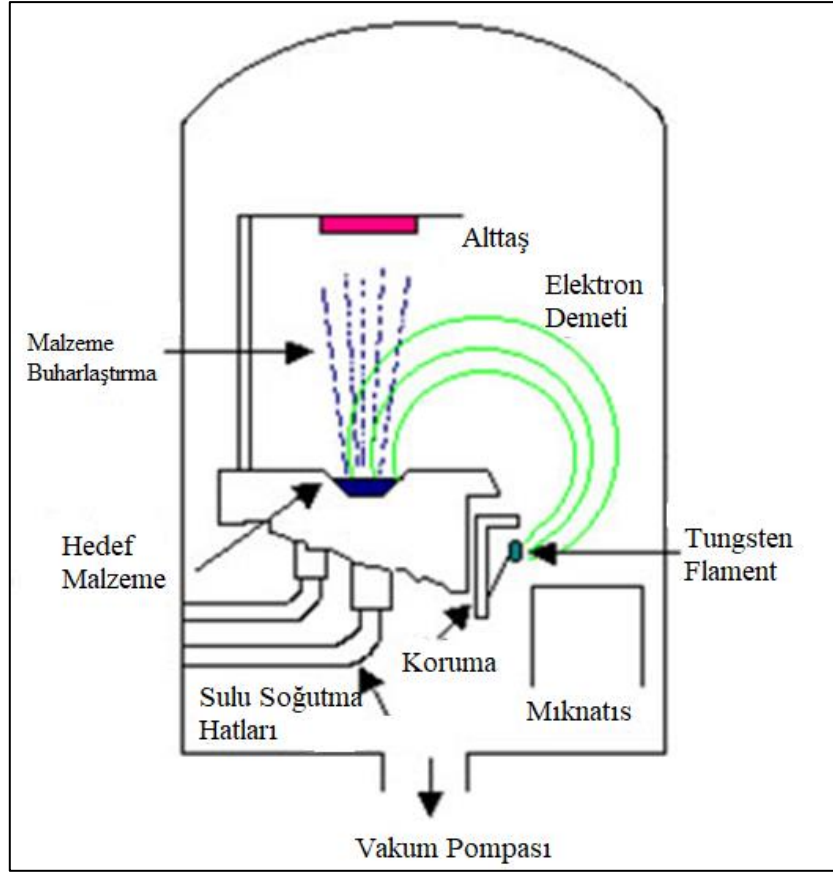
Bu yöntemde genel olarak malzemenin buharlaştırılabilmesi için yüksek sıcaklıklara gerekir ve bu da filaman teknesinden yüksek akım geçirilerek yapılır. Buharlaşmanın oluşabilmesi için gerekli olan sıcaklığın elde edilmesi için gerekli olan akım değeri, filamentli teknenin direncine göre değişiklik gösterir. Metal filmin numune üzerinde biriktirilmesi ve kalınlık ayarlama işlemlerinin kontrolü panjur vasıtasıyla sağlanır. Numune üzerinde iyi bir film elde edilebilmesi için buharlaştırma işleminin  $10^{-6}$  Torr gibi yüksek vakumlar altında yapılması gerekir.

Bu ortamın oluşturulmasında turbo moleküler ve mekanik pompalar kullanılır. Kaplama kalınlığı, kalınlık izleyicisi ile takip edilebilir ve elde edilmek istenen kalınlık değerlerine ulaşıldığında panjur kapatılır [55].



Şekil 2.13. Vakum Termal Buharlaştırma Sistemi [56].

Elektron demeti ile buharlaştırma sisteminde yüksek akım değerlerinin flaman üzerinde gösterdiği etki ile yüksek sıcaklık elde edilir. Flamandan elektron salınımı bu sıcaklıkta gerçekleşir ve açığa çıkan elektronlar yüksek gerilim ile ivmelendirilir. İvmelendirilen elektronlar bir manyetik alan vasıtasıyla yönlendirilir ve pota içinde bulunan malzeme üzerine düşürülür. Yüksek enerjiye sahip bu elektronların bombardıman edilmesiyle pota içindeki sarf malzeme ısınarak eriyik hale gelir ve sonrasında buharlaşır veya direkt süblimleşir. Bu şekilde buharlaşan malzeme, potanın üstünde bulunan numune üzerine birikir [57], [58]. Şekil 2.14'te elektron demeti ile buharlaştırma sistemi şematik olarak gösterilmiştir [60].



Şekil 2.14. Elektron demeti buharlaştırma yönteminin şematığı [59].

## 2.4. KATKILAMA

Yarı iletken özelliğe sahip maddelere çok az miktarda katkı atomu eklenerek elektriksel özellikleri değiştirilebilir. Yarı iletken kristale madde katkı atomlarının yerleştirilmesine katkılama denilirken ana yapı ise katkılı malzeme olarak adlandırılmaktadır. Her bir silisyum atomu 14 elektrona sahiptir ve dış yörüngesinde 4 elektron bulunmaktadır. Değerlik elektronları olarak ifade edilen bu elektronlar, diğer silisyum atomları ile bağ oluşturarak kristal silisyum yapısını meydana getirir. Saf haldeki silisyum kristaline son yörüngesinde 5 elektronu bulunan fosfor (P) ile katkıldığında, silisyum ve fosforun dörder elektronu kendi aralarında bağ oluştururlar. Fosforun beşinci elektronu ise boşta kalır ve zayıf bir bağ ile bağlı halde bulunur. Bir elektron fazlalığından dolayı ana yapı negatif kabul edilir. Dolayısıyla en küçük bir enerjiye maruz kaldığında atomdan ayrılarak silisyum atomunun iletkenlik bandına çıkar. Fosfor gibi katılmış olduğu yapıya elektron veren atomlara verici denir. Bu şekilde katkılanmış olan ve elektron fazlası olan yapılara n-tipi yapılar denilmektedir.

Aynı şekilde fosfor yerine değerlik elektron sayısı üç olan boron (B) ile katkılama yapıldığında, silisyumun dört elektronuna karşılık boronun üç elektronu bağ yapısına katıldığından ortaya boşluk (hole) denilen durum çıkar. Elektron eksikliğinden dolayı oluşan boşluğu en yakın elektron doldurur ancak bu sefer de elektronun eski yerinde boşluk oluşur. Bu şekilde sürekli bir dönüşüm ve boşluk oluşumu ortaya çıkar. Bundan dolayı da genel yapının yükü pozitif olarak kabul edilir ve bu yapılar p-tipi olarak ifade edilir. Gerek n-tipi gerekse p-tipi özellikli yapılar kendi içlerinde nötr halde bulunur. Bu yapılar dışarıya karşı herhangi bir elektriksel yük ortaya koyamazlar. N-tipi yarı iletkenlerde elektronlar çoğunluk taşıyıcı, p-tipi yarı iletkenlerde ise boşluklar azınlık taşıyıcıdır. P-tipinde ise durum tam tersidir. Elektronlar elektrik alan ile ters yönde hareket eder boşluklar ise aynı yönde hareket ederler.



### 3. BULGULAR VE TARTIŞMA

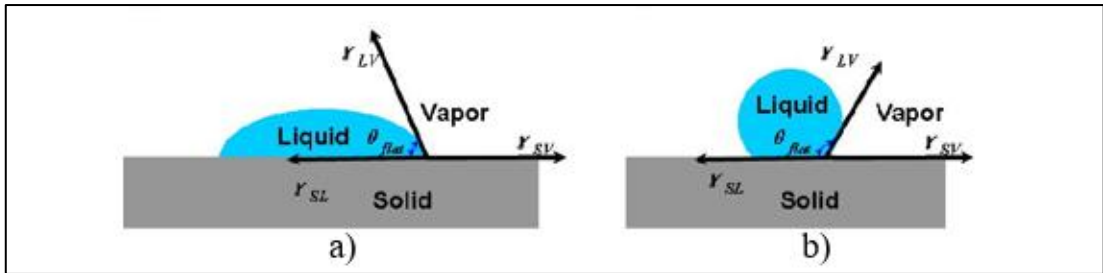
Mikro boyutlu tel dizilerinin düzenli olarak üretilmesinde desenleme işlemi önemli bir aşamadır. Buna yönelik yapılan çalışmalarda mikro boyutlu polistren (PS) küreler kullanılmıştır. Kürelerin numune üzerine aktarımında ise Langmuir-Blodgett Nanoküre Desenleme Yöntemi (LB-NSL) tercih edilmiştir. Bu yöntem, kürelerin kolaylıkla geniş alanlarda düzenli ve homojen bir şekilde bir araya toplanmasına ve katı yüzeyine aktarılmasına imkân vermektedir.

Pul üzerine aktarılan sıkı paketlenmiş halde bulunan küreler, Reaktif İyon Aşındırma (RIA) sistemi kullanılarak oksijen plazması ortamında kısmen aşındırılmıştır. Bu işlem ile küreler arasındaki boşluk artmış fakat kürelerin konumlarında ve yapılarında değişme olmamıştır. Bu aşamadan sonra küreler, metal buharlaştırma işleminde maske görevi görerek ince film metal tabakasının oluşturduğu bal peteği deseninin elde edilmesini sağlamıştır. Ardından bu küreler ultrasonik banyo ortamında tolüen içerisinde çözülerek ortamdaki uzaklaştırıldı. Son olarak silisyum pulun Metal Destekli Kimyasal Aşındırma (MaCE) yöntemi ile aşındırılmıştır. Bu yöntemde pul yüzeyine kaplanan soy metal (Au) çevresinde gerçekleşen oksidasyon-reduksiyon reaksiyonları ile Au ince film altında kalan silisyum tabakanın aşınması ile mikron ölçekli çaplara sahip teller elde edilmiştir. Bu çalışmaların ilk aşaması olan, Si pulun temizlik prosedürlerinden geçirilip daha sonra LB-NSL ile yapılan desenleme işlemi TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi Malzeme Enstitüsünde bulunan Temiz Oda'da yapılmıştır. Bir sonraki aşamada pul yüzeyine serili mikro kürelerin boyutlarının küçültülmesi, buna bağlı olarak küreler arası oluşan boşlukların Elektron Demeti Buharlaştırma (e-Beam Evaporation) yöntemi ile metal kaplanması ve son olarak da Metal Destekli Kimyasal Aşındırma (MaCE) yöntemiyle aşındırılarak mikrotellerin elde edilmesi işlemleri Sabancı Üniversitesi Nanoteknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi (SUNUM) Temiz Oda Laboratuvarında yapılmıştır.

### 3.1. Si MİKROTELLERİN ÜRETİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

#### 3.1.1. Si Pulun Temizlenmesi

Bu tez çalışmasında, nano/mikrotellerin üretiminde p-tipi boron katkılı (100) yönelimine sahip 3'' çapında Si pul kullanıldı. Si pul, ilk olarak temizlik aşamalarından geçirilerek yüzeyinde bulunabilecek organik ve katı (toz vs.) kirlilikler temizlendi. Bu kapsamda Si pul alkol-aseton-alkol-su sıralaması ile yıkandı ve azot (N) gazı ile kurutuldu. Ardından Si pul üzerinde bulunan doğal oksit tabakası, pulun %2'lik seyreltik hidroflorik asit (HF) çözeltisi içerisinde yaklaşık 2 dk. bekletilmesiyle aşındırılarak kaldırıldı. Kullanılan kimyasalın HF gibi kuvvetli bir asit olması nedeniyle bu işlemde kap olarak ISOLAB marka 1000 ml hacimli PTFE (teflon) beher kullanıldı. Teflon beher, diğer plastik malzemelere göre kimyasal, mekanik ve sıcaklık dayanımının çok daha yüksek olmasından dolayı tercih edildi. Aşınma sonrası hidrofilik olan pul yüzeyinin hidrofobik yapıya dönüştüğü gözlemlendi. Oksit tabakasının kaldırılması ile hidrofobik özellik kazanan pul yüzeyinin tekrar hidrofilik hale gelmesi gerekmektedir. Pul yüzeyinin hidrofilik olması desenlemede kullanılan kürelerin yüzeye düzenli ve tek katman olarak aktarımında önemli bir rol üstlenmektedir. Çünkü yüzeyin hidrofilik olması, su üzerinde serili halde bulunan kürelerin pul üzerine aktarılması sırasında daha iyi tutunum sağlarken buna ek olarak da yapının düzenli ve homojen olmasını sağlar. Yüzeyin hidrofobik olması durumunda küreler numune yüzeyine düzensiz ve çok katlı bir şekilde aktarılabilir. Hidrofilik ve hidrofobik yüzey arasındaki açı farklılıkları Şekil 3.1'de gösterilmiştir. İdeal olarak düz bir yüzeyde bir sıvının temas açısı (Young'ın modeli). Su için  $\theta_{flat} < 90^\circ$  ise, doğal olarak hidrofilik bir yüzeydir, eğer  $\theta_{flat} > 90^\circ$  ise, doğası gereği hidrofobik bir yüzeydir [61].



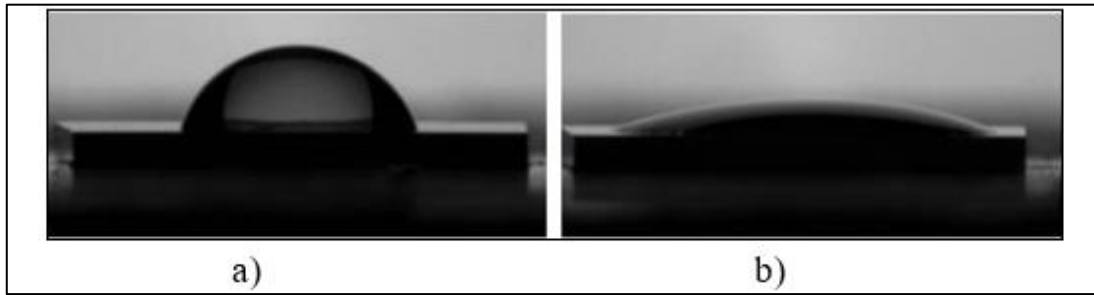
Şekil 3.1. a) Hidrofilik, b) Hidrofobik yüzeylerin şematik gösterimi [60].

Pul yüzeyinin oksit tabakasından arındırılmasından ardından, pula RCA-1 temizlik prosedürü uygulandı.

Bu prosedür ile pul yüzeyinde olması muhtemel organik kirlilikler ortamdaki uzaklaştırıldı ve hidrofilik özellikli temiz bir yüzey elde edildi. RCA-1 temizlik prosedürünün uygulanmasına yönelik hazırlanan çözelti içerisindeki kimyasal oranları;

- 5 birim saf su ( $H_2O$ )
- 1 birim amonyum hidroksit ( $NH_4OH$  %27)
- 1 birim hidrojen peroksit ( $H_2O_2$  %30) 'tir.

