

Alttaş sıcaklığının expanding thermal plazma yöntemi ile elde edilen a-Si:H filmlerin optik ve elektriksel özellikleri üzerine etkisi

Tayyar GÜNGÖR^{1*} & Guy J. ADRIAENSSENS²

¹Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü 15100, Burdur, Türkiye.

²Halfgeleiderfysica, University of Leuven, Celestijnenlaan 200D, B-3001 Leuven, Belgium

(*sorumlu yazar e-mail: tgungor@mehmetakif.edu.tr)

Özet

Expanding thermal plazma biriktirme (ETPCVD) sistemi ile kuvars alttaşlar üzerine biriktirilen hidrojenlendirilmiş amorf silisyum (a-Si:H) ince filmlerin optiksel sabitlerinin ve karanlık iletkenlik aktivasyon enerjilerinin 150-500 °C sıcaklık aralığında alttaş sıcaklığının fonksiyonu olarak incelenmiştir. a-Si:H filmlerin kalınlığı ve kırma indisi değerleri ile optik band aralığının belirlenmesinde optik geçirgenlik spektrumu kullanılmıştır. Artan alttaş sıcaklığı ile kırma indisi artarken film biriktirme hızı, optik band aralığı ve karanlık iletkenlik aktivasyon enerjisi azalmaktadır.

Anahtar kelimeler: Hidrojenlendirilmiş amorf silisyum alaşımlar, güneş pilleri, optiksel sabitler, optik geçirgenlik.

Effects of substrate temperature on optical and electrical properties of a-Si:H films produced by expanding thermal plasma technique

Abstract

Optical properties and dark current activation energy of hydrogenated amorphous silicon (a-Si:H) produced by the expanding thermal plasma chemical vapour deposition (ETPCVD) technique are investigated as a function of substrate temperature in the 150-500 °C temperature range. The optical transmission spectra were used to obtain the thickness, refractive index, and optical band gap of the a-Si:H films. It is observed that while the refractive index is increasing with substrate temperature, the optical band gap and deposition rate, as well as the dark conductivity activation energy, are decreasing.

Keywords: Hydrogenated amorphous silicon, solar cell, optical parameters, optical transmittance.

GİRİŞ

Değişik hazırlama teknikleri ile hazırlanan hidrojenlendirilmiş amorf silisyum (a-Si:H) malzemeler özellikle güneş pilleri yapımında oldukça geniş kullanım alanına sahiptir. Geleneksel plazma biriktirme sistemlerinde hazırlanan (a-Si:H) filmler için biriktirme hızının 0,1-0,5 nm/s gibi oldukça düşük değerlerde (Korevaar, et al., 2002) olması bu konuda yeni hazırlama tekniklerinin araştırılmasına neden olmuştur. Özellikle çok yüksek frekanslı plazma kimyasal buhar biriktirme (VHF-PECVD), sıcak tel “hot-wire” kimyasal buhar biriktirme (HWCVD) ve expanding thermal plazma kimyasal buhar biriktirme (ETPCVD) gibi değişik yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemlerden ETPCVD yöntemi ilk olarak Eindhoven Üniversitesinde (Hollanda) geliştirilmiştir (Kessels, 2000). Bununla beraber düzgün film kalınlığı ve optiksel sabitlerin yanısıra maliyet de biriktirme teknikleri için önemli bir parametredir. Güneş pillerinde maliyeti azaltmanın bir yolu da cam alttaşlar kullanmaktır. Bu şekilde oluşan film/alttaş sisteminin optiksel sabitleri fotometrik ve/veya elipsometrik yöntemler ile hızlı, hassas ve tahribatsız olarak belirlenebilmektedir. Bu sistemlerde genellikle ölçülen fiziksel nicelik dalgaboyuna bağlı optik geçirgenlik (T) veya optik yansımadır (R) (Swanepoel, 1983; Güngör, 1998, 2002, 2004). Bu nedenle optik geçirgenlik ölçümleri için cam alttaş kullanmak bir avantaj sağlamaktadır.

İnce filmin kalınlığı ve kırma indisi çarpımının yeterli sayıda girişim saçığı oluşturmaya izin verdiği durumlarda kırma indisi $n(\lambda)$, soğurma katsayısı $\alpha(\lambda)$, film kalınlığı (d) ve film biriktirme hızı (dr) Swanepoel (Swanepoel, 1983) tarafından geliştirilen yöntem ile sadece optik geçirgenlik spektrumu yardımı ile belirlenebilir. Ayrıca, elde edilen optik soğurma spektrumunun foton enerjisi ile değişiminden yararlanılarak hazırlanan filmlerin optik band aralıkları (E_g) belirlenebilir (Tauc, et al., 1966).

