

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**REAKTİF DC MAGNETRON SIÇRATMA TEKNİĞİ
İLE n-TİPİ SİLİSYUM ALTLIK ÜZERİNE BAKIR
OKSİT İNCE FİLM BİRİKTİRME**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Met. Müh. S. Alper YEŞİLÇUBUK

Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ

Programı : ÜRETİM METALURJİSİ

MAYIS 2002

**REAKTİF DC MAGNETRON SIÇRATMA TEKNİĞİ
İLE n-TİPİ SİLİSYUM ALTLIK ÜZERİNE BAKIR
OKSİT İNCE FİLM BİRİKTİRME**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Met. Müh. S. Alper YEŞİLÇUBUK
(506981097)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 13 Mayıs 2002
Tezin Savunulduğu Tarih : 30 Mayıs 2002**

Tez Danışmanı : Doç. Dr. M. Kelami ŞEŞEN

Diğer Jüri Üyeleri Prof. Dr. Okan ADDEMİR

Yard. Doç. Dr. Sedat ALKOY (G.Y.T.E.)

MAYIS 2002

ÖNSÖZ

Bakır oksit yapıları, düşük maliyetleri, kolay elde edilebilirlikleri, toksit olmamaları , yüksek teorik güneş pili verimleri sayesinde, güneş pili uygulamalarında kullanım alanları bulmaktadır. Bakır oksit (Cu_2O) 2.2 eV band aralığına sahip p-tipi bir yarıiletken ve güneş pili uygulamalarında kullanılmaktadır. CuO ise, yüksek güneş emiciliği ve düşük ısı yayılım özellikleri nedeniyle, güneş ısı enerji kollektörlerinde seçici-emici yüzey olarak kullanılmaktadır. *n*-tipi silisyum tek kristal üzerine reaktif DC magnetron sıçratma tekniği ile bakır oksit ince film biriktirme işleminde, biriktirme koşullarının oluşan bakır oksit ince film yapısı üzerindeki etkileri incelenmiştir.

Birlikte çalıştığımız süre içerisinde hayata ve olaylara farklı bir bakış açısı ile yaklaşmayı öğrendiğim, zamansız kaybettiğimiz merhum hocam Prof.Dr Adnan TEKİN'e bana kazandırdığı herşey için şükranlarımı sunarım.

Reaktif DC magnetron sıçratma tekniği ile *n*-tipi silisyum taban malzeme üzerine bakır oksit ince film biriktirme konulu tez çalışmam süresince kendimi ailesinin bir ferdi gibi hissetmemi sağlayan, çalışmamın her anında sonsuz desteğini gördüğüm değerli hocam Doç.Dr. M. Kelami ŞEŞEN'e, ilgisini esirgemeyen ve her türlü desteği sağlayan Prof.Dr. Okan ADDEMİR'e, yorumlarıyla tezimin şekillenmesine yardımcı olan Yrd.Doç.Dr. Sedat ALKOY, Yrd.Doç.Dr. A. Yavuz ORAL ve Yrd.Doç.Dr. Filiz Çınar ŞAHİN'e, değerli dostlarım Met.Müh. Burçin AYDINOĞLU, Met.Yük.Müh. İ.Burç MISIRLIOĞLU, M. Erkin CURA, Met. Yük. Müh. Tolga TAVŞANOĞLU, Met.Yük.Müh. Bora ALPARSLAN, Met.Müh. Aybars GÜVEN, Met.Müh. Mert CANARAN, Met.Yük.Müh. Gökhan BAŞMAN, Met.Yük.Müh. Fahir ARISOY, Hüseyin SEZER ve Hasan DİNÇER'e teşekkürü borç bilirim.

Çalışmalarım boyunca tezimi kendi tezi gibi sahiplen, desteğini her zaman arkamda hissettiğim sevgili Met.Yük.Müh. Ayşegül AYGÜN'e şükranlarımı sunarım.

Varlığımı borçlu olduğum, başarı olarak görebildiğim her ne yaptıysam sayelerinde gerçekleştirdiğim, beni bugünlere ulaştıran değerli aileme minnetlerimi sunarım.

Mayıs 2002

S. Alper YEŞİLÇUBUK

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Bakır oksit yapıları, düşük maliyetli güneş pili uygulamalarında kullanım alanları bulmaktadır. Düşük maliyetin yanı sıra, toksik olmaması, yüksek teorik güneş pili verimi, kolay elde edilebilirliği ve oksit tabaka oluşumunun kolaylığı, bakır oksit yapıların tercih edilmesinin nedenleri olarak gösterilmektedir.

Küproz oksit, yani Cu_2O , 2.2 eV band aralığına sahip p-tipi bir yarıiletken ve güneş pili uygulamalarında kullanılmaktadır. Küprik oksit, yani CuO ise, yüksek güneş emiciliği ve düşük ısı yayılım özellikleri nedeniyle, güneş ısı enerjisi kollektörlerinde seçici-emici yüzey olarak kullanılmaktadır. Farklı bakır oksit yapılarını metalik bakırın termal oksidasyonu, elektroliz, kimyasal oksidasyon ve sıçratma teknikleri ile elde etmek mümkündür. Reaktif sıçratma tekniği, ince film üretiminde uzun zamandır uygulanmaktadır. Bu teknikte, elementel hedef malzemeler kullanılmakta, biriktirme koşulları film özelliklerinin belirlenmesinde büyük rol oynamaktadır [1,2,3].

Bu çalışmada, solar fotovoltaik uygulamalara yönelik olarak, yüksek safiyette n-tipi tek kristal silisyum yarı iletken taban malzeme üzerine reaktif DC magnetron sıçratma tekniği ile, yüksek safiyette, yüksek iletkenliğe sahip, oksijen içermeyen bakır hedef malzeme kullanarak, farklı oksijen akış hızı, bias voltajı ve sıcaklıklarda bakır oksit ince film biriktirme işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ince filmlerin faz yapıları x-ışınları difraksiyonu metodu ile belirlenmiştir. Mikro yapı karakterizasyon çalışmaları ise taramalı elektron mikroskobu ile gerçekleştirilmiştir.