Yukarıda oranları verilen  $H_2O$  ile  $NH_4OH$  geniş tabanlı cam beher içerisine aktarılarak sıcaklık  $70^\circ C$  ye ayarlandı. Gerekli sıcaklığın sağlanmasıyla birlikte  $H_2O_2$  mevcut çözelti içerisine ilave edildi.  $H_2O_2$  ilavesinden sonra çözelti içerisinde kabarcıklar oluşmaya başlamış, bu da çözeltinin temizlik için hazır olduğunu göstermiştir. Hazır olan çözelti içerisine alınan Si pul, çözelti içerisinde 15 dk. boyunca bekletilerek temizlik işlemine tabi tutuldu. İşlem sonunda, Si pul yüzeyinde tekrar oluşabilecek oksitlenme veya kirlilik durumları dikkate alınarak, pul hemen saf su içerisine alınarak muhafaza edildi. Bu sayede numunenin hava ile teması kesilerek yeniden oksitlenmesinin ve kirlenmesinin önüne geçilmiş oldu. Bu da daha fazla zaman ve malzeme kaybına neden oldu. Si pulun HF çözeltisi ile hidrofobik yapıya gelmesi ve RCA-1 prosesi sonrası tekrar hidrofilik özelliği kazanması Şekil 3.2'de gösterilmiştir.

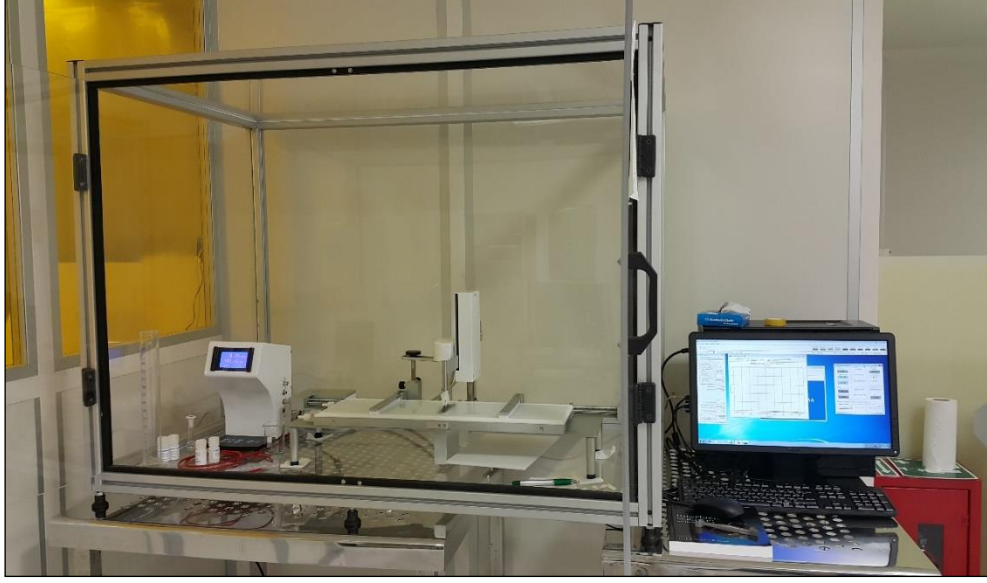


Şekil 3.2. a) RCA-1 öncesi, b) Sonrası pul yüzeyinin su severlik durumu [26].

### 3.1.2. Desenleme

#### 3.1.2.1. Mikrokürelerin Pul Yüzeyine Aktarılması

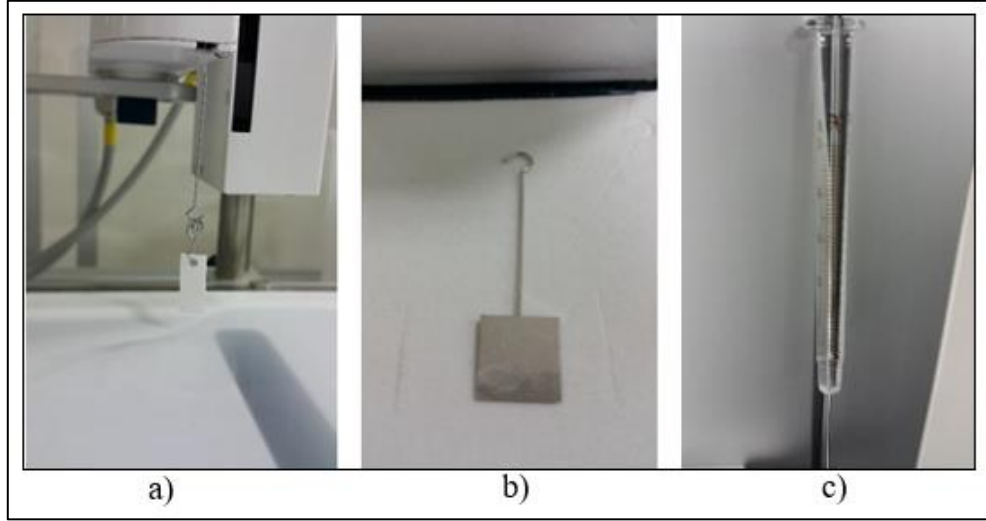
Temizlik işlemleri tamamlanan pul artık desenleme için hazır hale getirilmiş oldu. Desenleme işlemi için Şekil 3.3'te gösterilen KSV NIMA KN2003 marka Langmuir-Blodgett Nanoküre Desenleme (LB NSL) cihazı kullanıldı.



Şekil 3.3. TÜBİTAK MAM Malzeme Enstitüsü'nde bulunan LB sistemi.

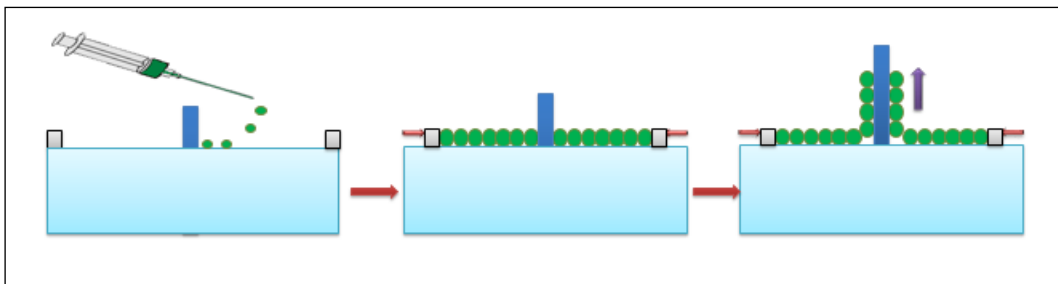
Küre aktarımından önce yapılması gereken sıralı temizlik işlemleri ile cihaz temizlendi. Cihaz aksamalarında olabilecek herhangi bir kirlilik, toz vs. yapılacak aktarım işleminde olumsuz etki oluşturduğu gözlemlendi. Temizlik işlemine ilk olarak LB cihazının her iki bariyerinin ve su teknesinin sökülmesi ile başlandı. Devamında bariyerler ve su teknesi temizlendi. Temizlik işlemi su-alkol-su sıralamasıyla ve bir fırça yardımıyla tek yönlü sürülerek yapıldı. Fırça kullanılırken teflon yapıya sahip tekne ve bariyerlerin çizilmemesine dikkat edildi. Temizlik sonrası cihaz bariyerler ve tekne bol su ile durulanıp azot gazı ile kurutma işlemi yapıldı. Temizliği yapılan parçalar tekrardan LB cihazı üzerindeki yerlerine takıldı. Temizlik işlemleri tamamlandıktan ve parçalar yerlerine yerleştirildikten sonra cihaz ve bağlı olduğu bilgisayar açıldı. Daha sonra tekne içerisine, bariyer sınırlarını aşmayacak şekilde saf su dolduruldu (yaklaşık 750 ml). Su yüzey basıncını ölçmeye yarayan Wilhelmy plakası yerine yerleştirildi. Bu plakanın, platin (Pt) veya kâğıt olmak üzere iki farklı seçeneği mevcuttur, bakınız Şekil 3.4-a ve b. Pt plakanın pahalı olması ve tekrar tekrar temizliğe ihtiyaç duyması nedeniyle elimizde ucuz ve çokça bulunan kâğıt plaka ekseriyetle tercih edildi. Bu plakanın, cihazın ilgili kısmına dikkatlice yerleştirilerek sabit bir şekilde durması sağlandı. Bu sabitleme işlemi Şekil 3.4-a'da gösterildiği gibi plaka kancası yerleştirilmeden önce küçük bir pulun, sensor kancasına yerleştirilmesi şeklinde yapıldı. Cihaz ilk olarak boş bir şekilde çalıştırılarak bariyerlerin kapatılıp açılması sağlandı ve bu sırada vakum ile su yüzeyi hafifçe çekilerek muhtemel kirlilikler temizlendi.

Ardından hazır Si pul, Şekil 3.6-a'da gösterilen daldırma-çekme işlemlerini gerçekleştiren mekanizmanın ucunda bulunan tutacağa yerleştirilerek suya batırıldı, Şekil 3.6-b.



Şekil 3.4. LB'ye ait a) Basınç sensörü b) Pt plaka c) Mikro şırınga parçaları.

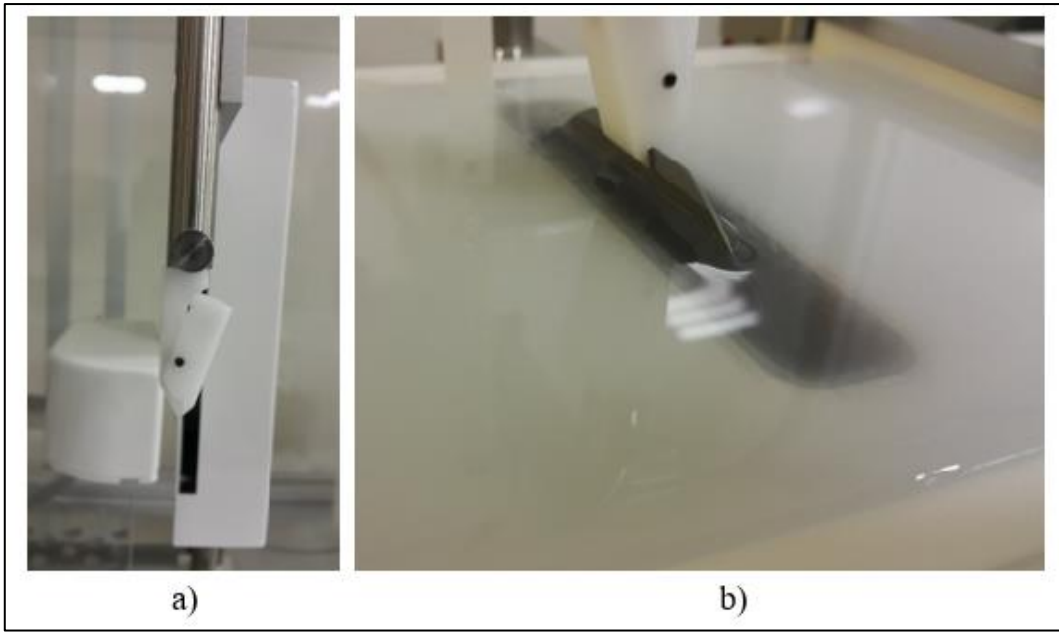
Bu aşamadan sonra maskeleye amaçlı kullanılan ve solüsyon halinde bulunan 2  $\mu\text{m}$  çapında polistiren (PS) küreler su yüzeyine serildi. Bu çalışmalarda genel olarak 2  $\mu\text{m}$ , 3  $\mu\text{m}$  ve 5  $\mu\text{m}$  çaplara sahip küreler kullanıldı. 2  $\mu\text{m}$  çaplı küreler için 400  $\mu\text{l}$ , 3  $\mu\text{m}$  çaplı küreler için 500  $\mu\text{l}$  ve 5  $\mu\text{m}$  çaplı küreler için 600  $\mu\text{l}$  miktarlarında PS mikro küre süspansiyonu kullanıldı. Kürelerin su yüzeyine aktarımı 50 $\mu\text{l}$  ölçekli mikro şırınga ile yapıldı, bakınız Şekil 3.4-c. Şekil 3.5'te bu şırınga ile aktarım ve kürelerin bir araya toplanması gösterilmiştir.



Şekil 3.5. Mikro boyutlu kürelerin su yüzeyine serilmesi ve pul yüzeyine aktarımı.

Kürelerin su-hava ara yüzeyine aktarılması işlemi çeşitli noktalardan damlatma denemeleri yapılarak uygun noktalar belirlendi. En iyi dizilimler teknenin her iki yarısının orta kısımlarından yapılan damlatmalar ile elde edilmiştir.

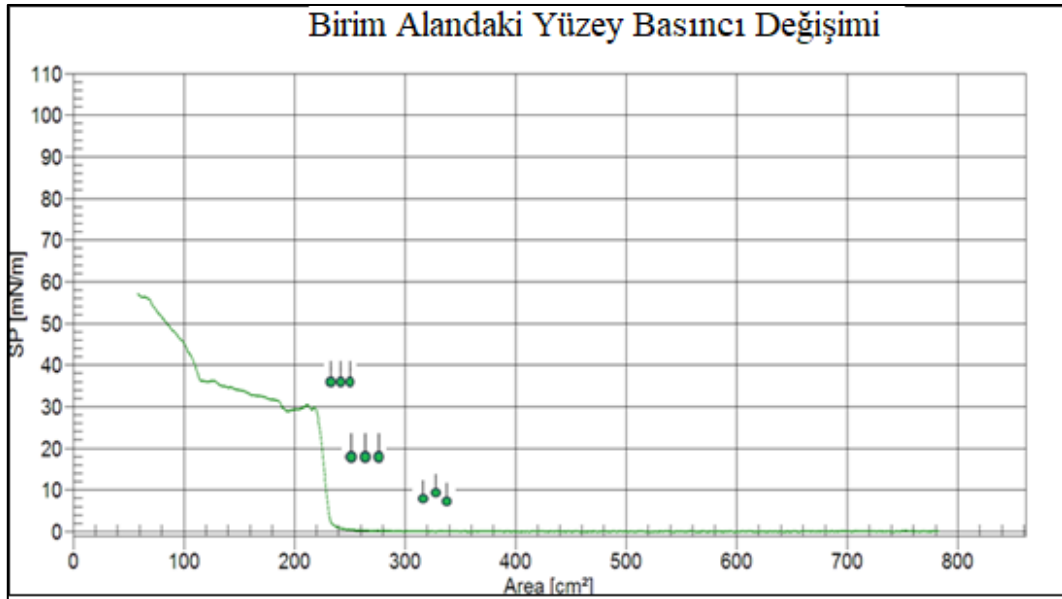
Ayrıca gün içerisinde birden fazla kaplama işlemi yapılmak istendiğinde hem zaman hem de kullanılan madde miktarından tasarruf sağlanması adına, tekneye tekrardan mikro küre ilavesi yapılabilir. Yapılan ilk kaplama işlemi sonrası cihazın temizlenip tekrar hazırlanması süreçlerine gerek kalmadan ikinci kaplama işlemine geçilebilir. Bu işlemle bariyerler yavaşça açılır ve sıkı dizilimde olan kürelerin dağılması beklenir. Ardından ikinci pul ilk kaplama işleminde olduğu gibi yerleştirilerek belirlenen miktarda mikro küre süspansiyonu ilave edilir. Bu miktar 2 µm'lik küreler için 300-350 µl civarındadır. Böylece genel işlemler tekrar edilerek ikinci kaplama işlemi için uygun dizilimler elde edilmiştir.