Bu çalışmada ETPCVD ile hazırlanan bir grup örnek için alttaş sıcaklığının biriktirme hızı, optiksel sabitler ve karanlık iletkenlik üzerine etkisi araştırılmıştır.

Materyal ve Metod

Bu çalışmada kullanılan a-Si:H örnekler Eindhoven Teknik Üniversitesinde (Hollanda) geliştirilen ETPCVD sisteminde Corning# 7059 kuvars cam alttaşlar üzerine biriktirilmiştir. Alttaş sıcaklığı 50°C adımlarla 150 - 500 °C arasında değiştirilmiştir. Film kalınlık değerleri

filmlerin biriktirme esnasında 632,8nm dalgaboyunda çalışan elipsometre (Rotating Compensator Ellipsometer, RCE) ile belirlenmiştir. Örneklerin hidrojen konsantrasyonları, Elastic Recoil Detection Analysis (ERDA) ile Rutherford Back Scattering (RBS) ölçümlerinin birlikte değerlendirilmesi ve Fourier Transform Infrared spectroscopy (FTIR) ile belirlenmiştir (Kessels, et al., 2000; Smets, et al., 2000).

Örneklerin optik geçirgenlik spektrumları Si ve Peltier soğutmalı Ge dedektör kullanılarak normal geliş durumunda 500-1800 nm dalgaboyu aralığında tek ışın kendi-yapım spektrofotometre ile elde edildi (Iakoubovskii, 2000). Işık kaynağı olarak 50 W gücünde halojen lamba kullanıldı. Optik geçirgenlik dalgaboyuna bağlı olarak mekanik ışık dilici ile birlikte bir faz kilitlemeli yükselteç (lock-in amplifier) ile ölçüldü.

Karanlık iletkenlik ölçümleri için örneklerin yüzeyleri yüksek vakum buharlaştırma sisteminde alüminyum elektrotlar ile (“gap-cell” konfigürasyonunda) kaplandı. Yapısal kararsızlıkları ortadan kaldırmak için örnekler 430 K değerinde 30 dak süre ile ısıl olarak tavlandı. 2K/dak soğutma hızı ile oda sıcaklığına kadar soğutulan ve üzerine sabit gerilim uygulanan örneklerin içinden geçen akım bilgisayar ile haberleşebilen bir elektrometre yardımı ile kayıt edildi

Bulgular

Örneklerin optik geçirgenlik spektrumları Swanepoel (Swanepoel, 1983) tarafından geliştirilen ve ZARF yöntemi olarak bilinen yöntem ile değerlendirildi. Bu yöntemde optik geçirgenlik spektrumunda ekstremum dalgaboyu değerleri için ölçülen maksimum ve ona karşı gelen minimum geçirgenlik değerleri ile alttaşın kırma indisi kullanılarak bu dalgaboylarına karşı gelen kırma indisi değerleri belirlendi. Spektrumda gözlenen sonlu sayıda ekstremum dalgaboyu ve kırma indisi değerleri ile film kalınlığı aşağıdaki eşitlik ile,

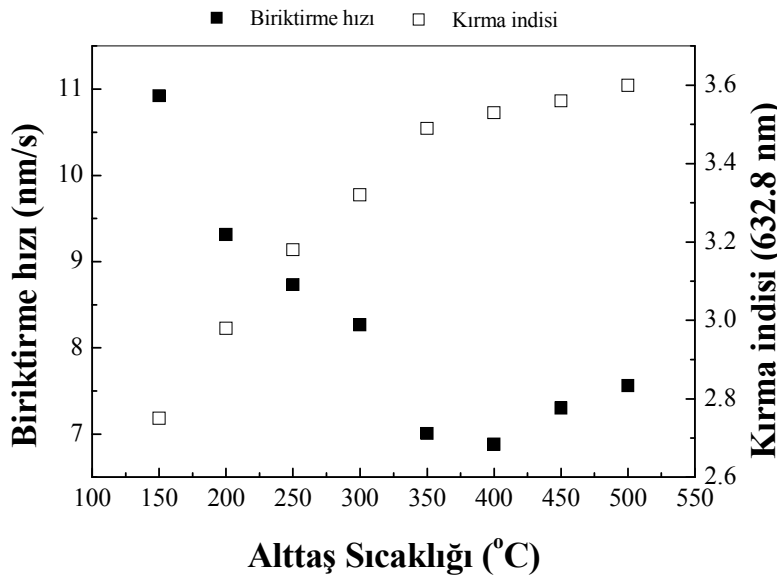
$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)}$$