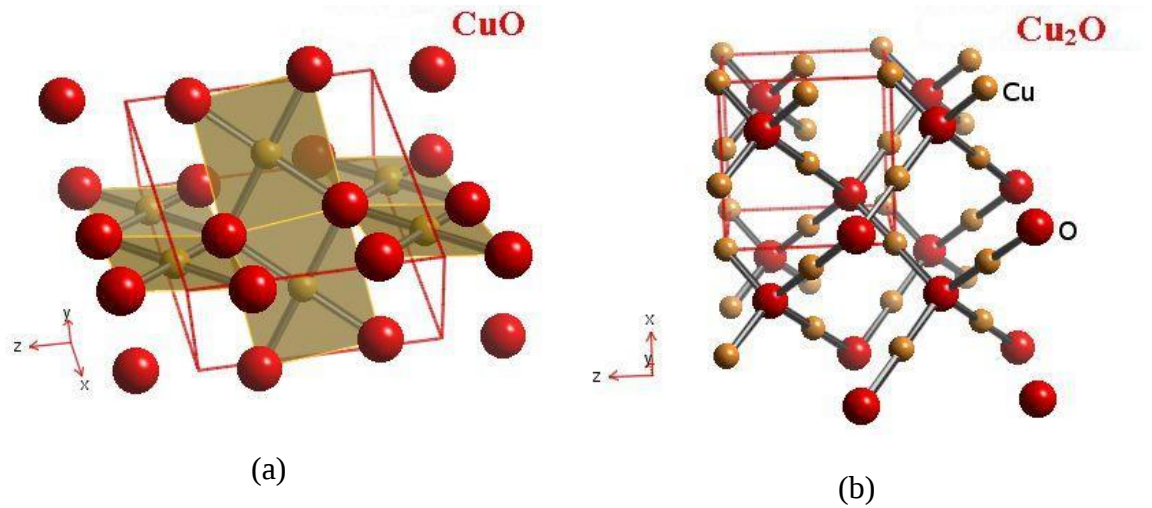
2. BAKIR OKSİT YAPILAR

Fotoelektro kimyasal hücreler, efektif birer güneş enerjisi konvertörü olarak kabul edilmektedirler. Güneş enerjisinin en kolay ulaşılabilen enerji olması, çevre kirleticisi sonuçları olmaması gibi özelliklerinden dolayı, bu enerji türüne olan ilgi hayli yükündür. Fotoelektrokimyasal hücreler güneş enerjisini, suyun foto elektrolizle ayrıştırılmasıyla elde edilen hidrojen gibi, depolanabilir kimyasal enerjiye çevirmekte kullanılmaktadırlar. Bu hücrelerde yaşanan temel problem efektif ve kalıcı yarıiletken fotoelektrot hücre üretimidir [4]. Bakır oksit yapıları, düşük maliyetli güneş pili uygulamalarında kullanım alanları bulmaktadır. Düşük maliyetin yanı sıra, toksik olmaması, teorik güneş pili verimi %18 olması, kolay ulaşılabilirliği ve oksit tabaka oluşumunun kolaylığı da, bakır oksit yapıların tercih edilmesinin diğer nedenleri olarak gösterilebilmektedir. Cu_2O esaslı heterojonksiyonlar üzerine yapılan ilk denemelerde umut verici sonuçlara ulaşılmasıyla konu üzerinde araştırmalar yoğunlaştırılmıştır. CuO/Cu yapısının selektif solar termal adsorban olarak kullanılması fikri ilk olarak Roots tarafından ortaya atılmıştır. Bakır oksit yapıların kullanıldığı diğer bir sistem ise yüksek sıcaklık malzemeleridir. Bakır oksit yapılar günümüzde yüksek sıcaklık süper iletken teknolojilerinde yer almaktadır [5].

Farklı bakır oksit yapılarını metalik bakırın termal oksidasyonu, elektroliz, kimyasal oksidasyon ve sıçratma teknikleriyle elde etmek mümkündür [5]. Elementel hedef malzemeler kullanarak ince film üretiminde kullanılan reaktif sıçratma tekniği uzun zamandır bilinmektedir. Bu teknikte, biriktirme koşulları film özelliklerinin belirlenmesinde en büyük rolü oynamaktadır [6].

Bakır, yüksek iletkenlik ve elektriksel difüzyona karşı direncinden dolayı ultra-büyük ölçekli entegre teknolojisinde alüminyumun yerini almaya adaydır. Ancak bir takım bulgular bakır üzerinde yoğun çalışmalar yapılması gerektiğini ortaya koymuştur. Örneğin bakırın düşük sıcaklıklardaki yüksek oksidasyon eğilimi ve SiO_2 içine difüzyonu, bakır bazlı bağlantılı uygulamalarda iki önemli engel teşkil etmektedir.

Daha ileri oksidasyonu engelleyen ince ve yoğun bir oksit tabakası oluşturan alüminyumun tersine, bakır oksitler düşük pasif oksit tabakasına sahiptir. Bakır oksitlerde oksit tabakası ihmal edilemeyecek derecede ilerleyip interconnection'a ciddi hasar verebilmektedir. Bu sebeple bakır filmlerin oksidasyon ve pasivasyon özelliklerini ortaya çıkarmak, orta ve düşük sıcaklıklarda kullanılan bakır filmlerin fabrikasyon ve entegre devre uygulamaları açısından önemlidir. Her ne kadar elementel bakırın oksidasyonu üzerindeki çalışmalar orta ve yüksek sıcaklık aralıkları için yoğunlaşmış olsa da, sonuçlar hala netlik kazanmamıştır. Bakırın kükrik oksit (CuO) ve küproz oksit (Cu_2O) olmak üzere iki temel oksiti bulunmaktadır. Bu oksitlerin oluşumu oksidasyonun meydana geldiği koşullara bağlıdır [7]. Metalik bakır, CuO ve Cu_2O farklı kristal yapılarına sahiptir. CuO elektriksel olarak nötr davranıp Cu_2O filmi içindeki elektriksel aktif bakır iyon boşluklarının yerini alırken, Cu_2O bakır boşluklarından dolayı p-tipi iletkenlik göstermektedir. CuO 'ın Cu_2O 'ya kolay redüksiyonu ve Cu_2O 'nun yüksek stabilitesi, Cu_2O 'deki oksijen bağ enerjisinin CuO 'dekinden çok daha yüksek olmasına bağlıdır. Bununla beraber CuO , 1,5 eV gibi daha küçük bir bant boşluğuna sahip olmasından dolayı, Cu_2O 'dan daha yüksek solar absorpsiyona sahiptir [8]. Cu_2O ve CuO yapıları Şekil 2.1.'de gösterilmiştir [9].



Şekil 2.1 Bakır oksit yapıları; (a) küproz oksit (b) kükrik oksit

Bakır oksit (Cu_2O) 2 eV bant aralığına sahip p-tipi yarı iletkenidir. Polikristalin ince ve kalın filmler, bakırın termal ve kimyasal oksidasyonu, elektrodopolama ve reaktif sıçratma gibi birçok teknikle hazırlanabilmektedir. Ham bakır seçici yüzeyler hazırlamak için de benzer teknikler uygulanabilir. Hemen hemen bütün bu

uygulamalarda oksit tabaka, metal altlık üzerinde oluşturulmuştur. Cam altlık üzerinde depolama için uygulanan teknikler vakum buharlaştırma ve reaktif sıçratmadır.

Ristol ve ekibi, 1985 yılında kimyasal depolama yöntemi ile cam altlık üzerinde Cu_2O ince film oluşturmaya yönelik metodu ortaya koymuşlardır. Metod, altlığın bakır iyonları içeren sıcak NaOH çözeltisi içerisine 5-40 defa daldırılmasıyla farklı kalınlıklarda bakır kaplanması şeklinde uygulanmaktadır. Bu teknik aynı zamanda ZnO ince film depolamak içinde kullanılmaktadır [10].

3. SOLAR FOTOVOLTAİK HÜCRELER

Güneş pilleri genel anlamda fotovoltaiik hücreler aracılığı ile enerji dönüşümü işlemlerinde kullanılan sistemler olarak tanımlanabilir. Güneş pili sistemleri yarı iletken malzemelerden oluşmaktadır. En yaygın kullanım alanı olarak modüller gösterilebilir.

Günümüzde bir çok türde güneş pili pazardaki yerini almışken bir çok türün de araştırma geliştirme çalışmaları halen devam etmektedir. Bu çalışmalardaki amaç en düşük maliyetli ve en yüksek enerji dönüşüm verimine sahip malzeme üretmek ve uygun yapıya ulaşmaktır [11].

Güneş pillerinin büyük bir çoğunluğu silisyum esasludur. Farklı türde malzemeler kullanmak da söz konusudur, ancak silisyum en iyi sonuç veren ve en ucuz malzeme olarak tercih edilmektedir [12].

Uygun malzemelerin fotovoltaiik özelliklerini kullanarak güneş ışığını doğrudan elektriğe çevirmek, uygulanabilecek en başarılı enerji dönüşüm prosesidir. Güneş enerjisi üzerine yapılan çalışmalar yüzyılı aşkın bir süredir devam etmektedir. Son otuz yıllık periyotta ise bu konu üzerinde olağan üstü gelişmeler sağlanmıştır. İlk uygulama alanı olarak uzay araçları düşünülmüşken, günümüzde kara uygulamaları için de çalışmalar ve uygulamalar devam etmektedir. Fosil yakıt kaynaklarının kısıtlı oluşu, çevre üzerindeki olumsuz etkileri gibi sebepler, fosil yakıtlar dışındaki enerji kaynaklarının ortaya çıkarılmasının gerekliliğini ortaya koymaktadır. Doğurduğu çevresel problemler sebebiyle de nükleer enerji de uzun vadede terk edilmesi gereken bir enerji kaynağı olarak görülmektedir. Bu çerçeveden bakıldığında dünya çapında enerji problemlerini çözmek için en akla yakın alternatif olarak görülmektedir.