Şekil 3.6. LB Cihazında bulunan pul tutacağı, b) Pulun daldırılması.

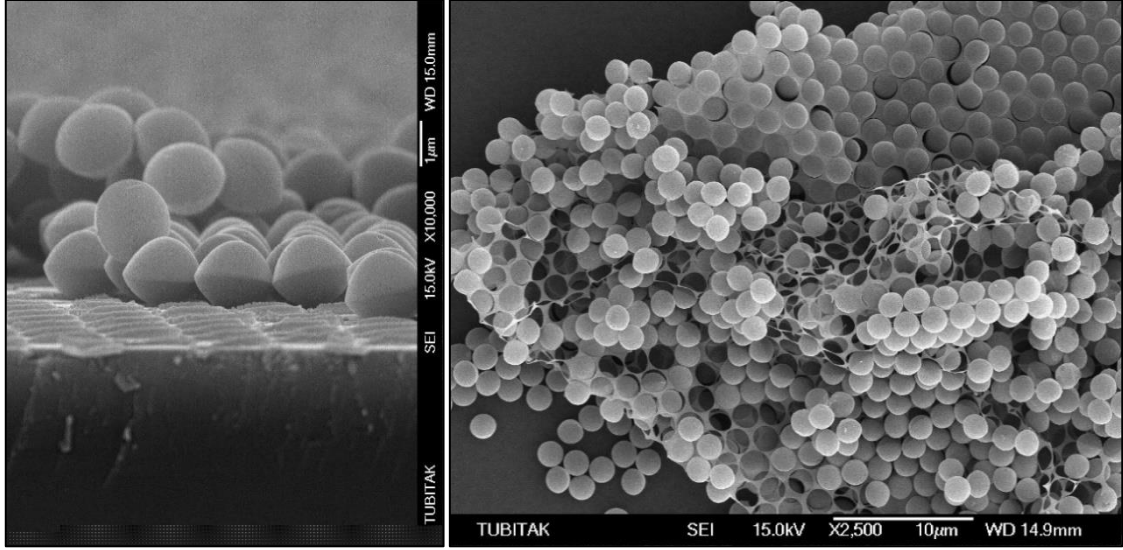
Su-Hava ara yüzeyine serilen küreler, 5 dk. boyunca hiçbir işlem yapılmadan iyice yayılması için dinlendirildi. Yapılan bu dinlendirme işlemi kürelerin su-hava ara yüzeyinde iyice yayılarak toplama işlemi esnasında iyi bir dizilim kazanmasını sağladı. Daha sonra ilgili program açılarak 'Dip' butonuna tıklayarak parametrelerin girileceği bölüm açıldı. Yüzey basınç değeri 'Zero Balance' butonundan sıfırlandı, uygun parametreler (kullanılan süspansiyon miktarı, wilhelmy plakası çeşidi ve deney ismi vs.) girildi ve 'Go/Hold' butonundan başlatma komutu verildi. Kürelerin bir araya toplanması işlemi bu şekilde başlatıldı. Bariyerlerin kapanma hızları, kürelerin dizilim için yeterli alanının olması ve süre kaybının da bu şekilde azaltılabilir olmasından dolayı ilk olarak 10 mm/dk. şeklinde ayarlandı.

Zamanla kürelerin bir araya toplanmasının zaman gerektirdiği ve aşırı hızın düzeni bozduğu durumlarla karşılaşıldığından, bu hız teknenin yarısından itibaren (göz kararı) 1mm/dk. seviyelerine düşürüldü. Tüm bu işlemler yapılırken aynı zamanda yüzey gerilimi de sürekli kontrol edildi. Bu kontrol işlemi ekranda bulunan izoterm grafiği takip edilerek yapıldı. Kürelerin bir araya toplanması sırasında her zaman istenilen seviyede ince film tabakayı oluşturmak mümkün olmadı. Bazı deneylerde daha düzensiz dizilim veya çoklu katman oluşumu ile karşılaşıldı. Bu olumsuz durumun aktarma işlemine başlamadan önce fark edilmesi ve buna yönelik uygulanan müdahale, yapılan çalışmanın boşa gitmesini engelledi. Bu müdahale, bariyerlerin otomatik olarak kapanmasını sağlayan kontrol sisteminde 'Pause' butonuna basılarak bekletilmesi ve ardından 'Manual Control' kısmındaki bariyer pozisyonunu kontrol eden 'Open/Close' seçeneği ile bariyerler en düşük hızda açılıp kapatılarak kürelerin yeniden dizilimi için zaman verilmesi şeklinde yapıldı. Devamında 'Pause' butonuna basılarak tekrar otomatik duruma geçildi. Şekil 3.7'de verilen izoterm grafiği su yüzeyinde oluşan anlık basınç değerlerinin yüzey alanına göre değişimlerini göstermektedir. Bu sayede su yüzeyinde mikro kürelerin oluşturduğu ince film tabakanın oluşması ve aşırı basınç ile kırılması durumları takip edildi. Bu grafiğe göre yüzey basıncının artması ile kürelerin su-hava ara yüzeyindeki dizilimleri sembolize edildi.



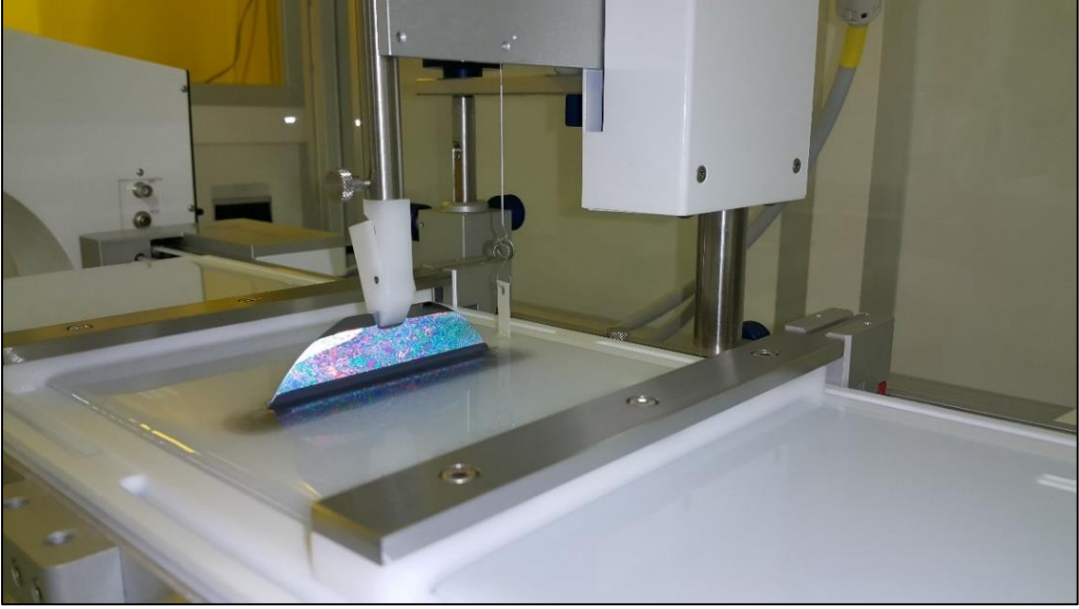
Şekil 3.7. Yüzey geriliminin yüzey alanına göre değişimini gösteren izoterm grafiği.

Bariyerlerin kapanmaya başlamasından itibaren yüzey basıncındaki değişimler izoterm grafiğinden dikkatlice izlendi. Kürelere dizilim sırasında yeterli bekleme süresi verilmediğinde veya gereğinden fazla sıkıştırıldığında Şekil 3.8’ de gösterilen iki veya daha fazla katman oluşumu gözlemlendi.



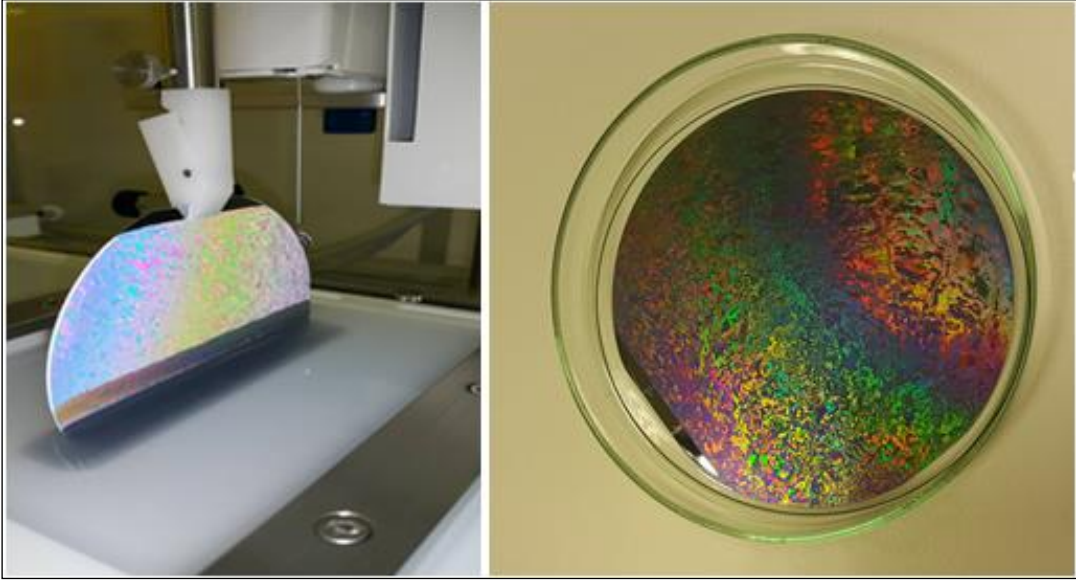
Şekil 3.8. Kürelerin çoklu katman halindeki dizilimlerinin SEM görüntüleri.

İzoterm grafiğinden alınan verilere göre, yüzey gerilimi kırılma eşiğine gelmeden hemen önce bariyerler ayarlanan değerde otomatik olarak durduruldu. Bu işlem aktarım için gerekli olan en ideal değerde yapıldı. Bu değerlerin, su yüzeyinde bulunan mikro kürelerin miktarına ve oluşan kırılmalara göre değiştiği gözlemlendi. Cihaz, yüzey gerilimini sürekli sabit tutar. Bu sayede su-hava ara yüzeyinde bulunan küreler daha iyi bir dizilim gösterir. Kürelerin düzenli dizilimi sağlandığında pul bir yandan dipper tarafından kaldırılırken diğer yandan da bariyerler, yüzey gerilimini sabit tutar, Şekil 3.9.



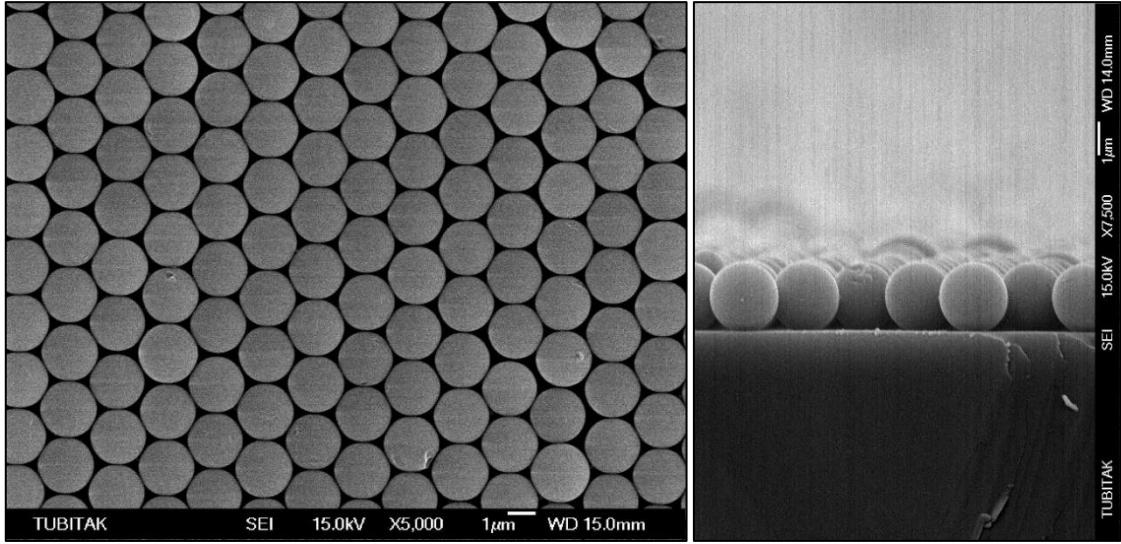
Şekil 3.9. Su-hava ara yüzeyine serili kürelerin pul yüzeyine aktarımı.

Küreler, gerekli işlem süresi tamamlandıktan sonra, Şekil 3.10'da gösterildiği gibi ince film halinde pul üzerine aktarılmış oldu.



Şekil 3.10. Nano-mikro kürelerin Si pul yüzeyine aktarılmış hali.

PS kürelerin Si pul yüzeyine aktarıldıktan sonra SEM cihazı ile elde edilen yüzeySEL ve kesitsel görüntüleri Şekil 3.11' de gösterilmiştir.

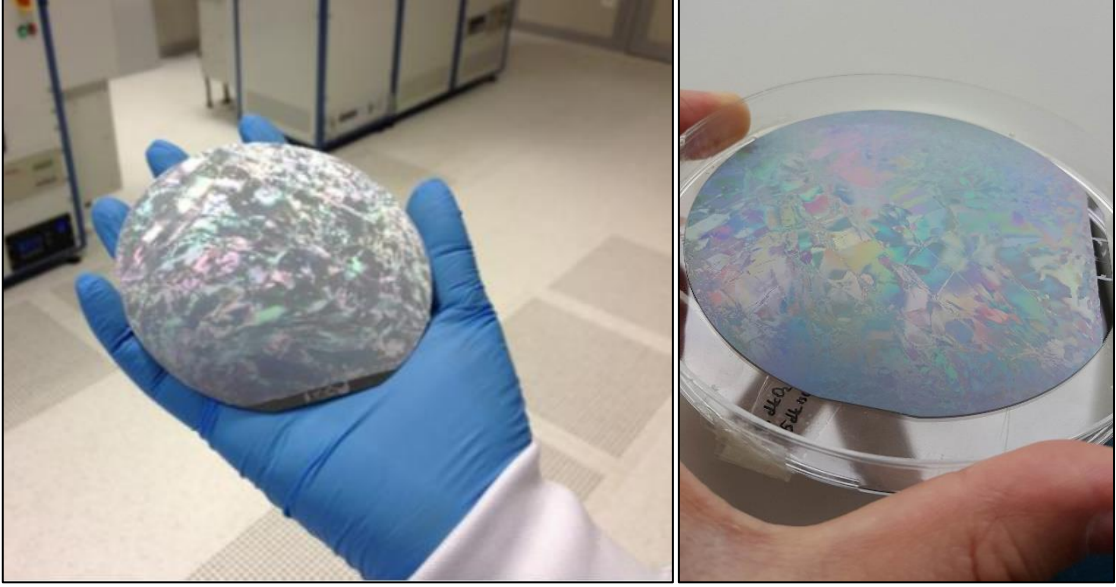


Şekil 3.11. Pul yüzeyine serilen kürelerin yüzeysel ve kesitsel SEM görüntüleri.