hesaplandı. Burada λ_1 ve λ_2 , ardışık maksimum (veya minimum) geçirgenlik değerlerine karşı gelen dalgaboyları, n_1 ve n_2 ise bu dalgaboylarındaki kırma indisleridir. Bu yöntem ile elde edilen film kalınlıkları ve elipsometre (RCE) ile belirlenen film kalınlıkları uyum içindedir

(Tablo 1). Alttaş sıcaklığı artarken film biriktirme hızı (dr) azalmaktadır. Ancak 400 °C alttaş sıcaklığı civarında bir minimumdan geçtiği gözlenmektedir (Şekil 1).

Tablo1. ETPVD sisteminde hazırlanan a-Si:H filmlere ait optiksel sabitler. Alttaş sıcaklığı (T_s), elipsometrik ölçümlerden elde edilen film kalınlığı (d'), biriktirme hızı (dr) ve kırma indisi (n), optik geçirgenlik spektrumlarından elde edilen film kalınlığı (d), Tauc eşitliği ile hesaplanan optik band aralığı (E_g) değerleri, Urbach enerji değerleri (E_0).

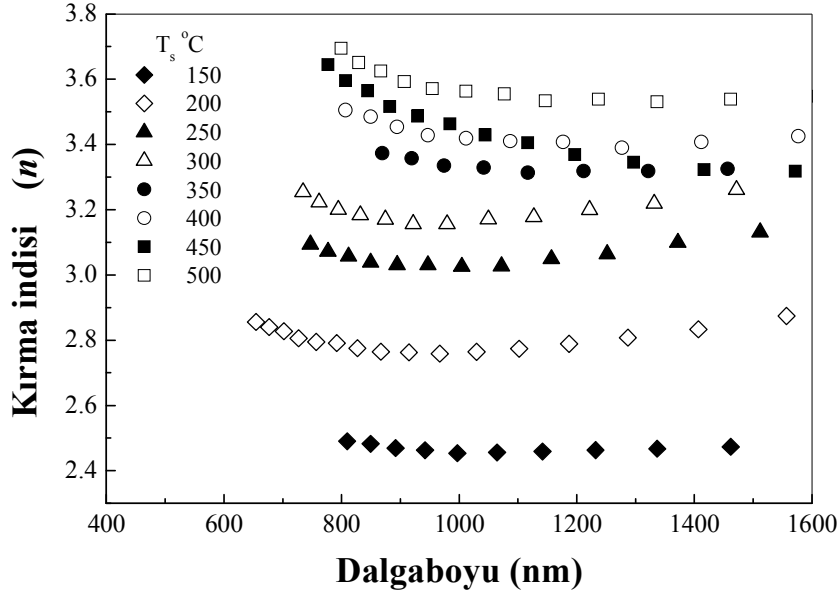
T_s (°C)	d' (nm)	d (nm)	dr (nm/s)	n 632,8nm	E_g (eV)	E_0 (meV)
150	1671	1626±7	10,92	2,71	1,94±0,01	171
200	1425	1490±8	9,31	3,09	1,93±0,05	132
250	1336	1338±9	8,73	3,38	1,62±0,03	130
300	1265	1250±7	8,26	3,52	1,67±0,02	82
350	1072	1096±4	7,00	3,90	1,62±0,02	114
400	1053	1045±10	6,88	3,92	1,58±0,02	168
450	1117	1066±8	7,30	3,93	1,58±0,03	112
500	1157	1136±5	7,56	4,17	1,52±0,03	115



Şekil 1. a-Si:H filmlerin biriktirme hızları ve 632,8 nm dalgaboyundaki kırma indislerinin alttaş sıcaklığı ile değişimi.