Solar hücreler 1839 yılında, katıların elektrolitler içindeki davranışları üzerine araştırmalar yapan Becquerel tarafından icad edilmiştir. Becquerel çalışmalarında, uygun çözeltiliye daldırılan metal bir plakanın güneş ışığına maruz bırakıldığında düşük miktarda akım ve voltaj oluştuğu sonucunu ortaya çıkarmıştır. Önemli sayılabilecek sonuç veren ilk malzemeler (1876) günümüzde de halen yarı iletken

teknolojisinde yoğunlukla kullanılmakta olan selenyum ve daha sonra da küproz oksit olmuştur. Teknolojik açıdan gelişim 1954 yılında silisyum p-n jonksiyonların geliştirilmesi ile başlamıştır. Bu çalışmalar sonucu geliştirilen silisyum güneş pilleri sayesinde güneş ışığının yüksek bir verimlilikle elektriğe çevirilmesi sağlanmıştır. Silisyum güneş pillerinin geliştirilmesini bakır sülfür/kadmiyum sülfür heterojonksiyonların geliştirilmesi takip etmiştir. Bu araştırmalar ince film güneş pilleri üzerine yapılan çalışmaların temelini oluşturmaktadır. Bu çalışmaları takip eden uygulamalar uzay araştırmalarına değin küçük çaplı kalmıştır. Dayanıklı ve güvenilir enerji kaynakları olmaları, güneş pillerinin bu çalışmalarda tercih edilmelerini sağlamıştır. 1958 yılında ilk silisyum güneş pili, uzay aracında kullanılmıştır.

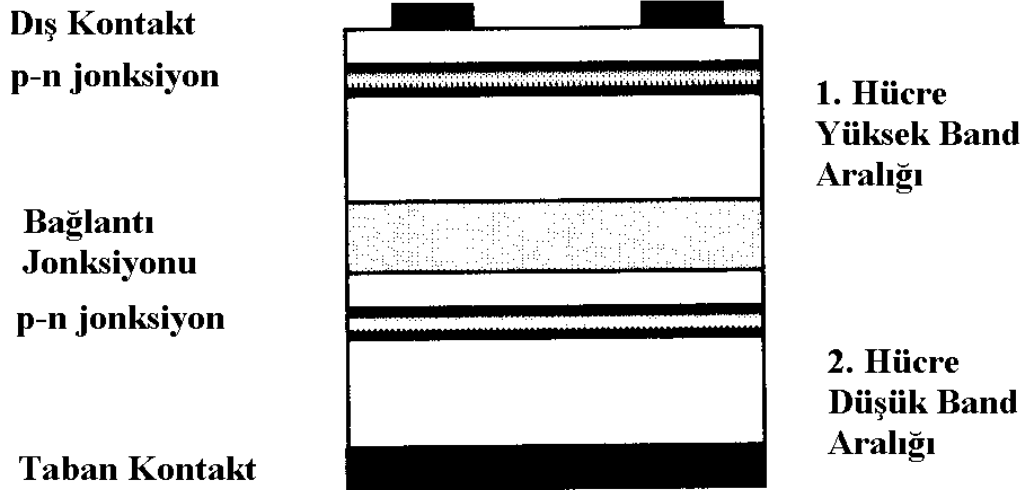
Güneş pillerinin kara uygulamalarında alternatif enerji kaynağı olarak ortaya çıkışı, 1970'lerde Orta Doğu'da yaşanan politik kriz ve bu krizin bir sonucu olarak ortaya çıkan yakıt ambargosu, aynı zamanda da fosil yakıt kaynaklarının yakın zamanda tükenebileceğinin belirlenmesini takiben gerçekleşmiştir. Güneş pilleri üzerine yapılan araştırmalardaki artış silisyum güneş pillerinin veriminin artıp üretim maliyetlerinin düşürülmesiyle kalmamış, aynı zamanda da yeni fotovoltaiik malzeme ve cihazların geliştirilmesini sağlamıştır.

1980'lerin başından itibaren yeni güneş pili malzemeleri ve yeni nesil cihazlar pilot ölçülerde kullanılmaya başlanmıştır. Beklenen verimliliğin sadece laboratuvar ölçülerinde sağlanabilmesi nedeniyle, güneş pili teknolojisi pazardaki istenilen rekabet ölçeklerine ulaşamamıştır. Fosil yakıtların ve nükleer enerjinin pahalı olmayışı da fotovoltaiik enerjinin önündeki diğer bir engeldir. Ancak günümüzde kullanılan enerji kaynaklarının yan etkileri ve üretim koşulları göze alındığında, fotovoltaiik enerji kaynaklarının yaygın kullanımı kaçınılmaz olacaktır. Fotovoltaiik enerji teknolojileri üzerine yapılan çalışmalar ve teknolojinin hızlı bir şekilde gelişmesi göz önüne alındığında, fotovoltaiik teknolojinin geleceğin enerji kaynağı olduğu yadsınamaz bir gerçektir [13].

3.1 Güneş Pili Türleri

3.1.1 Çok Katlı Yapılar

Hetero yapıdaki güneş pillerinin ortaya çıkışından itibaren, güneş ışığı spektrumundan, farklı bant açıklıklarına sahip yarı iletkenler kullanılarak daha efektif yararlanılabilmesi, araştırma çevrelerinde tartışma konusu olmuştur [13]. Heterojonksiyon güneş pillerinde en üst tabakadaki yapı en yüksek bant aralığına sahip malzemeden oluşmaktadır. Böylelikle yüksek enerjili fotonlar bu yapı tarafından absorblanmakta, bu yapıyı daha düşük enerjili fotonları efektif olarak absorbe edebilecek daha küçük bant aralığına sahip bir yapı takip etmektedir. Junctionlar seri halinde tasarlanmışsa, eşit akımlar oluşturmak zorundadırlar. Çok katlı güneş pili yapısı Şekil 3.1.'de verilmiştir [11].



Şekil 3.1 Çok katlı güneş pili yapısı

3.1.2 Toplayıcı Sistemli Güneş Pilleri

Güneş ışıklarını ayna ve lensler yardımıyla toplamanın ilk önemli sebebi, güneş pili maliyetlerini düşürmekte oynadığı önemli roldür. Bu sistemin hayata geçmesi içinde güneş ışınlarını toplamakta kullandığımız sistemin, aynı boyutlardaki güneş pilinden düşük maliyetli olması gerekmektedir. İkinci sebep ise, yüksek verime sahip sofistike tasarlanmış sistemlerde, kollektör kullanmadan istenilen verime ulaşmanın mümkün olmamasıdır. Son yıllarda yapılan çalışmalar, güneş ışığı toplayıcılarıyla birlikte

kullanılan sistemlerin, bu toplayıcılar olmadan kullanılan sistemlere göre çok daha verimli çalıştığını ortaya çıkarmıştır [11].

3.1.3 İnce Film Güneş Pilleri

İnce film güneş pilleri, cam, seramik, metal, plastik veya başka bir yarı iletken üzerine biriktirilmiş polikristalin ya da amorf haldeki aktif yarı iletkenlerden oluşmaktadır. Buharlaştırma, CVD, PVD gibi tekniklerle farklı özellik ve bileşimde ince film güneş pili biriktirmek söz konusudur. Bu tür hücrelerde istenen önemli nokta film kalınlığıdır. İnce film, güneş ışıklarını absorblayabilmek için, güneş ışığının yüksek dalga boylarından daha yüksek absorpsiyon katsayısına sahip olmalıdır. Böylelikle ışığın büyük bir çoğunluğu absorbe edilir. İkinci önemli nokta ise difüzyon mesafesinin film kalınlığından büyük olmasıdır. Böylelikle ışık kaynakları toplanmış olur. Bu sebeplerle ince film güneş pilleri, yüksek absorpsiyon kapasitesine ve direkt bant aralığına sahip yarı iletkenlerden oluşur.