Kürelerin Si pul üzerine homojen ve düzgün bir şekilde aktarılmasından sonra eğer başka bir numune yapımına gerek yoksa LB cihazı ile yapılacak başka bir işlem kalmamıştır. Dolayısı ile kaplama işleminin ardından cihazın dikkatlice temizlenip sistemin kapatılması gerekir. Çünkü cihaz aksamaları üzerinde kalacak olan kirlilikler bir sonraki çalışma öncesi yapılan temizlik işlemlerini zorlaştırarak istenmeyen sonuçlara sebebiyet verebilecektir.

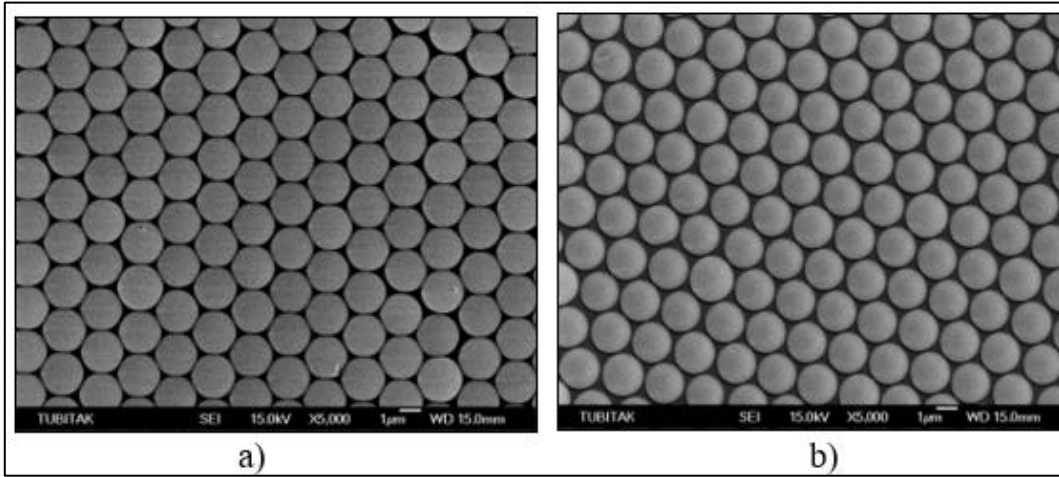
### 3.1.2.2. Mikrokürelerin Aşındırılması

Mikro boyutlu PS kürelerin LB Desenleme Yöntemi kullanılarak Si pul üzerine başarılı bir şekilde aktarılmasının ardından bu kürelerin kısmen aşındırılarak boyutlarının küçültülmesi işlemine geçildi. Bu işlem kuru aşındırma sisteminde O<sub>2</sub> plazması altında iki farklı aşamada birbirinden bağımsız olarak yapıldı. Kürelerin, yapılarının bozulmadan ve konumlarını kaybetmeden küçültülmesi gerektiğinden uygun parametrelerin belirlenebilmesi için birçok deneme yapıldı. Yapılan bu çalışmalar Sabancı Üniversitesi Nanoteknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi (SUNUM) temiz oda laboratuvarında gerçekleştirildi. Aşındırma işlemleri için bu laboratuvarında bulunan Oxford PlasmaLab System 100 ICP 300 Deep RIE (SiO<sub>2</sub>, SiN<sub>x</sub> and Deep Si Etching) sistemi kullanıldı. Aşındırma için 5x10<sup>-5</sup> Torr vakuma alınan sisteme 50 sccm akış hızında oksijen gazı verildi ve çalışma basıncı 50 mTorr'a sabitlendikten sonra 100 W RF güç uygulandı. Böylece aşınma sonrasında kürelerin çapları küçültüldü ve sıkı paketlenmiş küreler arasındaki boşluk artırılarak aralıklı paketlenme elde edildi. Şekil 3.12'de tüm pul üzerindeki kürelerin bir miktar aşındırıldıktan sonraki görüntüsü verilmiştir.



Şekil 3.12. Tam pul üzerine aktarıldıktan sonra bir miktar aşındırılan mikro küreler.

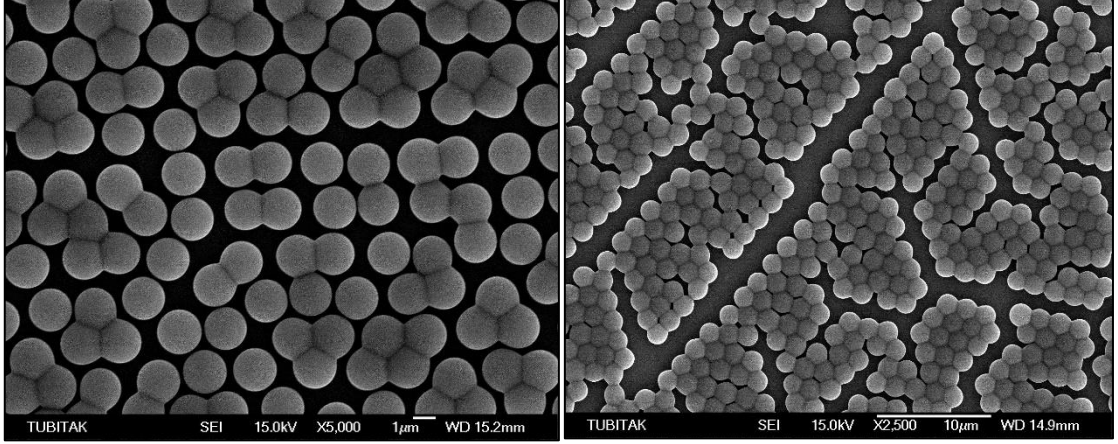
Bu şekilde,  $O_2$  plazmasına maruz bırakılan küreler, biçimlerini ve konumlarını kaybetmeden yaklaşık %10 oranında küçültüldü. Şekil 3.13' te kürelerin aşındırma öncesi ve sonrasına ait görüntüler verilmiştir.



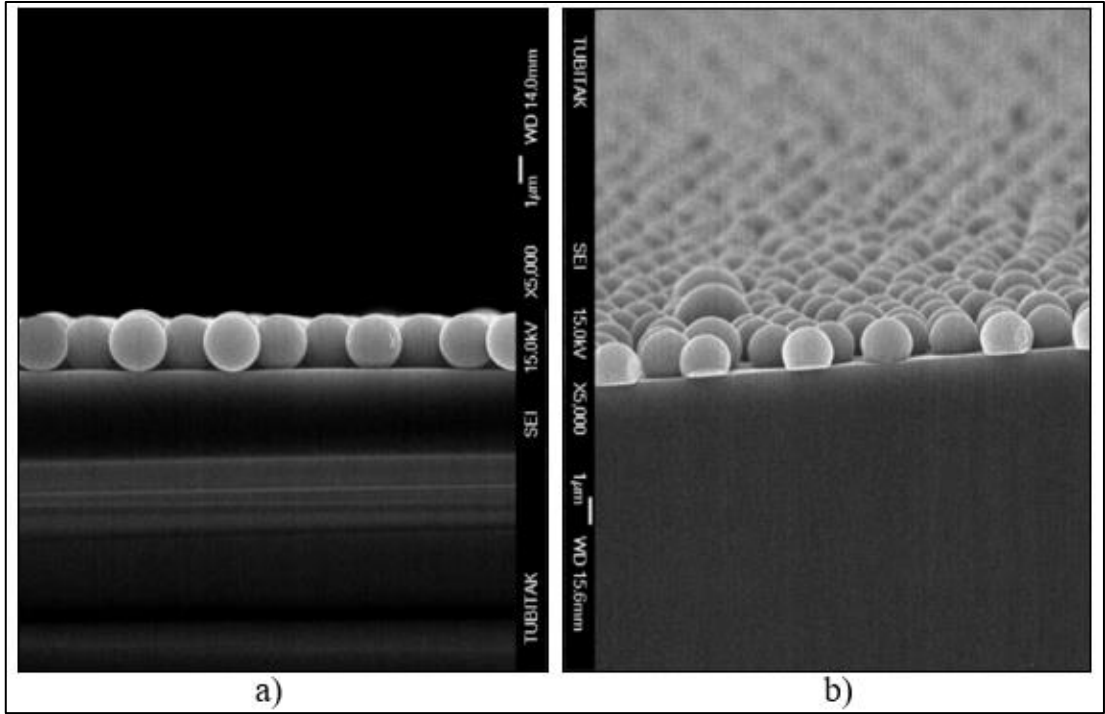
Şekil 3.13. a) Aşındırma öncesi, b) Sonrası kürelerin yüzeysel SEM görüntüsü.

Yaklaşık %10 oranında küçültülen kürelerin, sonraki aşamalarda uygulanan HF ile oksit kaldırma işleminde tabandan ayrılmaması ve yapılarının bozulmamasını sağlamak amacıyla  $100^\circ C$  sıcaklıkta 5 dk. süreyle ısıtıldı. Böylece küreler tabana tutunarak mukavemet kazandı. Numune ısıtılırken, kürelerin ısıtılma süresi ve sıcaklıklarına dikkat edilmelidir. Çünkü bu sıcaklık ve sürenin yüksek olması kürelerin tamamen eriyip bütünleşmesine sebep olmaktadır.

Uygun parametreler, kürelerin SEM görüntülerinden yola çıkılarak belirlendi. Şekil 3.14'te yapılan çalışmalarda elde edilen görüntüler verilmiştir. Bu görüntülerle, fazla ısıtılmış olan kürelerin ikili, üçlü veya daha fazla gruplar halinde yapışmış olduğu görüldü. Şekil 3.15'te ise kürelerin ısıtılmadan önceki ve sonraki durumlarına ait kesitsel SEM görüntüleri verilmiştir.

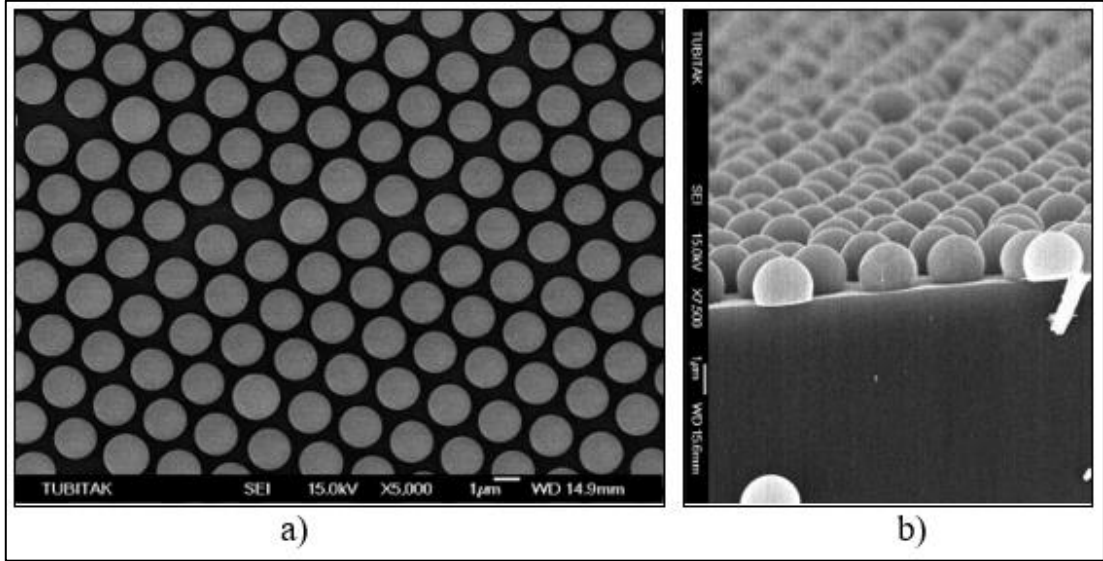


Şekil 3.14. Kürelerin uzun süre ısıtılması sonrasında eriyerek birbirine yapışması.



Şekil 3.15. a) Isıtma işlemi öncesi, b) Sonrasına ait kesitsel SEM görüntüsü.

Bir miktar eriyerek tabana oturan küreler ikinci kez O<sub>2</sub> plazmasına maruz bırakılarak yaklaşık %10 oranında daha küçültüldü. Şekil 3.16'da kürelerin ikinci kez aşındırılması sonrasına ait yüzeysel ve kesitsel SEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 3.16. Kürelerin ikinci aşındırma sonrası a) Yüzeysel, b) Kesitsel görünümü.

Tekrar O<sub>2</sub> plazmasına maruz kalan Si pul, yüzeyinde tekrar oksit tabakası oluştuğundan dolayı bu tabakanın ortadan kaldırılması için, %2'lik HF çözeltisi içinde yaklaşık 2 dk. bekletildi. Bu işlem ile daha sonra yapılacak olan MaCE işleminde meydana gelebilecek Si tabanın iyi aşınmaması sorununu ortadan kaldırıldı. Polimer yapıya sahip mikro küreler bu işlemde etkilenmedi.

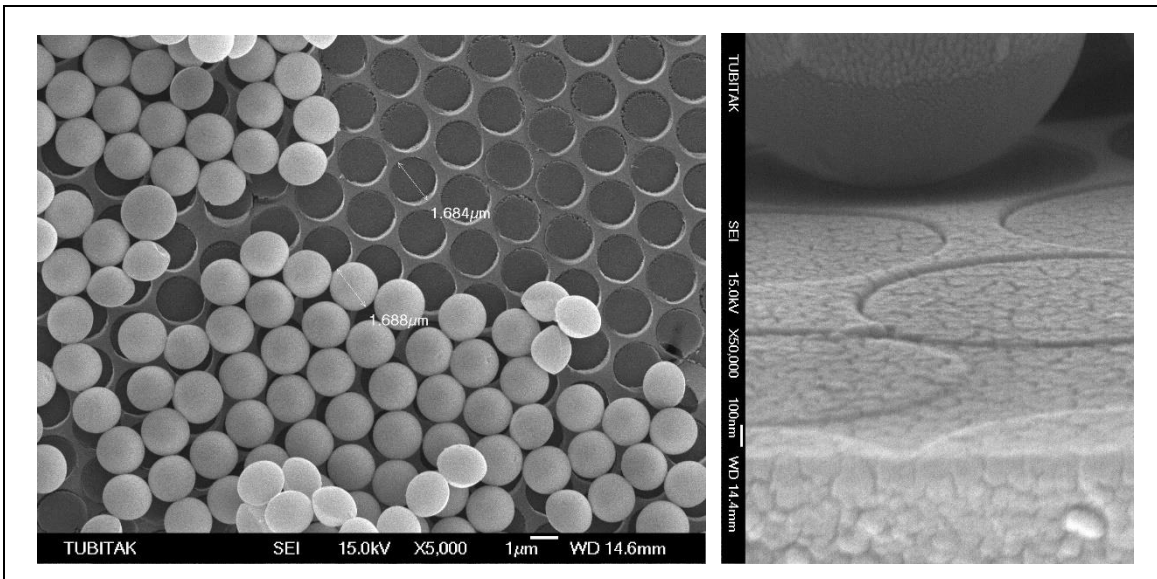
### 3.1.2.3. Metal Buharlaştırma ile Au Biriktirilmesi

Kürelerin küçültülmesinin ardından, küreler arasındaki boşluklar, elektron demeti buharlaştırma sistemiyle Altın (Au) biriktirilerek bal peteği deseni elde edildi. Bu işlem, SUNUM Temiz Oda laboratuvarında bulunan Torr marka Elektron Demeti ve Termal Buharlaştırma (E-beam and Thermal Evaporator) cihazı kullanılarak gerçekleştirildi. Şekil 3.17'de bu cihazlara ait görüntüler verilmiştir.