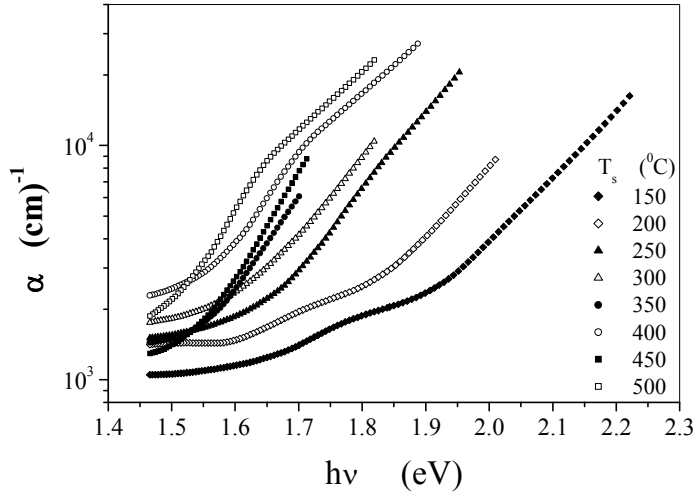
Elipsometre ile örneklerin hazırlanması sırasında elde edilen film kalınlıkları kullanılarak elde edilen biriktirme hızlarının ve referans lazer dalgaboyu (632,8nm) değerindeki kırma indisi değerlerinin alttaş sıcaklığı ile değişimi Şekil 1’de gösterilmiştir. Buna göre, alttaş sıcaklığı artarken filmlerin kırma indislerindeki artış hem referans

dalgaboyunda hem de optik geçirgenlik spektrumunun değerlendirildiği dalgaboyu aralığında gözlenmektedir (Şekil 2).



Şekil 2. Alttaş sıcaklığının a-Si:H filmlerin optik geçirgenlik spektrumundan elde edilen kırma indislerine etkisi.

Optik geçirgenlik sepektrumundan optik band aralığından yüksek enerji değerleri için elde edilen optik soğurma katsayısının foton enerjisi ile değişimi Şekil 3’de gösterilmiştir. Tauc eşitliği olarak bilinen $\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^n / h\nu$ ifadede (dolaylı “indirect” band aralığına sahip malzemeler için $n=2$) $\sqrt{\alpha h\nu - h\nu}$ grafiklerinin doğrusallığından yararlanarak örneklerin optik band aralık değerleri (E_g) hesaplanmıştır (Tablo 1). Artan alttaş sıcaklığı ile optik band aralığının azaldığı gözlenmiştir.



Şekil 3. a-Si:H örneklerin alttaş sıcaklığına bağlı optik geçirgenlik spektrumlarından elde edilen optik soğurma katsayısının foton enerjisi ile değişimi.

Ölçülen sıcaklık aralığında karanlık iletkenliğinin sıcaklığa,

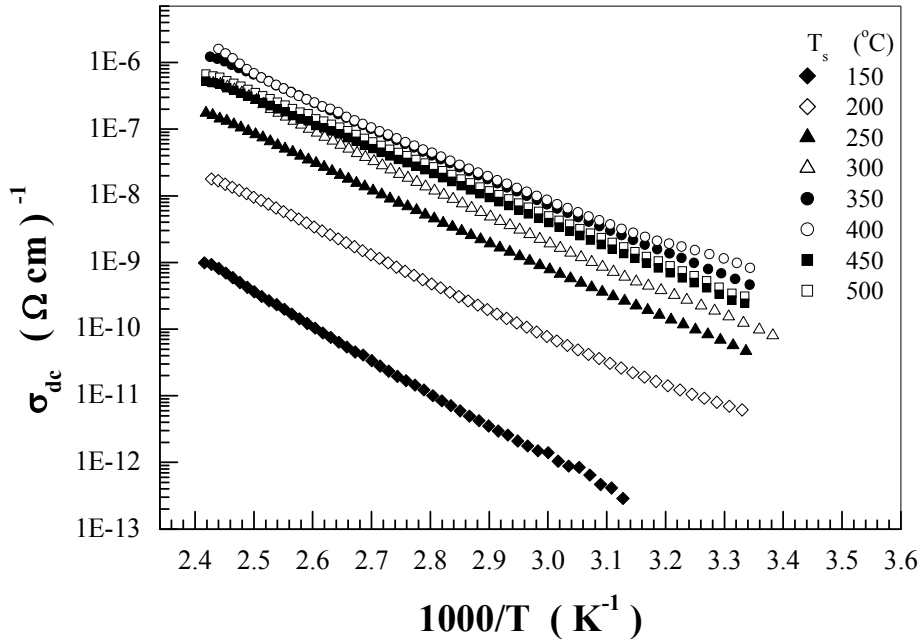
$$\sigma_k = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)$$