İnce film tekniği sayesinde, diğer yollarla üretilmesi çok zor veya pahalı olan komplike yapıları oluşturmak mümkün hale gelmiştir. Amorf veya polikristalin yapıya sahip ince film güneş pillerinin dezavantajları, tek kristal yapılara göre, yüksek hata yoğunluğunun yol açtığı düşük verim ve kararlılıklarıdır [13].

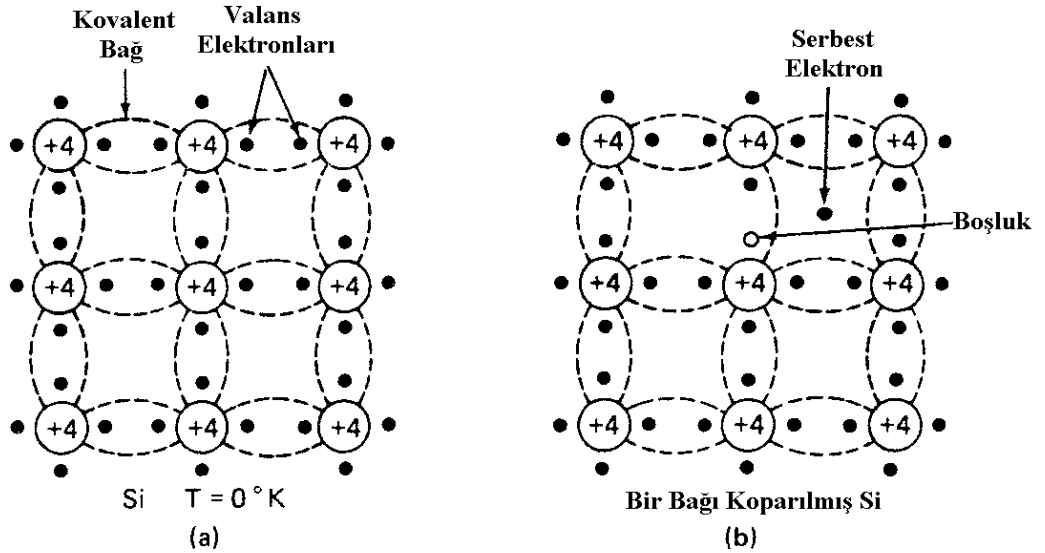
3.2 Fotovoltaik Hücrelerin Kimyası

Güneş pilleri içinde ticari olarak bulunabilen en yaygın tip kristalin silisyum *p-n* jonksiyonlardır. Silisyum güneş piline güneş ışığı düştüğünde, hücrede voltaj oluşmakta ve hücre ile bağlantılı harici bir devre üzerinden geçmektedir. Silisyum kristalinde latisteki her bir atom eşit uzaklıktaki dört adet komşu atom ile bağ yapmış haldedir. Silisyum atomunun en dıştaki elektron tabakasında dört adet valans elektronu bulunmaktadır. Bu dört elektronun herbiri dört komşu atomla paylaşım halindedir. Komşu atomlar arasında bu şekilde oluşan kovalent bağ sağlam bir yapıya sahiptir. 0 K'de bütün valans elektronlarının paylaşılıp serbest elektron kalmaması halinde silisyum yalıtkan hale gelmektedir. Bununla birlikte kovalent bağlar, termal uyarım veya benzeri yollarla parçalanabilmektedirler. Kovalent bağı parçalamak için gerekli enerji, bağ enerjisi veya enerji bantı olarak adlandırılmaktadır. Silisyum için bağ enerjisi 1.1 eV'tur.

Kovalent bağ içerisinde elektron boşluğu oluşmasıyla birlikte, komşu elektron kovalent bağdaki yerini terk edip elektron boşluğunu doldurur. Bu sırada komşu elektronun terk ettiği yerde elektron boşluğu oluşur. Bu boşluğun da başka bir elektron tarafından doldurulmasıyla yeni bir boşluk daha oluşur ve bu olay böylelikle sürer. Valans elektronlarının hareketiyle sistemde akım oluşmaktadır. Elektrik alan altında elektronlar ve elektron boşlukları ters yönde hareket etmektedir

Işığın sahip olduğu enerji de silisyum valans elektronlarının bağlarını koparmaya yetecek güçtedir. Her bir foton, plank sabiti ve ışığın frekansına bağlı olarak değişkenlik gösteren enerjiye sahiptir. $E = h \times \nu$ ile gösterilen bağıntıda E foton enerjisini, h Planck sabitini, ν ise ışığın frekansını göstermektedir. UV solar fotonların 0.5 eV ile 4 eV arasında enerjiye sahip oldukları bilinmektedir.

Fotonun sahip olduğu enerjinin bağ enerjisinden büyük veya bağ enerjisine eşit olması durumunda foton silisyum kristali tarafından absorplanmakta ve kovalent bağ parçalayarak bir elektronu valans bandından iletkenlik bandına sıçratıp aynı zamanda da bir boşluk oluşturmaktadır. Negatif yüklü bir taşıyıcı haline gelen elektron, arkasında hareketli bir boşluk bırakmakta, böylelikle foton hareketli serbest bir elektron-boşluk çifti oluşturmaktadır. Şekil 3.2.'de yalıtkan ve elektro-boşluk çiftine sahip silisyum yapısı verilmiştir [14].



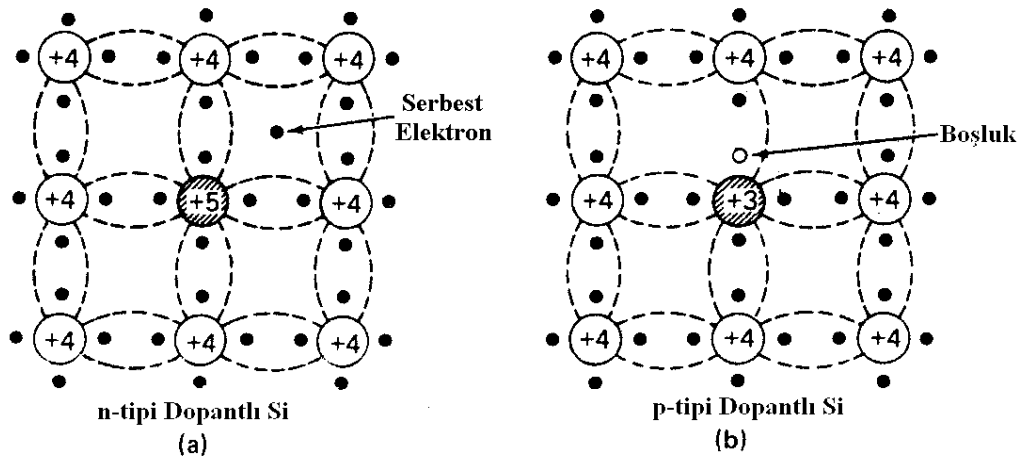
Şekil 3.2 (a) Yalıtkan silisyum yapısı, (b) Bir bağı koparılmış silisyum yapısı

Elektron ve boşluk çiftinin, kristal dışındaki bir devreye aktarılması halinde devrede akım oluşmakta, aksi durumda ise kristal içinde düşük oranlarda termal enerji

meydana gelmekte ve akım sağlanamamaktadır. Güneş pilleri, fotonlar yoluyla üretilmiş elektron ve boşlukları ayırmaya yarayan dahili bölgeler olarak işleyen bariyer veya jonksiyonlarla donatılmışlardır. p - n jonksiyon güneş pilleri jonksiyonlarla birbirinden ayrılmış boşlukça zengin olup p -tipi olarak adlandırılan ve elektronca zengin olup n -tipi olarak adlandırılan, farklı elektrik yüküne sahip iki alan içermektedir. Adı geçen bölgeler silisyum kristalinin doğal yapısında bulunmamakta ancak dopantlar aracılığı ile elde edilmektedir.