Şekil 3.17. Temiz oda laboratuvarlarında bulunan metal buharlaştırma sistemleri.

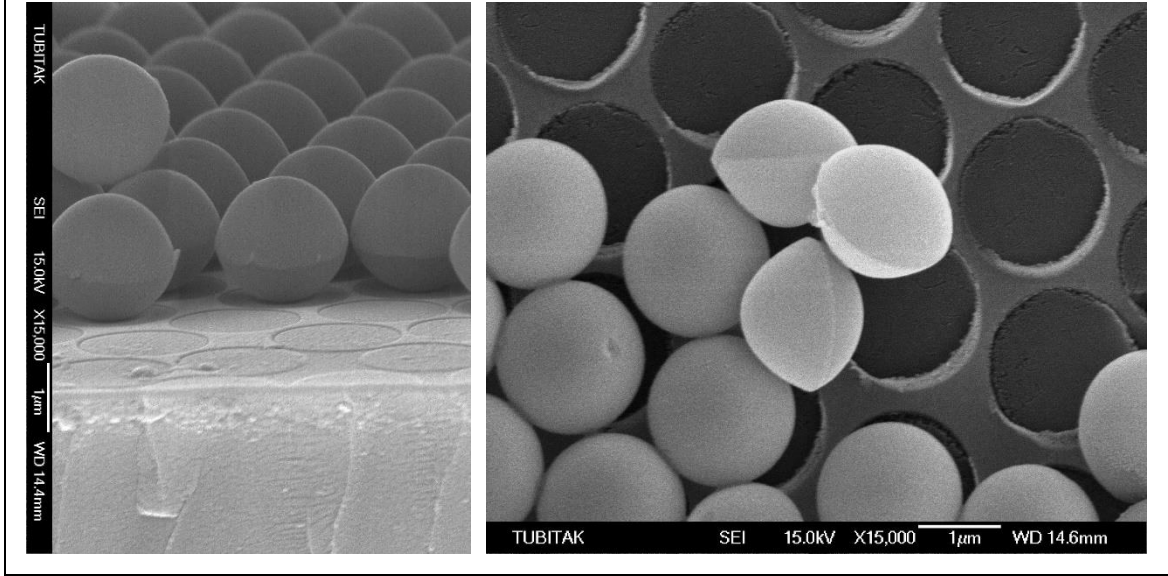
Cihaz parametreleri,  $3 \times 10^{-6}$  basınç altında 50 nm kaplama kalınlığı olarak ayarlandı. Biriktirilen Au desen, metal destekli kimyasal aşındırma işleminde katalizör görevi görerek silisyum tabanın mevcut desen doğrultusunda aşınması için gerekli olan kimyasal reaksiyonları tetiklemiştir. Metal buharlaştırma sonrası oluşan bal peteği deseninin yüzeysel ve kesitsel olarak görünüşü Şekil 3.18’de verilmiştir. Küreler arası yeterli boşlukların oluşturulması ile amaçlanan bal peteği deseni homojen bir şekilde elde edilmiş oldu.



Şekil 3.18. Küreler arasında bulunan boşlukların Au film ile kaplanması.

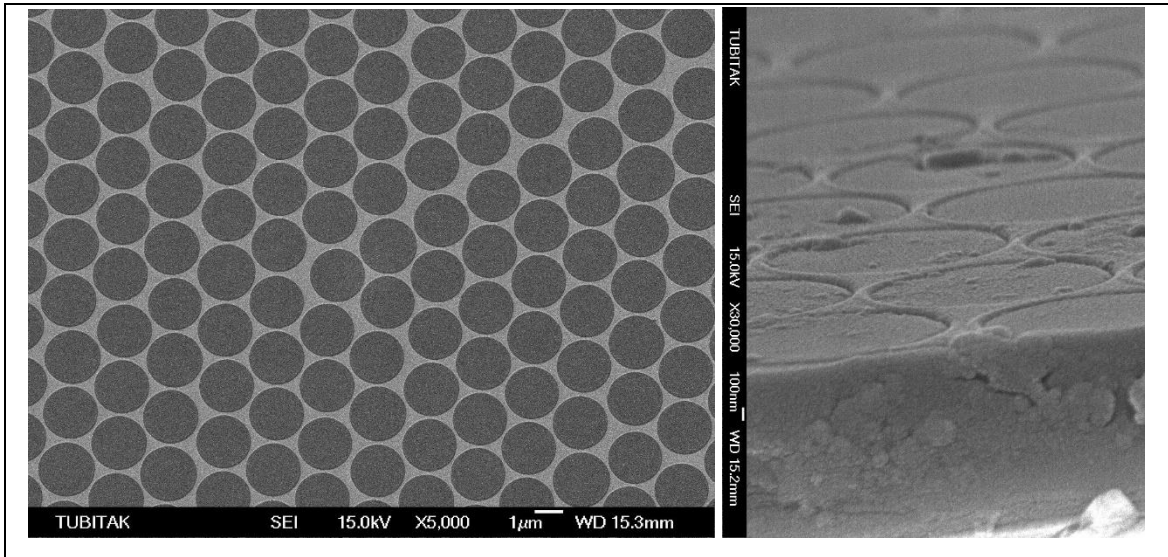
Bal peteği deseninin elde edilmesinden sonra pul üzerinde bulunan kürelerin ortamdaki uzaklaştırılması gerekir.

Bu kaldırma işlemi, pulun ultrasonik banyoda toluen içerisinde bekletilerek yapıldı. Ultrasonik banyo parametreleri, oda sıcaklığında, %50-80 çalışma gücünde ve 5 dk. bekleme süresi şeklinde ayarlanıp uygulandı. Şekil 3.19’da kürelerin pul yüzeyinden kaldırılmadan önceki durumlarına ait SEM görüntüleri verilmiştir.



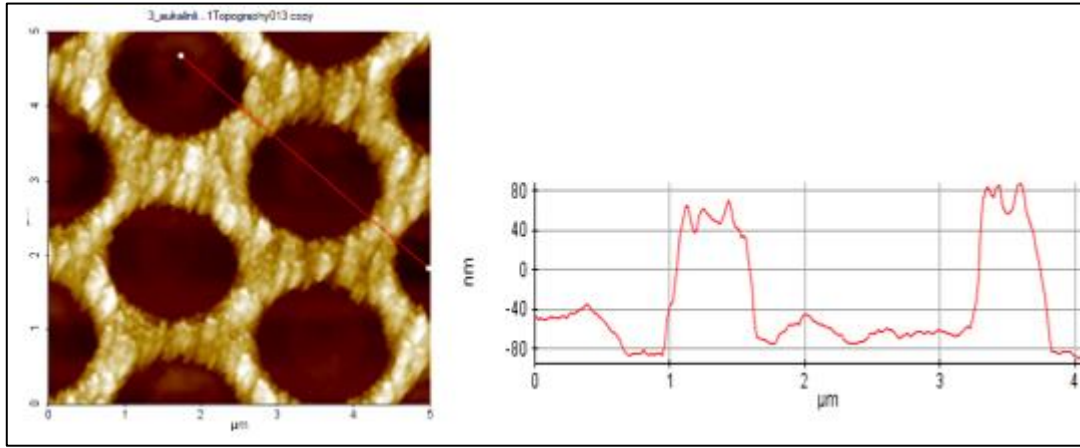
Şekil 3.19. Kürelerin yüzeyden kaldırılmadan önceki SEM görüntüleri.

Kürelerin ortamdaki uzaklaşmasıyla birlikte pul yüzeyinde sadece Au bal peteği deseni kaldı. Şekil 3.20’de kürelerin pul yüzeyinden kaldırıldıktan sonraki durumlarına ait SEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 3.20. Kürelerin yüzeyden kaldırıldıktan sonraki SEM görüntüleri.

Yüzeyde elde edilen desenin, AFM cihazına ait görüntüleri Şekil 3.21’de verilmiştir. Bu görüntülerde bal peteği deseni ve kaplanan metalin kalınlık grafiği gösterilmiştir.



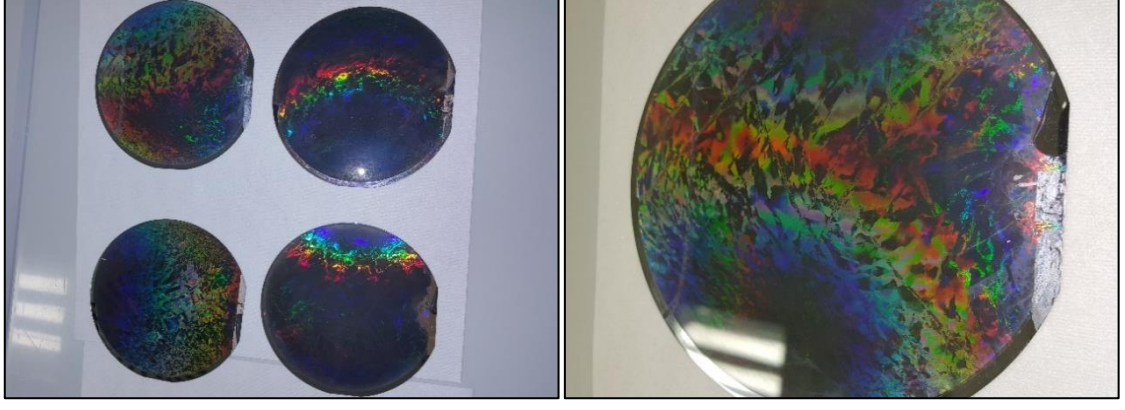
Şekil 3.21. Bal peteği deseninin yüzeyel AFM görüntüsü ve kalınlık grafiği.

### 3.1.3. Metal Destekli Kimyasal Aşındırma

Bal peteği deseninin elde edilmesinin ardından, son aşama olan metal destekli kimyasal aşındırma (MaCE) işlemine geçildi. Bu işlem için gerekli olan çözeltinin hazırlanmasında kullanılan kimyasallar ve oranları;

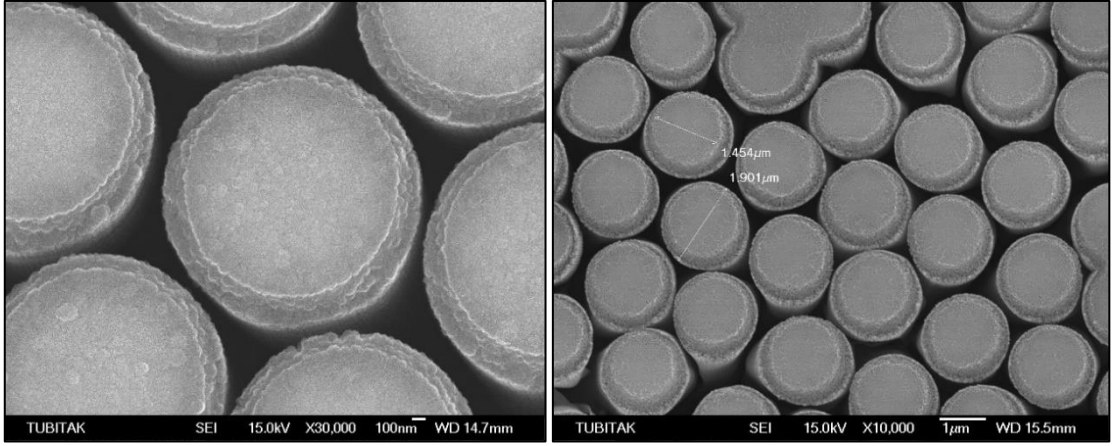
- 5 br. Su ( $H_2O$ )
- 4 br. Hidroflorik asit (HF)
- 1 br. Hidrojen peroksit ( $H_2O_2$ ) şeklindedir.

Bu çözelti de ISOLAB marka 1000 ml hacimli PTFE (teflon) beher içerisinde hazırlandı. Çözelti  $H_2O$ -HF- $H_2O_2$  sıralaması ile hazırlandı. Çözelti hazır hale geldikten sonra numune, bu çözelti içerisine desenli kısım üst tarafta kalacak şekilde dikkatli ve seri bir şekilde bırakılarak aşındırma işlemi başlatıldı. İşlem süreleri 2, 5 ve 10 dk. gibi farklı değerlerde belirlenip en iyi uzunluklara ve düzene sahip mikroteller elde edilmeye çalışıldı. Numunenin çözelti içerisinde bekleme sürelerine bağlı olarak, oluşan tellerin uzunluklarında farklılıklar gözlemlendi. 2 dk. bekleme sonucunda elde edilen tellerin ortalama uzunluğu 1-3 µm iken 5 dk. bekleme sonrasında ise yaklaşık 6-9 µm uzunluğa sahip teller elde edildi. 10 dk. boyunca aşındırma sonrasında ise yaklaşık 9-15 µm uzunluklara sahip mikroteller elde edildi. Elde edilen bu tellerin yüzeyel ve kesitsel SEM görüntüleri Şekil 3.22’de verilmiştir.