şeklinde bağımlılığı kullanılarak, $(\ln\sigma_k - 1000/T)$ grafiğinden E_a aktivasyon enerjileri, σ_0 iletkenlik önçarpanı ve oda sıcaklığı iletkenlik değerleri σ_{rt} hesaplanmıştır (Tablo 2). Burada, k Boltzman sabiti ve T Kelvin cinsinden mutlak sıcaklıktır. Buna göre, karanlık iletkenlik ölçümleri oda sıcaklığına kadar tek aktivasyon enerjili davranış sergilemektedir (Şekil 4). En düşük aktivasyon enerjisi, oda sıcaklığında en yüksek karanlık iletkenlik değeri ve film biriktirme hızının minimum değeri 400 °C alttaş sıcaklığına sahip örnekte gözlenmiştir. Bununla beraber en yüksek mobilite değeri 450 °C alttaş sıcaklığına sahip örnek için gözlenmiştir (Brinza, M. et al., 2002). Bu nedenle ile en uygun alttaş sıcaklığının 400 °C veya yukarısı ve biriktirme hızının da yaklaşık olarak 7nm/s olduğu söylenebilir.

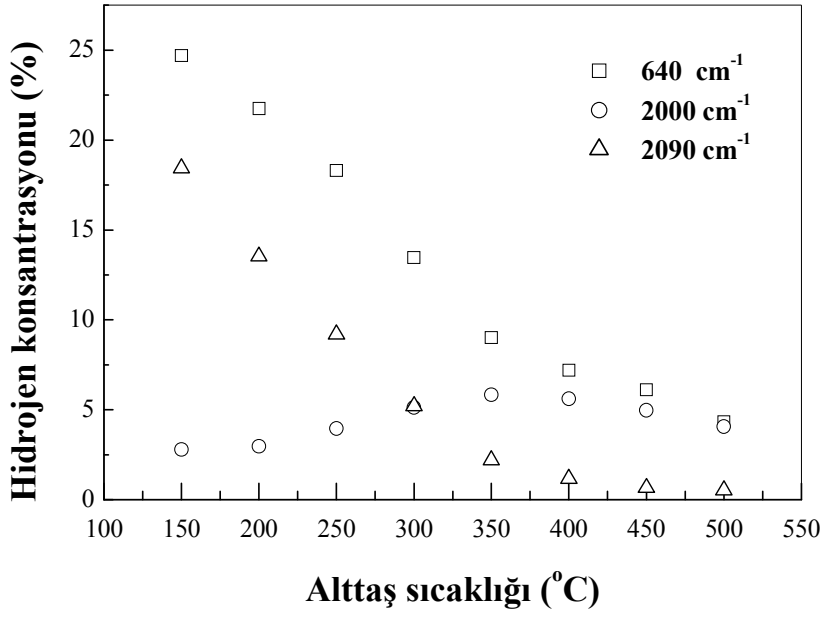
Tablo 2. Karanlık iletkenlik ölçümlerinin değerlendirilmesi ile elde edilen aktivasyon enerjisi (E_a), karanlık iletkenlik ön çarpanı (σ_0) ve oda sıcaklığındaki iletkenlik değerleri (σ_{rt}).

T_s (°C)	E_a (eV)	σ_0 (Ωcm) ⁻¹	σ_{rt} (Ωcm) ⁻¹
150	0,979 ±0,006	730,5±1,2	*2,87x10 ⁻¹³
200	0,861 ±0,006	94,8±1,2	8,57x10 ⁻¹²
250	0,777 ±0,003	476,2±1,1	4,66x10 ⁻¹¹
300	0,786±0,004	1723,1±1,1	1,24x10 ⁻¹⁰
350	0,735±0,002	1024,9±1,1	4,49x10 ⁻¹⁰
400	0,632±0,006	39,9±1,2	8,42x10 ⁻¹⁰
450	0,732±0,001	476,4±1,0	2,44x10 ⁻¹⁰
500	0,719±0,002	392,9±1,1	3,42x10 ⁻¹⁰

* oda sıcaklığı (300K) yerine yaklaşık 320K'de ölçülmüş karanlık iletkenlik değeridir.