Silisyum kristaline, valans bandında dörtten fazla elektron içeren fosfor veya arsenik gibi dopantların ilavesi serbest elektronların artışına katkıda bulunmakta ve donör dopantlar olarak adlandırılmaktadır. Donör atomun latise dahil olması durumunda, dört elektron kovalent bağ yaparken, beşinci elektron zayıf bir şekilde bağlanmakta ve bu bağ 0.03 eV gibi enerji seviyelerinde parçalanabilmektedir. Koparılmış elektron, taşıyıcı görevi görerek akım oluşturmaktadır. Donör dopantlar vasıtasıyla taşıyıcı elektronlarca zenginleştirilmiş silisyum, n -tipi veya negatif silisyum olarak adlandırılmaktadır.

Bor veya galyum gibi üç valans elektronuna sahip dopant ilavesi durumunda ise, sadece üç valans elektronu kovalent bağ yapabilmekte, bununla birlikte bir boşluk oluşmaktadır. Oluşan boşluklar pozitif yüklü taşıyıcılar olarak işlev görmektedir, bu tip dopantlara da alıcı veya toplayıcı dopantlar adı verilmektedir. Bu türde dopantların kullanıldığı silisyuma ise p -tipi veya pozitif silisyum adı verilmektedir. **Şekil 3.3.**'de n ve p tipi dopanta sahip silisyum yapıları verilmiştir [14].

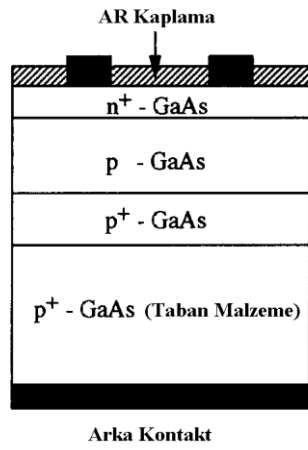


Şekil 3.3 (a) n -tipi dopanta sahip silisyum, (b) p -tipi dopanta sahip silisyum

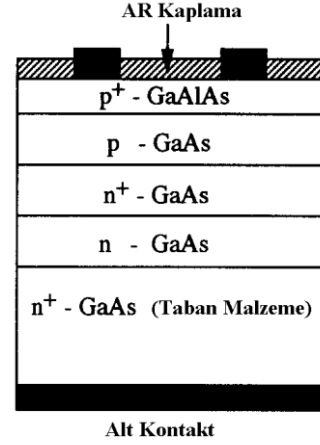
Dopant içeren silisyum kristallerinde iletkenlik ilave edilen taşıyıcıların özelliklerine göre belirlenmektedir. n -tipi silisyumlarda elektronlar majör, boşluklar ise minör taşıyıcılardır. Yüksek miktardaki elektron oranının yol açtığı yeni kombinasyonlar sebebiyle n -tipi silisyumlarda, dopantsız silisyumlara göre daha fazla elektron boşluğu bulunmaktadır. p -tipi silisyumlarda ise boşluklar majör, elektronlar minör taşıyıcıları oluşturmaktadır. Artan boşlukla birlikte yeniden kombinasyona uğrayan elektronlar nedeniyle, p -tipi silisyumlarda, dopant içermeyen silisyumlardan daha az sayıda elektron bulunmaktadır [14].

3.3 Jonksiyonlar

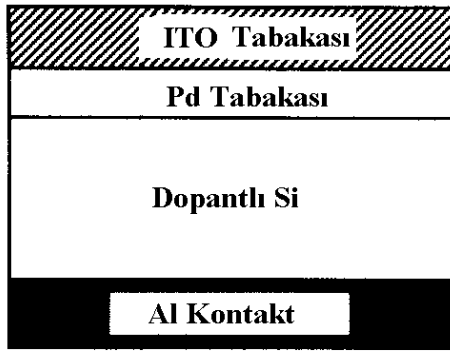
Fotovoltaik hücrelerde dört farklı jonksiyon tipi bulunmaktadır. Homojonksiyon olarak adlandırılma türde n ve p -tipi karakter gösteren yapı aynı malzemeden oluşmaktadır. Homojonksiyon p - n silisyum güneş pili bu türe örnek olarak verilebilmektedir. İkinci tür olarak adlandırılabilen heterojonksiyon yapılarda ise p - n jonksiyon yapısı farklı malzemelerin bir araya gelmesiyle oluşmaktadır. Silisyum taban malzeme üzerine metal sülfür veya oksit ince filmler bu tür yapıları meydana getirmektedir. Schottky jonksiyonlarında ise hücre metal ve yarı iletken malzemenin biraraya gelmesi ile oluşmaktadır. Metal ve yarıiletken arasında genellikle 0.003 nm'den ince oksit tabakasından oluşan sistem ise metal-yalıtkan-yarıiletken jonksiyonu olarak adlandırılmaktadır. **Şekil 3.4.**'de farklı türlerdeki jonksiyonlar verilmiştir [14].



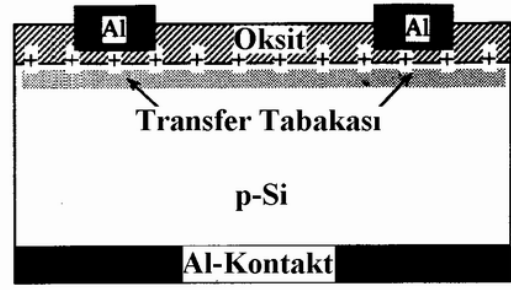
(a)



(b)



(c)



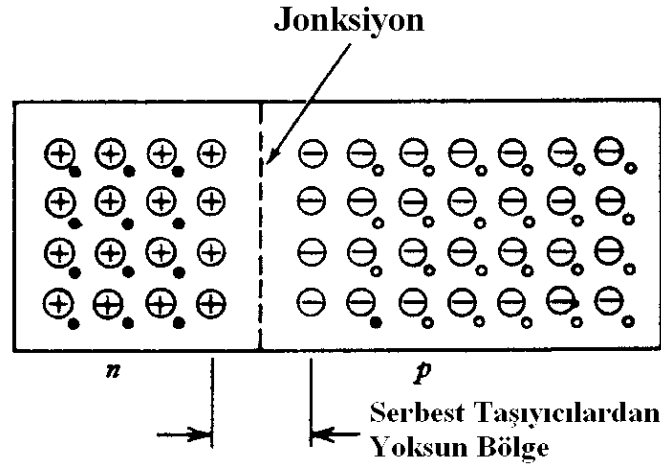
(d)

Şekil 3.4 (a) Homojen, (b) heterojen, (c) schottky, (d) metal-yalıtkan-yarıiletken jonksiyon yapıları

3.3.1 Jonksiyonları Çalışma Prensipleri

n -tipi ve p -tipi iki silisyum parça kontaklandığında n -tarafı sadece elektron taşıyıcı p -tarafı ise boşluk taşıyıcı özellik göstermektedir. Bu yük dengesi jonksiyon boyunca elektrostatik yük yoğunluğunda büyük farklar meydana getirmektedir. İki malzemenin kontaklanmasıyla birlikte jonksiyon üzerinden elektronların ve boşlukların zıt yönlerde difüzyonu meydana gelmektedir. n - p jonksiyon hücrede elektron-boşluk dağılımı **Şekil 3.5.**'de gösterilmiştir. Bağlantı bölgesinin dışındaki alanlarda kristal latise elektron fazlası sağlayan donör ve boşluk fazlası sağlayan toplayıcı iyonlar, serbest taşıyıcıların etkisiyle nötralize olmaktadır. Bahsedilen boşluk-elektron hareketi sebebiyle bağlantı bölgesinin hemen yanında serbest

taşıyıcılardan yoksun bir alan oluşmaktadır. Bu bölgenin genişliği dopant miktarına bağlı olarak değişmekle birlikte genellikle 10^{-4} cm'den daha küçüktür. Serbest taşıyıcılardan yoksun bu bölgede nötralize edilmemiş donör ve toplayıcı atomlardan kaynaklanan elektrik alan oluşturmaktadır. Bu elektrik alan jonksiyon boyunca elektrostatik potansiyel veya engel potansiyeli (V_b) oluşturmaktadır. V_b , major taşıyıcıların jonksiyonda bulunmaları gereken yeri belirleyen elektrostatik potansiyel ölçüsüdür [14].