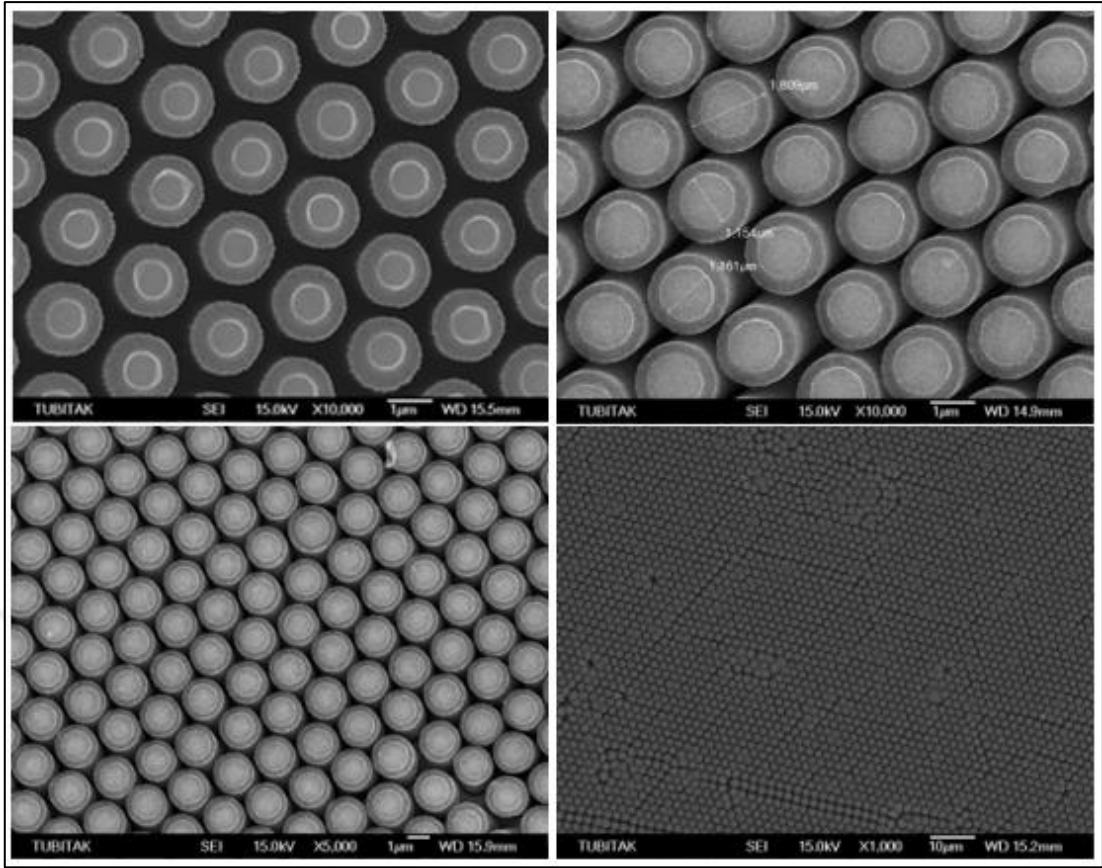


Şekil 3.22. 3" büyüklüğündeki pulun aşınma sonrasına ait görüntüsü.

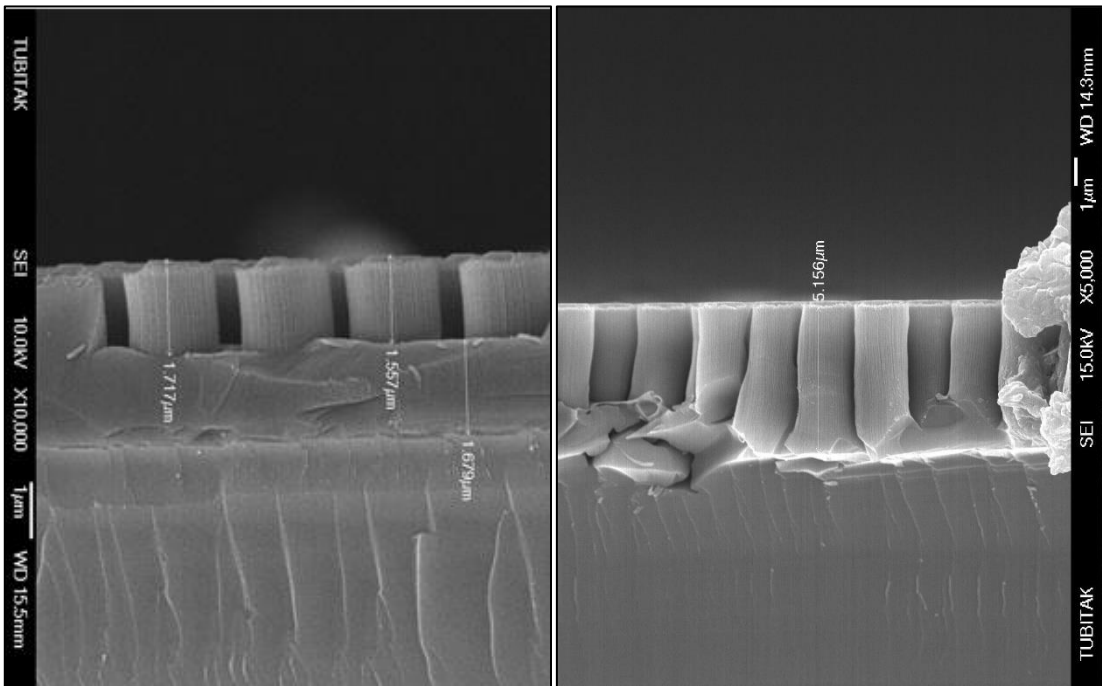
Farklı boyutlarda ve uzunluklarda elde edilen mikro tellerin, yüzeysel ve kesitsel SEM görüntülerinin çeşitli ölçeklerdeki gösterimleri Şekil 3.23, Şekil 3.24, Şekil 3.25, Şekil 3.26 ve Şekil 3.27'de verilmiştir.



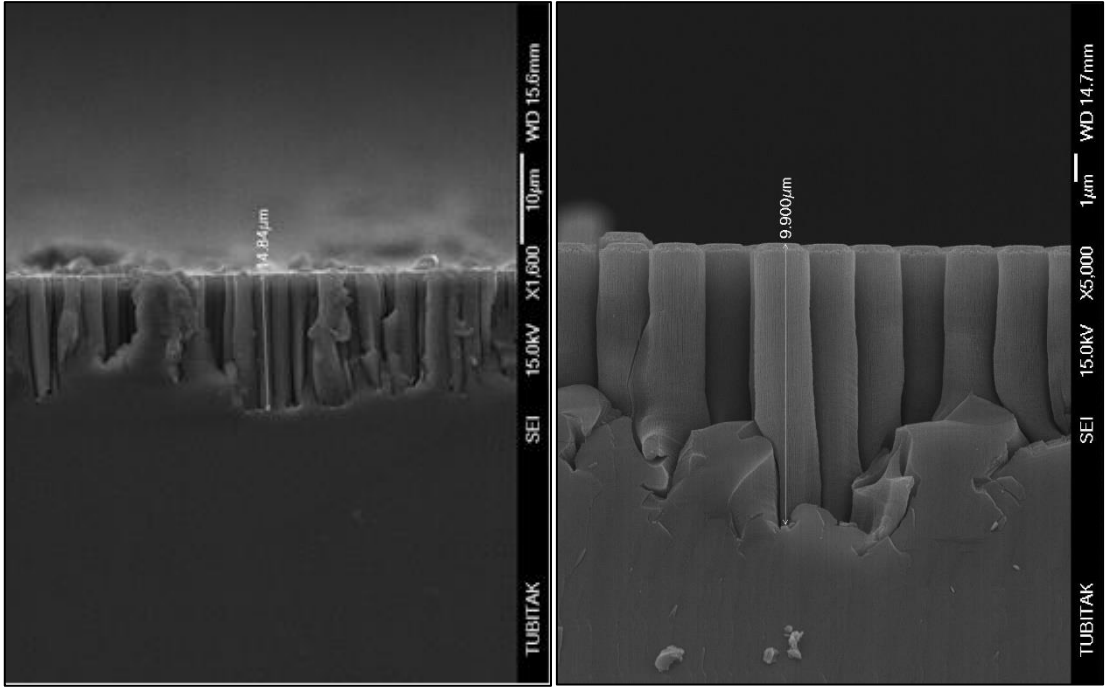
Şekil 3.23. Aşınma sonrası elde edilen mikrotellerin yüzeysel görüntüsü.



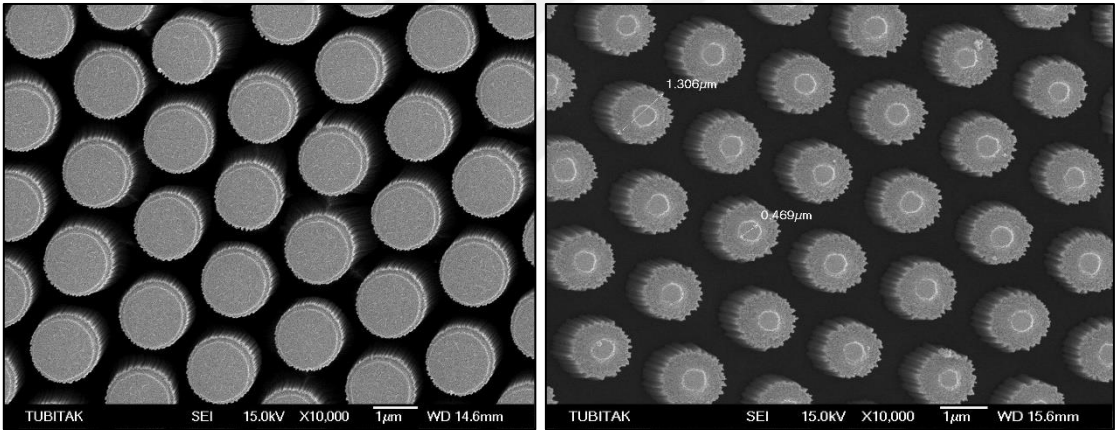
Şekil 3.24. Elde edilen mikrotellerin farklı ölçekli yüzeyel SEM görüntüleri.



Şekil 3.25. Çeşitli uzunluklarda elde edilen mikro tellerin kesitsel SEM görüntüleri.



Şekil 3.26. Çeşitli uzunluklarda elde edilen mikro tellerin kesitsel SEM görüntüleri.

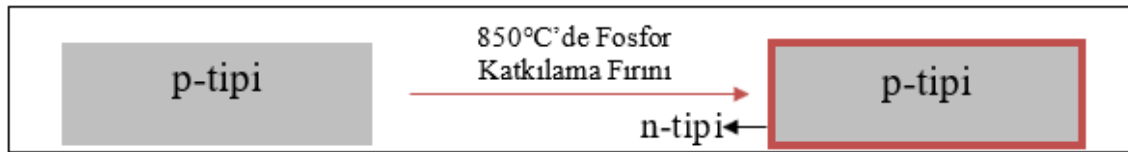


Şekil 3.27. Başka bir çalışmada elde edilen mikrotellerin yüzeysel SEM görüntüsü.

### 3.2. MİKROTELLERİN KATKILANMASI

Mikrotellerin güneş hücresinde kullanılabilmesi için katkılanma süreçlerinden geçirilmesi gerekmektedir. Katkılanma sürecine yönelik çalışmalar, Ortadoğu Teknik Üniversitesi (ODTÜ) Güneş Enerjisi Uygulama ve Araştırma Merkezi (GÜNAM) laboratuvarında yapılmıştır. Külçe yapıdan dilimlendiği andan itibaren Si pul üzerinde ince oksit tabakası oluşmaktadır. Oluşan bu oksit tabaka hücre üretiminin sonraki aşamalarında verim bakımından olumsuz etki gösterebilir.

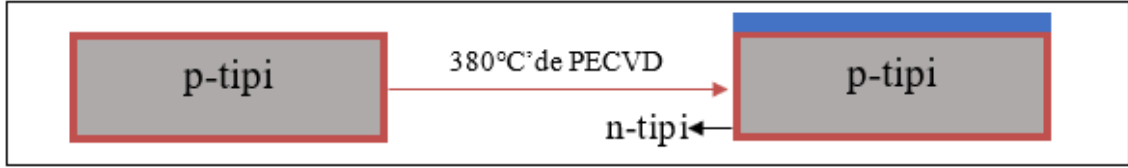
Dolayısıyla pul yüzeyindeki oksit tabakasının ortadan kaldırılması gerekir. Bu tabakanın kaldırılmasında pullar HF solüsyonu kullanılır. Ardından yapılan saf su ile durulama işlemi ile pullar üretime hazır hale getirilmiş olur. Oksit tabakasının kaldırılmış olması diğer kirliliklerin olmayacağı anlamına gelmeyeceğinden, pul başka temizlik işlemlerine de tabi tutulur. Buna yönelik pul, organik kirliliklerden kurtulmak için RCA-1 temizlik prosesi uygulanır ve saf su ile durulanır. RCA-1 temizlik çözeltisinde yer alan  $H_2O_2$  nedeniyle numune yüzeyinde tekrardan oksit tabakası ve metal kirlilikleri oluşur. Bu kirlilikler HF ve HCl solüsyonu kullanılarak temizlenir, saf su ile durulanır ve azot gazı ile kurutulur. Katkılanma işleminden önce yapılan bir başka temizlik işlemi de RCA-2 temizlik prosesidir. Pullar çözeltideki  $H_2O_2$  ve HCl sayesinde metalik kirlilik oksit tabakasının içine hapsedilir. Bu prosedürden sonra saf su ile durulama yapılır. RCA-2 çözeltisinde bulunan  $H_2O_2$  nedeniyle oluşan oksit tabakası ve metalik kirlilikler HF ve HCl solüsyonu ile muamele edilerek temizlenir. Daha sonra saf su ile durulama işlemi yapılır ve kurutulur. Böylece pullar katkılanma işlemi için hazır hale gelmiş olur. P-tipi özellikteki pullardan p-n denklemli yapıların elde edilmesinde fosfor katkılama fırını kullanılır. Fırın içerisinde  $O_2$  ve  $POCl_3$  gazlarının  $850\text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklıkta tepkimeye girmesiyle p-tipi pul üzerinde PSG (fosfor içeren camsı tabaka) tabakası oluşur. Oluşan bu tabaka sayesinde p-tipi pulun yüzeyinde n-tipi bölge oluşturmak için gerekli olan fosfor kaynağı sağlanmış olur. Bu yüksek ısıda fosfor silikat cam tabakada bulunan fosfor atomları difüzyon mekanizmasıyla p-n eklemeni oluşturur (Şekil 3.28).



Şekil 3.28. Si pulun fosfor katkılama fırınında katkılanması.

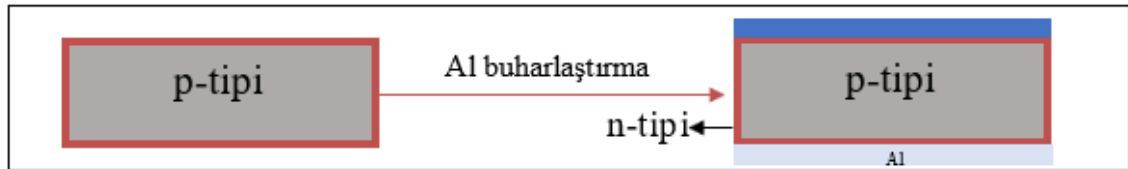
Yüksek oranda inaktif fosfor içeren PSG tabakası ve yüksek sıcaklıkta yapılan katkılama nedeniyle oluşan yoğunluk farkından dolayı pul yüzeyinde metalik yapılar oluşur. Oluşan metaliklerin ortadan kaldırılması gerekmektedir. Bunun için pul HF-HCl çözeltisi içerisinde bekletilir ve ardından saf su ile durulanır. Pulları, katkılama sonrası oluşan kirliliklerden temizlemek için tekrardan RCA-1 temizliği, durulama, oksit kaldırma, RCA-2 temizliği ve tekrar durulama, oksit kaldırma ve kurutma işlemi yapılır. Güneş hücrelerinin ışık emiliminin artırılması için ön yüzeyine yansıma önleyici tabaka kaplanması gerekir.

Bu kaplama işlemi, PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) cihazıyla silisyum nitrür ( $\text{SiN}_x$ ) kaplanarak yapılır, Şekil 3.29. Böylece yansıma azaltılarak gelen ışık hücre içerisine hapsedilir.