Şekil 4. a-Si:H örneklerin sıcaklığa bağlı karanlık iletkenlik değişimleri.



Şekil 5. IR spektrumunda gözlenen titreşim modlarından hesaplanan hidrojen konsantrasyon değerlerinin altaş sıcaklığı ile değişimi.

Örneklerin IR spektrumunda gözlenen 640 cm^{-1} , 2000 cm^{-1} ve 2090 cm^{-1} titreşim modlarından hesaplanan hidrojen konsantrasyon değerleri Şekil 5’de gösterilmiştir. 2000 cm^{-1} ’de gözlenen Si-H monohidrid titreşim modu, düşük kusur yoğunlukları ile ilişkilendirilir ve genellikle 250 °C üzerindeki altaş sıcaklıklarında gözlenir (Golikova, et al., 1997). ETPCVD ile hazırlanan örneklerde de 300 °C altaş sıcaklığının üzerinde baskın olduğu gözlenmiştir. Artan altaş sıcaklığı ile biriktirme hızındaki azalma ve kırma indisindeki artış filmlerdeki hidrojen konsantrasyonunun azalması ve aynı zamanda bağların türünün değişmesi ile ilişkilendirilebilir. Altaş sıcaklığı artarken filmlerin kırma indisinin artması yüksek frekanslardaki titreşim modlarının azlığından kaynaklanmaktadır. Malzemenin içinde Fermi seviyesinin konumu ile ilişkili olan ve karanlık iletkenlik ölçümlerinden elde edilen aktivasyon enerjisinin değerinin artan altaş sıcaklığı ile azalması optik band aralığının azalması ile uyum içindedir.

Sonuçlar

ETPCVD sisteminde yüksek biriktirme hızına ve uygun optiksel özelliklere sahip örnekler hazırlanabiliyor olmasına rağmen güneş pilleri yapımı için yüksek altaş sıcaklık değerleri bir avantaj sağlamamaktadır (Korevaar, et al., 2002). Bu nedenle daha düşük altaş sıcaklık

değerlerinde benzer özelliklere sahip örneklerin hazırlanabileceği sistemler üzerinde araştırmalara devam edilmektedir (Willekens, J. et al., 2004).

Teşekkürler

Bu çalışma FWO G 0381.01 numaralı proje ile desteklenmiştir. Ayrıca, makale yazarları olarak Dr. Arno H.M. Smets ve Prof. M.C.M. van de Sanden'e filmlerin hazırlanması ve in-situ ölçümleri için teşekkür ederiz.

Kaynaklar

- Brinza, M. et al., (2002). *J. Non-Cryst. Solids*, 299, 420.
- Willekens, J. et al., (2004) Optical Spectroscopy of the Gap State Density in Etp-Deposited a-Si:H, *Journal of Non-Crystalline Solids*,338-340, 244-248.
- Güngör, T. (1998). Determination of optical constant and thickness for a-SiNx:H thin film, *Journal of Research in Physics*, 27, No.1, 1-9.
- Güngör, T. (2002). *Turkish Journal of Physics*, 26, 269 (2002).
- Güngör, T. & Saka, B. (2004). Calculation of the optical constants of a thin layer upon a transparent substrate from the reflection spectrum using a genetic algorithm, *Thin Solid Films*, 467, 319-325.
- Golikova, O. A. et al., (1997). *Physics and Astronomy Semiconductors*, Volume 31, Number 7, 691-694.
- Iakoubovskii, K. (2000) Optical Study of Defects in Diamond, PhD. Thesis, University of Leuven.
- Kessels, W. M. M. (2000). Remote Plasma Deposition of Hydrogenated Amorphous Silicon: Plasma Processes, Film Growth, and the Material Properties, PhD. Thesis, Eindhoven University of Technology.
- Kessels, W. M. M. et al., (2000). *J. Vac. Sci. Technol. A.*, 18, 2153.
- Korevaar, B. A. et al., (2002). Proc. 29th IEEE Photovoltaic Conference.
- Smets, A. H. M., et al., (2000). *J. Appl.Phys.* 88, 6388.



Swanepoel R. (1983). Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon, *J. Phys., E. Sci. Instrum.*, 16, 1214-1222.

Tauc, J., Grigorovici, R., & Vancu, A., (1966). Optical properties and electronic structure of amorphous germanium, *Phys.Stat. Sol.* 15, 627.