Şekil 3.5 p - n jonksiyon yapısı; (-)toplayıcı iyon, (+)donör iyon, o boşluk, • elektron

Normal operasyon sıcaklıklarında n -tarafındaki hemen hemen bütün donör atomların elektronları zayıf bağların kopmasıyla birlikte valans bandından iletkenlik bandına geçerek serbest taşıyıcı haline gelir. p -tarafındaki boşluklar da taşıyıcı haldedir. genellikle dopant miktarına bağlı olan majör taşıyıcı sayısı ışık ve termal uyarıma karşı çok fazla hassas değildir. Bununla birlikte n -tarafındaki boşluklar ve p -tarafındaki elektronlardan oluşan minör taşıyıcılar termal ve de ışık uyarımlarına karşı aşırı hassas olup bu hassasiyet güneş pili uygulamalarına önemli şekilde etkimektedir.

Karanlıkta, n ve p tarafındaki bütün minör taşıyıcılar termal uyarım yoluyla oluşmaktadır. p -tarafındaki minör taşıyıcılar olan serbest elektronlar p -tarafından serbest taşıyıcıdan yoksun bölgeye difüze olup buradan da V_b vasıtasıyla n -tarafına, aynı şekilde n -tarafındaki minör taşıyıcılar olan boşluklar da p -tarafına geçmektedir.

Kısa devre p - n jonksiyon güneş piline güneş ışığı geldiğinde V_b 'ye bağlı majör elektrik akışı gerçekleşmekte, bununla birlikte fotonların etkisiyle ortaya çıkan minör taşıyıcılar n ve p bölgeleri tarafından absorbe edilmektedir. Bu sırada da oluşan

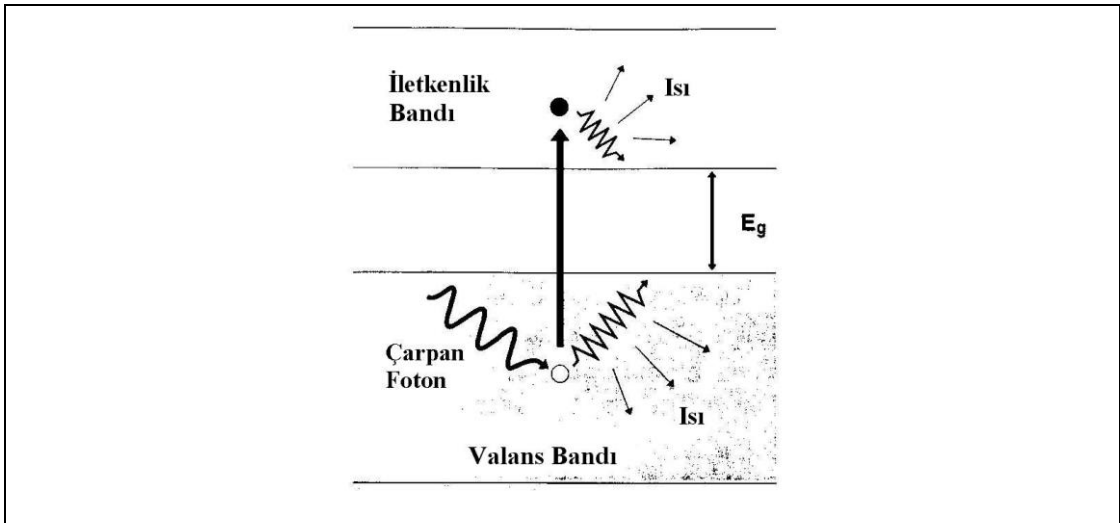
minör taşıyıcılara bağlı akım oluşmaktadır. Açık devre sistemde ise ağ akımı yerine major ve minör taşıyıcılar arasında bir akım oluşur. Her iki durumda da oluşan akım güneş pilinden elektrik eldesinde kullanılamaz. Oluşan bu akımlar sadece içsel ısınmalara yol açmaktadır. Güneş ışığı altında elektrik üretimi için rezistif bir bağlantının yapılması, dolayısıyla da major ve minör taşıyıcıların oluşturduğu akımın bu bağlantı üzerinden geçmesi gerekmektedir [14].

3.4 Yarı İletkenlerde Işık Absorpsiyonu

Fotovoltaik enerji ışığın quantum yapısı esasına dayanmaktadır. Bu noktada ışığın enerji yüklü parçacıklar olan fotonlardan oluştuğunu kabul etmekteyiz. Fotonun enerjisini aşağıdaki şekilde tarif edebiliriz;

$$E_{ph}(\lambda) = hc/\lambda \quad (3.1)$$

h planck sabitini, c ışık hızını, λ ise ışığın dalga boyunu göstermektedir. Havanın açık olduğu bir günde yeryüzüne saniyede yaklaşık santimetre kareye $4,4 \times 10^{17}$ foton çarpmaktadır. Bu fotonlardan yalnızca bant aralığına uygun enerjiye sahip olanları güneş pilleri tarafından elektriğe çevirilebilmektedir. Bu tür etki yaratabilecek bir foton, yarı iletken malzeme tarafından absorbe edilir ve valans bandından bir elektronu iletkenlik bandına sıçratır. Valans bandında oluşan elektron boşluğu ile birlikte absorpsiyon prosesi elektron boşluğu çifti oluşturur. Her yarı iletken, güneş spektrumunun belli bir bölümünü elektriğe çevirebilecek özelliktedir. Şekil 3.6.'da ışık tarafından oluşturulan elektron boşluğu çiftleri gösterilmiştir [11].



Şekil 3.6 Işık tarafından oluşturulan elektron boşluğu çiftleri

4. BAKIR OKSİT KAPLAMA TEKNİKLERİ:

4.1 Elektro-Biriktirme

Hücre içinde elektroliz yoluyla katot üzerinde ince film biriktirme yöntemi, en eski ince film biriktirme yöntemlerinden biridir. Yöntem, çözelti içerisindeki iyonların elektrik alan sayesinde katot üzerinde toplanması ve nötr hale gelip yüzey ile bağ yapması prensibine dayanmaktadır [14].

Elektroliz yöntemiyle bakır oksit ince film biriktirme üzerine yapılan çalışmalarda bakırlı bileşikler içeren çözeltilerden potansiyostatik olarak bakır ince filmler biriktirilmiştir. X. Mathew ve ekibinin yaptığı çalışmada 0,4 M küprik sülfat, 2,7 M laktik asit ve 4 M sodyum hidroksit içeren çözeltiden 9 pH, 60°C’de bilgisayar destekli potansiyostat/galvanostat kullanılarak Cu₂O ince filmler elde edilmiştir. Çalışmalar sırasında taban malzeme olarak çok ince molibden ve bakır folyolar kullanılmıştır. Taban malzemelerin yüzey temizliği deterjan esaslı temizleme çözeltisi içerisinde ultrasonik yöntemle bunu takiben de sülfirik asitli çözeltide gerçekleştirilmiştir. Sürekli karıştırmalı bir sistemde 3-4 saatlik biriktirme işlemi sonucunda 3-7 µm kalınlığında (200) düzlemine sahip Cu₂O ince filmler üretilmiştir. Oluşan Cu₂O yapısı taban malzemesi, çözeltinin pH değerleri ve de kompozisyonuna göre değişim göstermektedir [15].