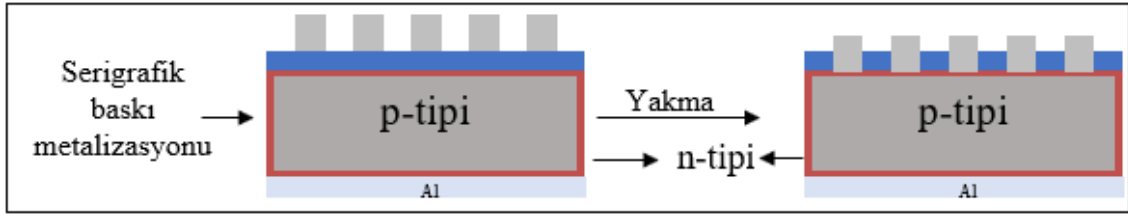
Şekil 3.29. Si pulun yansıma önleyici  $\text{SiN}_x$  ile kaplanması.

Güneş hücresine ait elektriksel özelliklerin ölçülebilmesi için metalizasyon işlemi yapılmaktadır. Bu sebeple arka yüzey için ısısal buharlaştırma yöntemi kullanılarak Şekil 3.30'da gösterildiği gibi alüminyum (Al) kaplanmıştır. Al-BSF (aluminum back surface field) formasyonunun elde edilmesi güneş hücresinin düzgün çalışabilmesi için gereklidir. Bu nedenle arka yüzün alüminyum ile kaplanmasının ardından tavlama süresi ve sıcaklığı üzerine yoğun çalışmalar yapılmış, uygun sıcaklık ve tavlama süresi tespit edilmiştir.



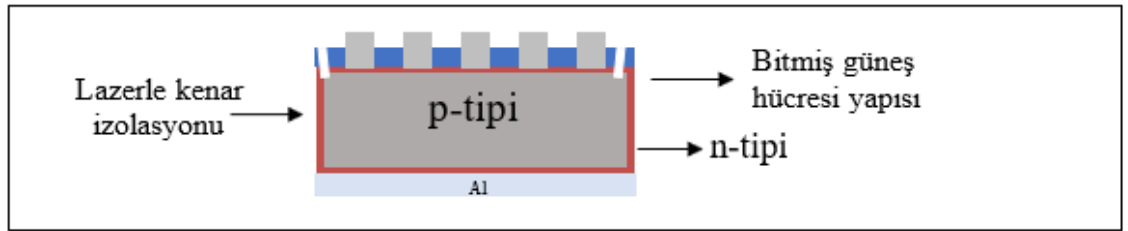
Şekil 3.30. Pul arka yüzeyinin Al ile kaplanması.

Al-BSF formasyonu elde edebilmek için kullanılan tavlama süresi ve sıcaklık çok yüksektir. Bundan dolayı birinci ısısal buharlaştırma ile kaplanan alüminyum neredeyse hepsi pul içine nüfuz etmiştir. Dolayısıyla düzgün bağlantı oluşturmak için ikinci bir ısısal Al buharlaştırma işlemi yapılmıştır. Güneş hücrelerinde ön yüzey metalizasyonu için genellikle gümüş (Ag) kullanılır. Bu aşama için serigrafik baskı metalizasyon yöntemi denenmiş ve başarılı olmuştur. Bu yöntemde gümüş pasta, finger ve busbar yapılarını içeren maskenin üzerine ıspatula yardımıyla yerleştirilir (Şekil 3.31). Yakma fırını vasıtasıyla ön kısma serilen gümüş,  $\text{SiN}_x$  tabakasını delerek güneş hücresi içine nüfuz etmiştir. GÜNAM laboratuvarlarında standart güneş pulu hücresi üretiminde kullanılan yakma hızının, parlak pul üzerine yapılan çalışmalarda aynı uygunlukta olmadığı görülmüştür. Yapılan çalışmalar sonucunda parlak pullar için yakma hızı optimize edilmiştir.



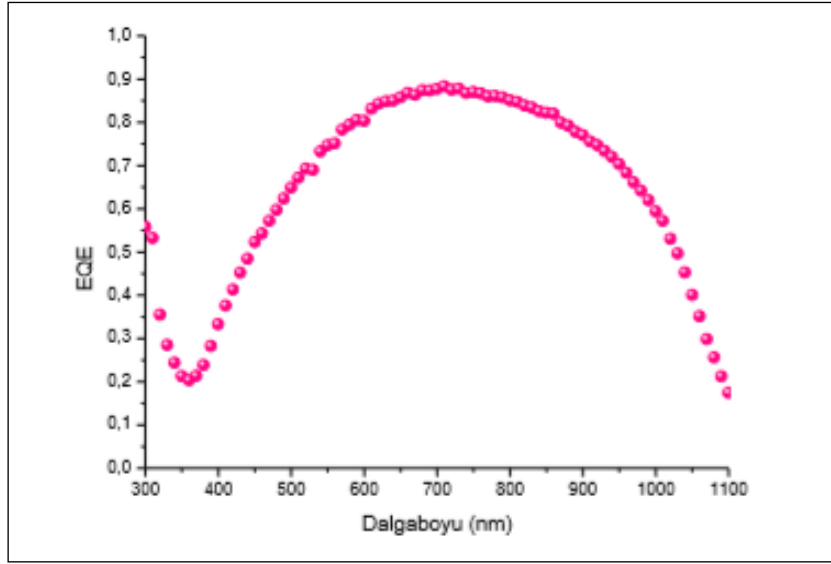
Şekil 3.31. Pul ön yüzeyinin metalizasyonu.

Son basamakta ise Şekil 3.32’de gösterildiği gibi lazerle kenar izolasyonu yapılarak mikro çizikler atıldı. Böylece hücre kenarlarında bulunan katkılanmış tabaka ile arka kısımdaki Al metalinin bağlantı kurması engellendi. Bu işlem sonucunda hücre ölçüm için hazır hale gelmiştir.



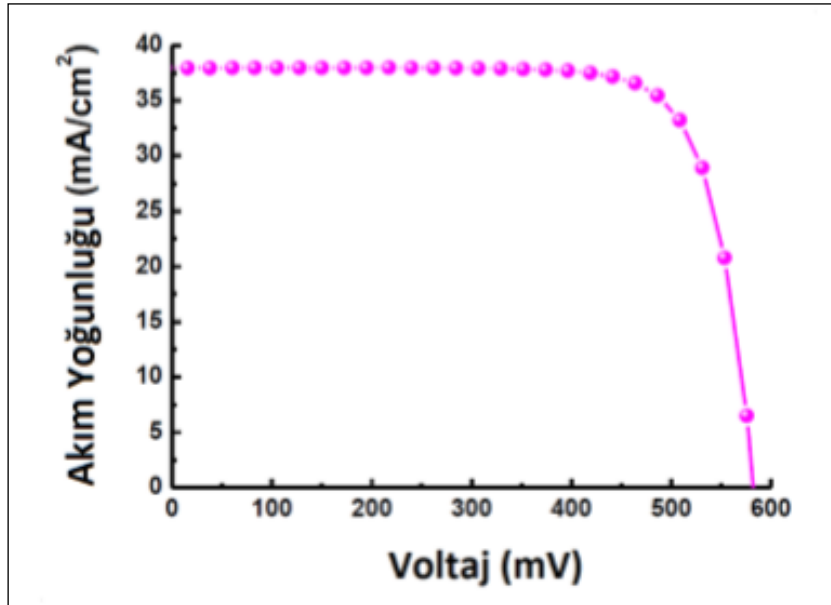
Şekil 3.32. Kenar bağlantı kısımlarının lazer ile izole edilmesi.

Kuantum verim testi hücre üretimi bittikten sonra yapılan testlerden biridir. Buradaki amaç, güneş ışığı spektrumundaki dalga boylarının güneş hücresi üzerindeki etkisini ölçmektir. Güneş hücresine ışık düştüğü andan itibaren, emilen her bir foton sonucu bir tane elektron-delik çifti oluşur. Bu test yöntemi ile, hücreye gelen foton sayısı ve bunun sonucunda hücre içinde oluşan elektron-delik çifti sayısı ölçülür. Işık kaynağı olarak 100W gücünde ve görülebilir ışık spektrumu yayma özelliğine sahip halojen lamba kullanılmıştır. Karanlık kutu içinde monokromatöre ışık yayan halojen lambanın ışığı monokromatör cihaz kullanılarak farklı dalga boylarına ayrılır. Farklı dalga boylarına göre elektron-delik çifti oluşturulur. Farklı dalga boylarında kopan elektronlar, elektronik devrede toplanır ve voltaj ölçüm cihazında volt değeri ölçülür. Referans değer ile karşılaştırarak, güneş hücresinin kuantum verim grafiği çıkarılır. Şekil 3.33’te parlak pul üzerine yapılan hücrenin kuantum verimi grafiği verilmektedir. Buradaki amaç mikroteller oluşturulduktan sonra yapılacak hücrenin kuantum verimindeki artışı gözlemlemektir.



Şekil 3.33. Parlak pul üzerine yapılan güneş hücresinin quantum verimi.

Parlak pul üzerine standart düzlemsel güneş hücresi oluşturulduktan sonra, hücrenin performans değerleri solar simülatör ile ölçülmüştür. Elde edilen en iyi hücrenin akım-voltaj eğrisi Şekil 3.34'te verilmiştir.



Şekil 3.34. Oluşturulan güneş hücresinin akım yoğunluğu voltaj grafiği.

Bu ölçüm için GÜNAM laboratuvarında bulunan Newport marka solar simülatör cihazı ve Keithley 2240 (SMU) kaynak ölçüm ünitesi kullanılmıştır. Çizelge 3.1'de hücre üretim sonuçları verilmiştir.

Çizelge 3.1. Parlak pul üzerine standart Al-BSF hücre üretim sonuçları.

Jsc [mA/cm <sup>2</sup> ]	Voc [mV]	FF [%]	Verim [%]
37,98	582	78	17,25



#### 4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Çalışmanın ilk kısmında yapılan cihaz ve numune temizliği, elde edilecek sonuçlar üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Burada ihmal edilecek herhangi bir prosedür ve buna bağlı olarak ortamda kalabilecek bir kirlilik, deneylerin istenmeyen bir biçimde sonuçlanmasına sebep olur. Eksiksiz bir şekilde yapılan temizlik prosedürü sonrasında elde edilen sonuçlar hedeflenen doğrultuda olmuştur.

LB sisteminde, kürelerin yüzeye serilmesi aşamasında damlatma işleminin hassas bir şekilde yapılması madde ve zaman kaybının önüne geçmiştir. Kürelerin su-hava ara yüzeyine homojen bir şekilde serilmesi de bu detaya bağlıdır. Çünkü kürelerin gelişigüzel su yüzeyine bırakılması sonucunda dibe çökmeler yaşanmıştır. Damlatma işlemi teknenin orta kısmından yavaşça yapıldığında ve kürelerin yayılımı için süre verildiğinde elde edilen desen hedeflenen doğrultuda oluşmuştur.

LB sisteminde aktarım aşamasında, yüzey basıncının izoterm grafiğinden takibinin yapılması, bariyer kapatma ve dipper kaldırma hızlarının düşük seviyelerde tutulması ve sıkı dizilim halindeki kürelerin yüzeydeki görünümünün sürekli takibi, olumlu sonuçların elde edilmesinde doğrudan etkili olmuştur. Bu kriterler göz ardı edildiğinde ise çoklu katman oluşumları, kırılmalar, parçalı aktarım ve düzensiz dizilim gibi istenmeyen sonuçlar elde edilmesi kaçınılmazdır.

Pul yüzeyine kürelerin serilmesinden sonra, plazma ile yapılan aşındırma işlemlerinde kullanılan parametrelerin iyi belirlenmiş olması, kürelerin orantılı bir şekilde aşındırılmasında önemli bir rol oynamıştır. %10'luk ilk aşındırma sonrasında pulun hot plate ile 100 °C' de 5 dk. boyunca ısıtılması kürelerin pul zeminine oturmasını sağlamıştır. Kürelerin zemine oturması, sonraki aşamalarda oksit kaldırma amaçlı uygulanan %2'lik HF çözeltilisinde 2 dk. bekletme işleminde kürelerin yüzeyden kopmamasını sağlamıştır. Ayrıca hedeflenen bal peteği deseninin daha düzgün bir şekilde oluşmasına da katkıda bulunmuştur.

Kürelerin aşındırılması sonrasında, pul yüzeyinde oluşan ince oksit tabakasının yüzeyden kaldırılmadığı çalışmalarda ıslak aşındırma yapılırken istenen aşınma gerçekleşmemiştir. Çünkü metal destekli kimyasal aşındırmada katalizör görevi gören Au, bu oksit tabakası yüzünden işlevini yerine getirememektedir. Bu durumda da hedeflenen aşınma verimi ve tel boyutları elde edilememektedir.

İyon demeti ile metal buharlaştırma sisteminde, cihaz içerisinde uygun vakum ortamının oluşması ve voltaj değerlerinin iyi ayarlanması önem arz etmektedir. Uygun vakum ortamında numune üzerinde biriktirilen altın ile elde edilen desen, ıslak aşındırma işleminde daha kusursuz tellerin elde edilmesini sağlamıştır.

Hedeflenen desenin oluşturulmasından sonra yapılacak olan ıslak aşındırma işlemi öncesinde pul yüzeyinde bulunan PS kürelerin ortamdaki uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu işlemde numunenin Toluene içerisinde ve ultrasonik banyoda yeterli süre bekletilmesine dikkat edilmelidir.

Metal destekli ıslak aşındırma işleminde, pulun çözelti içerisine mümkün olduğunca dengeli bırakılması da aynı uzunluklara sahip tellerin elde edilmesinde dikkat edilmesi gereken bir işlemdir. Ayrıca aşındırıcı çözeltinin uzun süre bekletilmemesi de aşındırma verimi için önemlidir.

Pul yüzeyinde oluşturulan desen doğrultusunda ortalama 1,6 µm çap ve 2 ila 15 µm uzunluklara sahip mikroteller elde edilmiştir. Böylece mikrotellerin üretilmesi ve karakterizasyonuna yönelik çalışmalar hedeflenen doğrultuda olumlu bir şekilde tamamlanmıştır. Bu konu üzerinde yapılabilecek geliştirmeler ile nano boyutlarda çalışmalar yapılabilir. Desenleme görevi gören kürelerin nano boyutlarda olması ve bu kürelerin LB desenleme sisteminde uygulanabilmesi durumunda nano ölçekli desenleme yapılabilir. LB sisteminde PS mikrokürelerin su-hava ara yüzeyine serilmesi uğraş gerektiren bir konudur. Farklı yöntemler geliştirilerek bu sorun aşılabılır ve hedeflenen nano ölçekli desenleme yapılabilir.