4.2 Sol-Jel Tekniği

Sol-jel tekniğine ilişkin ilk çalışma 1846 yılında silisik asitin hidroliz ve polikodenzasyonundan silikat camları sentezi üzerine yapılmıştır. Bu yöntem kullanılarak yapılan ilk oksit çalışmalar 1939 yılında SiO₂ tabakaları oluşturularak gerçekleştirilmiş, İkinci Dünya Savaşı’nı takiben endüstriyel anlamdaki önemli boyuttaki üretim otomobil dikiz aynalarının üretimiyle hayata geçmiş ve günümüzde de halen devam etmektedir [16]. 1968-1988 döneminde sol-jel konusundaki çalışmalar daha çok prosesin ardındaki kimyasal olayları aydınlatmaya yönelmiştir.

Sol-jel yöntemi, nm boyutlarında molekül ve partikülleri içeren çözelti, yani sol üzerinden iki fazlı jel yapısına geçmeyi sağlayan yöntem olarak tanımlanmaktadır. [17]. Sol-jel yönteminde reaksiyon su veya organik çözücü ortamında gerçekleşmektedir. Sol, bir fazın majör bir sıvı faz içinde süspansiyon halinde bulunan küçük parçacıkları olarak tanımlanabilir. Eğer sol, jel halinde değilse, sol'u oluşturan parçacıklar çok küçük olduğundan yer çekimi kuvvetlerinden etkilenmez ve genellikle çözelti şeklinde kararlı halde bulunurlar. Sol agregası içindeki parçacıklar ağırlaştıklarında, herhangi bir kalıba ihtiyaç duymadan şekillerini koruyabilir hale gelmektedir. Bu da sol'ul jel formuna girdiği anlamına gelmektedir [18].

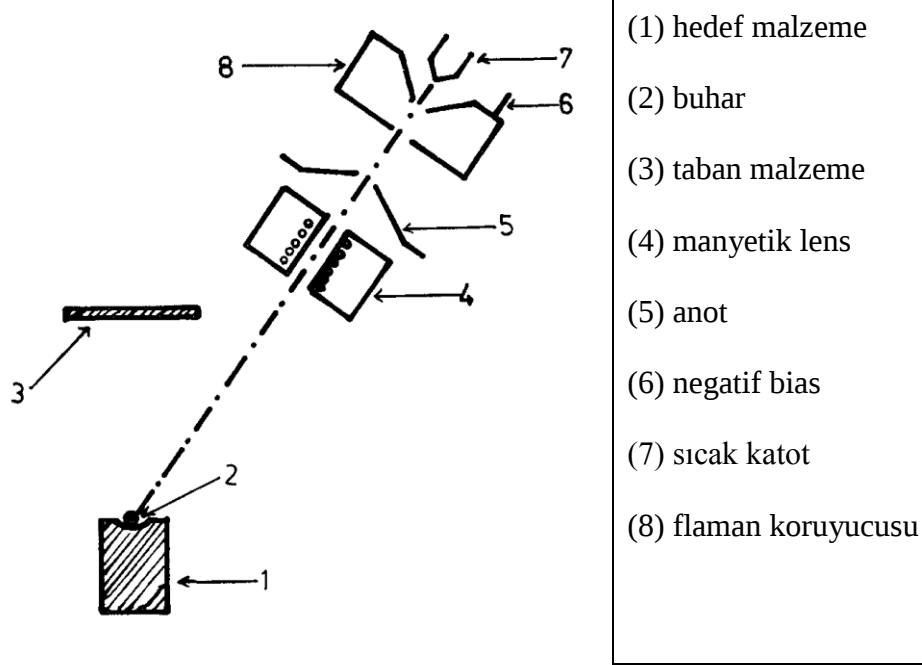
Sol-jel yöntemi ile klasik yöntemlerle eldesinin imkansız veya çok zor olduğu ürünlerin üretimi mümkün hale gelmektedir. Reaksiyonların küçük hücrelerde gerçekleşmesi mümkündür. Düşük viskoziteye sahip sıvılar kullanılarak kısa sürelerde moleküler düzeyde homojen sıvılar hazırlanabilmekte, mineral yerine sentetik kimyasallar kullanarak yüksek safiyette ürün eldesi kolaylaşmaktadır. Mineraller yerine sentetik kimyasalların kullanımı jellerin ısıtılmasında kimyasal reaksiyonları daha hızlı yürütmesi ve bu işlemlerin düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesini sağlamaktadır. Düşük sıcaklık uygulamaları sayesinde de yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen faz dönüşümleri engellenebilmekte, bu da klasik yöntemlerle üretilmeyen cam ve seramiklerin üretimine olanak sağlamaktadır. Bahsedilen avantajlarının yanı sıra, jelin kurutma işlemi sırasında büzülmeğe uğraması, çok gözenekli olması, istenmeyen hidroksillerin bünyeden uzaklaştırılması, malzemelerin pahalılığı ve uzun proses sürelerine ihtiyaç duyulması da sol-jel tekniğinin dezavantajları olarak sıralanabilir [17].

J. F. Pérez-Robles ve ekibinin gerçekleştirdiği çalışmada, sol-jel yöntemiyle ürettikleri numunelerde tetraetil ortosilikat (TEOS), su, etanol ve bakır nitratlarından oluşan bir karışım kullanmıştır. Benzer üretim koşullarına başka çalışmalarda da rastlanmaktadır. Yapılan çalışmada karışım 4:1 etanol-TEOS, 11.67:1 su-TEOS molar oranına göre hazırlanmıştır. Nihai ürünün tamamen metal oksitlerden oluşacağı kabul edilerek ağırlıkça 1.0, 5.0, 10.0, 20.0, 30.0, 60.0 nominal metal oksit konsantrasyonu oluşturacak şekilde $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ nitrat, karışıma ilave edilmiştir. Hidroliz yoğunlaşma reaksiyonunda kataliz olarak düşük miktarda nitrik asit kullanılmıştır. Bakır nitrat, suda çözündürüldükten sonra TEOS ve etanol ilave

edilmiş, manyetik karıştırıcıda 15 dakikalık bir karıştırma işlemi sonucunda homojen bir karışım elde edilmiştir. Bu işlemi takiben karışım paslanmaz çelik bir kaba alınmış ve 35°C sabit sıcaklıktaki banyoya yerleştirilmiştir. Kaplama işleminde taban malzeme olarak cam kullanılmıştır. Cam taban malzemeler 5 cP viskoziteye sahip çözeltiye daldırılarak kaplanmıştır. Daldırma ve çıkarma işlemi, taban malzemelerinin çözelti içerisinde 20 saniye kalmasını sağlayacak şekilde 0.17 cm/s sabit hızda gerçekleşmiştir. Bu işlem sonucunda yaklaşık 500 nm kalınlığında kaplamalar elde edilmiş ve oda sıcaklığında kurutulmuştur. Kurutma işlemini takip eden ısıtma işlemleri 350-500°C aralığında hava atmosferinde gerçekleştirilmiştir [19].

4.3 Elektron Demeti Destekli Buhar Biriktirme (Electron Beam Evaporation)

Bu biriktirme tekniğinde küçük bir alanda plazma oluşturmak için elektron demeti kullanılmaktadır. MO (metal oksit) veya inorganik reaktan gazlar taban malzeme üzerine gelecek şekilde beslenmekte ve biriktirme işlemi doğrudan ısıtılmış (150-500°C) taban malzeme yüzeyinde gerçekleşmektedir. Elektron demeti destekli buhar biriktirme sistemi ekipmanı Şekil 4.1.'de verilmiştir [20].