## 5. KAYNAKLAR

- [1] K. B. Varınca, ve M. T. Gönüllü, “Türkiye’de güneş enerjisi potansiyeli ve bu potansiyelin kullanım derecesi, yöntemi ve yaygınlığı üzerine bir araştırma”, *I. Ulusal Güneş ve Hidrojen Enerjisi Kongresi*, Eskişehir, Turkey, 2006, ss.272-275.
- [2] Anonym, (2019, July 07). [Online]. Available: <https://spaceplace.nasa.gov/gallery-sun/en/>.
- [3] Itaca (2019, March 18). [Online]. Available: <https://www.itacanet.org/the-sun-as-a-source-of-energy/part-2-solar-energy-reaching-the-earths-surface/>.
- [4] Anonym, (2019, March 18). [Online]. Available: [www.pvlighthouse.com.au/cms-lectures-altermatt-solarspectrum-spectral-variability](http://www.pvlighthouse.com.au/cms-lectures-altermatt-solarspectrum-spectral-variability).
- [5] EİGM (2019, 25 Mayıs). [Online]. Erişim: <http://www.yegm.gov.tr/yenilenebilirgenjtekno.aspx>.
- [6] B. Kınacı, N. Akın, K. Kızılkaya, Y. Özen, T. Asar, S. Ş. Çetin, T. Memmedli, M. Kasap, and S. Özçelik, “The structural and morphological characterizations of GaAs/Ge structure,” *Nano-TR9*, Erzurum, Turkey, 2013.
- [7] Y. Özen, B. Kınacı, T. Asar, S.Ş. Çetin and S. Özçelik, “Study on the designs of concentrator for CPV systems,” *Turkish Physical Society 30th International Physics Congress*, Istanbul, Turkey, 2013, ss. 542.
- [8] D. MacKay, *Sustainable Energy-Without The Hot Air*, 1st ed., Cambridge, England: UIT Cambridge, 2009, ss.182-183.
- [9] Anonym, (2019, March 18). [Online]. Available: <https://circuitglobe.com/photovoltaic-or-solar-cell.html>.
- [10] Ş. Oktik, *Güneş-Elektrik Dönüşümleri, Fotovoltaik Güneş Gözeleri ve Güç Sistemleri*, 4. baskı, Ankara, Türkiye: Temiz Enerji Yayınları, 2001, ss. 9-56.
- [11] F. Köksal, M. Altuntaş, M. Dinçer, ve E. Başaran, *Katıhal Fiziği*, 1. baskı, İstanbul, Türkiye: Nobel Akademik Yayıncılık, 2015, ss. 110–210.
- [12] F. C. Krebs, “Air stable polymer photovoltaics based on a process free from vacuum steps and fullerenes,” in *Solar Energy Materials and Solar Cell*, c. 92, Roskilde, Denmark: Elsevier, 2008, ss. 715-726.
- [13] Anonym, (2019, June 23). [Online]. Available: <https://www.tanfon.com/faq/what-materials-used-in-solar-panels.html>.
- [14] M. Jorgensen, K. Norman, and F.C. Krebs, “Stability/degradation of polymer solar cells,” in *Solar Energy Materials and Solar Cells*, c. 92, Roskilde, Denmark: Elsevier, 2008, ss. 686-714.
- [15] I. Gordon, “Thin-film monocrystalline-silicon solar cells made by a seed layer approach on glass-ceramic substrates,” in *Solar Energy Materials and Solar Cells*, c. 94.2, Leuven, Belgium: Elsevier, 2010, ss. 381-385.

- [16] C. Hu, R.M. White, *Solar cells: from basics to advanced systems*, California, USA: McGraw Hill Higher Education, 1983.
- [17] S. Saomoto, (2019, May 15). [Online]. Available: [https://www.nedo.go.jp/english/news/AA5en\\_100109.html](https://www.nedo.go.jp/english/news/AA5en_100109.html).
- [18] Anonym, (2019, May 5). [Online]. Available: <https://ecotality.com/most-efficient-solar-panels/>.
- [19] Ş. Ç. Çolak, "Fotovoltaik paneller yardımı ile güneş enerjisinden elektrik enerjisi üretiminin maliyet analizi ve gelecekteki projeksiyonu," Yüksek Lisans Tezi, Makine Mühendisliği, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye, 2010.
- [20] A. Koç, F. Karakaya, ve H. Altun, "Fotovoltaik pil teknolojileri ve yenilenebilir enerji politikaları," *Elektrik-elektronik-bilgisayar mühendisliği 12. Ulusal Kongresi ve Fuarı bildirileri*, Eskişehir, Türkiye, 2007, ss. 16.
- [21] M. A. Green., Y. Hishikawa, E. D. Dunlop, D. H. Levi, J. Hohl-Ebinger, and A. W. Y. Ho-Baillie, "Solar cell efficiency tables (version 52)," in *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, New Jersey, USA: Wiley&Sons, 2018, ss. 427-436.
- [22] Ş. Aydoğan, *Katıhal Fiziği*, 1. baskı, Ankara, Türkiye: Nobel Yayın Dağıtım, 2011, ss. 473-476.
- [23] Anonym, (2019, May 31). [Online]. Available: <https://www.svmi.com/silicon-ingot/>.
- [24] M. Bachman. (2002, March 15). Cleaning Procedures for Silicon Wafers. [Online]. Available: <https://tr.scribd.com/document/90425998/Cleaning-Procedures-for-Silicon-Wafers>.
- [25] M. Bachman. (2019, March 25). [Online]. Available: <https://pdfs.semanticscholar.org/4795/978825a03c7f11583ab7579ec8bde3cb1de1.pdf>.
- [26] T. Trantidou., Y. Elani, E. Parsons, and O. Ces, "Hydrophilic surface modification of PDMS for droplet microfluidics using a simple, quick, and robust method via PVA deposition." *Microsystems & Nanoengineering 3, Nature*, ss. 16091, 2017.
- [27] F. Watt, A. A. Bettiol, J. A. Van Kan, E. J. Teo, and M. B. H. Breese, "Ion beam lithography and nanofabrication: a review," *International Journal of Nanoscience*, c. 4, sayı 3, ss. 269-286, 2005.
- [28] S. Kim, B. Marelli, M. A. Brenckle, A. N. Mitropoulos, E-S. Gil, K. Tsioris, H. Tao, D. L. Kaplan, and F. G. Omenetto, "All-water-based electron-beam lithography using silk as a resist," *Nature nanotechnology*, c. 9, sayı 4, ss. 306, 2014.
- [29] C-M. Hsu, S. T. Connor, M. X. Tang, and Y. Cui, "Wafer-scale silicon nanopillars and nanocones by Langmuir–Blodgett assembly and etching," *Applied Physics Letters*, c. 93, sayı 13, 2008.
- [30] K-U. Goss, and R. P. Schwarzenbach, "Rules of thumb for assessing equilibrium partitioning of organic compounds: Successes and pitfalls," *Journal of chemical education*, c. 80, sayı 4, ss. 450, 2003.
- [31] T. H. Richardson, *Functional Organic and Polymeric Materials: Molecular Functionality-Macroscopic Reality*, 1th ed., Chichester, United Kingdom: Wiley, 2000.

- [32] I. R. Peterson., "Langmuir-blodgett films." *Journal of Physics D: Applied Physics*, c. 23, sayı 4, ss. 379, 1990.
- [33] K. Balashev. (2019, July 15). [Online]. Available: [https://www.researchgate.net/figure/Typical-commercial-Langmuir-setup-KSV-NIMA-Trough-two-barriers-surface-pressure\\_fig13\\_291957430](https://www.researchgate.net/figure/Typical-commercial-Langmuir-setup-KSV-NIMA-Trough-two-barriers-surface-pressure_fig13_291957430)
- [34] G. J. Ashwell, *Molecular electronics*, c. 4, New York, USA: John Wiley & Sons, 1992.
- [35] M. Civan, "Bazı organik moleküller ile üretilen Langmuir-Blodgett filmlerin moleküler yapılarının fourier transform kırmızı-altı spektrometresi kullanılarak incelenmesi," Yüksek lisans tezi, Fizik, Fen Bilimleri Enstitüsü, Hacettepe Üniversitesi, Ankara, Türkiye, 2007.
- [36] T. Uzunoglu, "I-VI yarıiletken nanoparçacık içeren organik langmuir-blodgett ince filmlerin özelliklerinin incelenmesi," Doktora tezi, Fizik Mühendisliği, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara Üniversitesi, Ankara, Türkiye, 2008.
- [37] M. Abdullahoğlu, "Mikro ölçekte elektrosprey sistemi üretimi ve karakterizasyonu," Yüksek lisans tezi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye, 2012.
- [38] E. A. Levkevich, O. Yukhnovets, V. A. Moshnikov, A. I. Maximov, "Photocatalytic Properties of ZnO/CuO Heterostructures." *2019 IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering*, 2019, ss. 777-779.
- [39] Anonym, (2019, January 1). [Online]. Available: <http://www.bacteria-world.com/mems-mirror.html>.
- [40] Anonym, (2019, January 1). [Online]. Available: <https://www.tousimis.com/applications/gallery/MEMS.html>.
- [41] Y. B. Gianchandani, O. Tabata, H. Zappe, P.Hans, *Comprehensive microsystems*, 1th ed., Houghton, USA: Elsevier B.V 2008.
- [42] M. Çakır, "Metal Oksit İnce Filmlerin Gaz Sensörü Uygulamalarının Araştırılması." Yüksek lisans tezi, Nanoteknoloji ve Nanotıp, Fen Bilimleri Enstitüsü, Hacettepe Üniversitesi, Ankara, Türkiye, 2014.
- [43] S. Franssila, *Introduction to microfabrication*, 2nd ed., New Jersey, USA: John Wiley& Sons, 2010, ss. 255-270.
- [44] C. M. Waits, N. Jankowski, and B. Geil, (2019, January 20). [Online]. Available: <https://apps.dtic.mil/dtic/tr/fulltext/u2/a481749.pdf>.
- [45] A. G. Baca, and C. I. H. Ashby, *Fabrication of GaAs devices*, London, United Kingdom: IET, 2005.
- [46] R. E. Williams, *Modern GaAs processing methods*, London, United Kingdom: Artech House Publishers, 1990.
- [47] G. S. May, *Fundamentals of semiconductor fabrication*, New York, USA: Wiley, 2004, c. 5.
- [48] Z. Huang, N. Geyer, P. Werner, and J. De Boor, "Metal-Assisted chemical etching of silicon: a review: in memory of Prof. Ulrich Gösele," in *Advanced Materials*, c. 23, New Jersey, USA: Wiley, 2011, ss. 285-308.

- [49] H. Fang, Y. Wu, J. Zhao, and J. Zhu, "Silver catalysis in the fabrication of silicon nanowire arrays." *Nanotechnology*, c.17, sayı 15, ss. 3768, 2006.
- [50] Z. Huang, X. Zhang, M. Reiche, L. Liu, W. Lee, T. Shimizu, S. Senz, and U. Gösele, "Extended arrays of vertically aligned sub-10 nm diameter [100] Si nanowires by metal-assisted chemical etching," *Nano letters*, c. 8, sayı 9, ss. 3046-3051, 2008.
- [51] S-W. Chang, V. P. Chuang, S. T. Boles, C. A. Ross, and C. V. Thompson, "Densely packed arrays of ultra-high-aspect-ratio silicon nanowires fabricated using block-copolymer lithography and metal-assisted etching," in *Advanced Functional Materials*, c. 3, Weinheim, Germany: Wiley, 2009, ss. 2495-2500.
- [52] H. Asoh, S. Sakamoto, and S. Ono, "Metal patterning on silicon surface by site-selective electroless deposition through colloidal crystal templating," in *Journal of Colloid and Interface Science*, c. 316, New York, USA: Elsevier, 2007, ss. 547-552.
- [53] K. Q. Peng, J. J. Hu, Y. J. Yan, Y. Wu, H. Fang, Y. Xu, S. T. Lee, and J. Zhu, "Fabrication of single-crystalline silicon nanowires by scratching a silicon surface with catalytic metal particles," in *Advanced Functional Materials*, c. 16, Weinheim, Germany: Wiley, 2006, ss. 387-394.
- [54] S. Chattopadhyay, and P. W. Bohn, "Direct-write patterning of microstructured porous silicon arrays by focused-ion-beam Pt deposition and metal-assisted electroless etching." *Journal of applied physics*, c. 96, sayı 11, ss. 6888-6894, 2004.
- [55] H. Köseoğlu, "*Reactive ion beam etching and characterization of high-Tc superconductor Bi2212*," M.S. thesis, Dept. Physics, Izmir Institute of Technology, Izmir, Turkey, 2009.
- [56] A. Rockett, *The materials science of semiconductors*, New York, USA: Springer Science & Business Media, 2007.
- [57] N. Sezgin, "Galyum Oksit İnce Filmlerin Elektron Demeti Buharlaştırma Yöntemiyle Üretimi ve Karakterizasyonu," Yüksek lisans tezi, Malzeme Bilimi Mühendisliği, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye, 2010.
- [58] C.A. Bishop, *Vacuum deposition onto webs, films and foils*, 3rd ed., New York, USA: Elsevier, 2011.
- [59] Anonym, (2019, May 31). [Online]. Available: <https://www.albmaterials.com/what-is-e-beam-evaporation.html>.
- [60] Z. Ahmad, A.U. Khan, R. Farooq, N.R. Mastoi, and T. Saif, "Hydrophobicity-A Green Technique for Enhancing Corrosion Resistance of Alloys." *IntechOpen*, c. 195, 2015.

# ÖZGEÇMİŞ

## KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Davut ÇAKICI  
Doğum Tarihi ve Yeri : 01.01.1990/Gümüşhane  
Yabancı Dili : İngilizce  
E-posta : davut45065@ogr.duzce.edu.tr

## EĞİTİM

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Yüksek Lisans	Kimya	Düzce Üniversitesi	2019
Lisans	Kimya	Harran Üniversitesi	2013
Lise	Sayısal	Gebze Atatürk Lisesi	2007

## YAYINLAR

B. Kılbaş, S. Ergen, and D. Çakıcı, "Highly Efficient and Reusable Pd/AlO(OH) Catalyzed Synthesis of Acridinedione Derivatives," *Bentham Science*, c. 7, ss. 1-9, 2019.

## KONGRELER

D., Çakıcı, B. Kılbaş, A. S. Alagöz ve T. A. Tümay, Langmuir-Blodgett Nanoküre Desenleme Tekniği Kullanılarak Geniş Alanlarda Nano Desenleme Yapılması, *12. Uluslararası Nanobilim ve Nanoteknoloji Konferansı*, 2016.

## PROJELER

*Radyal p-n Eklemlili Tek Kristal Silisyum Nanotel Tabanlı Güneş Pillerinin Tasarımı, Üretilmesi ve Panel Haline Getirilmesi*, TÜBİTAK 213M941, 2014.

## ÇALIŞMA TECRÜBESİ

Yer	Yıl	Görev
<b>TÜBİTAK MAM Malzeme Enstitüsü Fotovoltaik Teknolojiler Grubu</b>	<b>17.10.2014-20.10.2016</b>	<b>Proje Bursiyeri</b>
<b>BOYAŞ Metal Kaplama ve Metal San.</b>	<b>05.02.2017-30.06.2018</b>	<b>Proses ve Bakım Sorumlusu</b>
<b>MOLTEK Sağlık Hiz. Üretim Pazarlama A.Ş.</b>	<b>22.10.2018-</b>	<b>Aplikasyon ve Bakım Uzmanı</b>