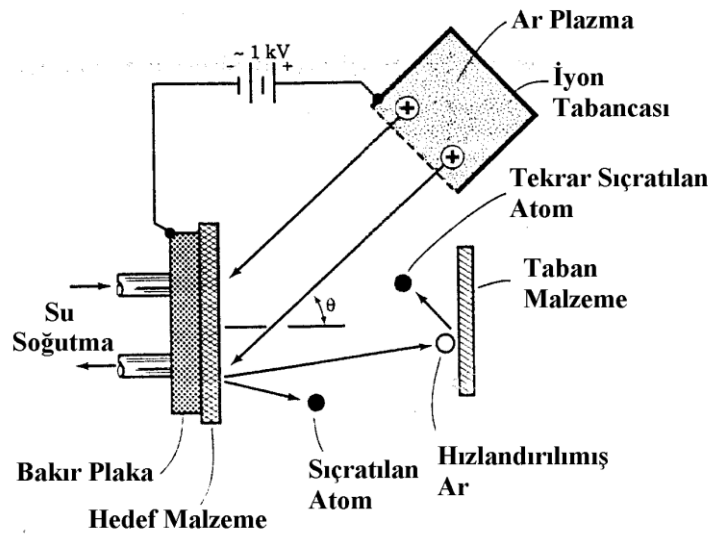
Şekil 4.1 Elektron demeti destekli buhar biriktirme sistemi ekipmanı

Bu tekniğin diğer bir uygulama alanı olan Elektron Demeti Destekli MOCVD yönteminde ise elektron demeti, yüzeyi MO buharı ile çevrelenmiş taban malzeme üzerine gönderilmekte, dolayısıyla bu bölgede MO buharının parçalanması ve taban

malzeme üzerinde film oluşumu gerçekleşmektedir. Bu tekniğin temel avantajı çok küçük alanlarda maskeleme gerekmeksizin mikro elektrik devreleri oluşturulmasına olanak sağlamasıdır [20].

4.4 İyon Demeti Destekli Sıçratma (Ion Beam Sputtering)

İyon demeti destekli sıçratma yöntemi, hedef malzeme yüzeyinden iyon demeti sayesinde sıçratma ve sıçratılan iyonların taban malzeme üzerinde biriktirilmesi esasına dayanmaktadır. Sistem, 10^{-3} Torr altındaki basınçlarda iyonların yetersiz kalması sebebiyle inefektif hale gelmektedir. Bu nedenle iyon demeti destekli sıçratma işlemlerinde Duoplasmatron adı verilen sistemler kullanılmaktadır. Bu sistemde iyonların oluşturulması işlemi bir yüksek basınç haznesinde gerçekleşmekte, daha sonra iyonlar uygun elektron ve iyon optiklerine göre çalışan açıklıklar kullanılarak vakum haznesindeki hedef malzemeye yönlendirilmektedir [21]. Sistemin en büyük dezavantajlarından biri, iyonların oluşturulduğu ortamdaki yüksek basınç sebebiyle biriktirilen filmlerdeki gaz moleküllerinden oluşan inkülyasyonlardır. Hedef malzemenin istenilen bölgesinden sıçratma olağanağı sağlayarak taban malzeme için izolasyon sağlanabilmektedir. İyon demetinin odaklanabilmesi sayesinde hedef malzemeden istenen açıda sıçratma ve taban malzeme üzerinde belirli açılarda biriktirme mümkün olmaktadır. Sisteme ait genel görüntü Şekil 4.2.'de verilmiştir [22].



Şekil 4.2 İyon demeti destekli buhar biriktirme sistemi ekipmanı

Sistemin diğ er avantajları şu şekilde sıralanabilir;

- İyon demetleri üzerindeki enerji farklılıkları sıçratma veriminin iyon enerjisinin bir fonksiyonu olarak belirlenmesine imkan tanımaktadır.
- Proses iyon demetinin odaklanması ve taramasına olanak sağlamaktadır.
- İyon demet enerjisi ve akımın birbirinden bağımsız kontrolu mümkündür
- İyon demeti karakteristiğini değiştirmeden hedef malzeme ve taban malzemeyi değiştirmek mümkün olmaktadır [22].

İyon demeti destekli sıçratma tekniği kullanılarak K. H. Yoon ve ekibi tarafından gerçekleştirilen çalışmada *n*-tipi Si taban malzeme üzerine *p*-tipi bakır oksit yapılar biriktirilmiş, elde edilen filmlerin kompozisyon, kimyasal bileşim ve geçirgenliğinin fotoelektrokimyasal özellikleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Yaklaşık 10 Ω cm rezistansa sahip *n*-tipi Si (100) tek kristal HCl/HNO₃/HF (3:1:2)  z ltisinde 5 dakika, %48'lik HF  z ltisinde 5 dakika dağlama işlemine tabi tutulduktan sonra sırasıyla trikloretilen, aseton, izopropil alkol ve saf su ile yıkanmıştır. Daha sonra yüksek safiyete sahip bakır hedef malzeme ve oksijen tabancası kullanılarak saf oksijen atmosferinde iyon destekli sıçratma işlemiyle 0.1  /s hızda biriktirme işlemi gerçekleştirilmiştir. Optimum şartları yakalamak amacıyla kaplama sıcaklıkları 25-400 C arasında seçilmiştir. *n*-Si ile bakır iletken arasında omik kontak sağlamak amacıyla In-Ga alaşımı kullanılmıştır. Elde edilen fotoelektrot, elektrolitle temas eden kısım dışında epoksi reçine ile kaplanmıştır. Fotoelektrokimyasal  zelliklerin tayininde kullanılan hücre Pt karşıt elektrot, kalomel referans elektrot, 150-W tungsten halojen lamba ve 0.1-N NaOH elektrolit  z ltisinden oluşmaktadır [4].

4.5 Termal Oksidasyon

Termal aktivasyon mekanizmasıyla işleyen sistemde reaktörün tamamının ısındığı (sıcak duvarlı reaktör) ve sadece numunenin ısıtıldığı reaktör (soğuk duvarlı reaktör) olmak üzere iki farklı reaktör tipi mevcuttur. Biriktirme verimi genel olarak gaz akış şartlarına bağlı olarak değişmektedir. Taban malzemenin yüzey geometrisi de kaplamaya etkileyen parametreler arasındadır. Biriktirme miktarları gazın akışı ve gaz içerisinde taşınan moleküllere bağlı olarak belirlenmektedir. Biriktirme oranının basınç, sıcaklık, gaz kompozisyonu ve akışına bağlı olarak farklı kinetik modellerini oluşturmak mümkündür. Yüzeydeki kimyasal reaksiyonun aktivasyonu laser aracılığı

ile lokal olarak da sağlanabilmektedir. Laser destekli kaplama işlemi sayesinde yüzeyde paternler oluşturmak ve aynı yüzey üzerinde farklı karakterde kaplamalar yapmak mümkün olmaktadır [23].

Termal oksidasyon yoluyla Cu_2O üretimi ve karakterizasyonuna ilişkin A.O. Musa ve ekibi tarafından yapılan çalışmada %30'luk nitrik asit çözeltisiyle 20 saniye temizlenmiş %99.99 safiyette 0.1 mm kalınlığında 4cm×2cm boyutlarında bakır folyolar kullanılmıştır. Asitle temizleme sonrası folyolar destile su ile yıkanmış, ince ve yumuşak kağıt ile kurulanmıştır. Oksidasyon işlemi atmosferik basınç altında yüksek sıcaklık tüp fırınında gerçekleştirilmiştir. Numune tutucu olarak seramik kroveler kullanılmıştır. Oksidasyon zamanı ve sıcaklığı, numunelerin total oksidasyon ve kısmi oksidasyona uğramalarını sağlayacak şekilde değişken olarak seçilmiştir. Bazı numuneler HCl buharı altında oksidasyona uğratılmıştır. Oksidasyon işleminin hemen sonrası numuneler destile suda ıslah ısıl işlemine tabi tutulmuştur. Bunu takiben fırın sıcaklığı 500 °C'ye düşürülerek 90 dakika temperleme işlemi uygulanmış, numuneler bu işlem sonrasında da destile suda soğutulmuştur. Yapıdaki CuO 'i uzaklaştırmak için FeCl, HCl ve 8 M HNO_3 içeren NaCl çözeltisi ile dağlama yapılmıştır [24].

4.6 Sıçratma (Sputtering) Yöntemi

Bir yüzeyin yüksek enerjili iyonlar tarafından bombardıman edilmesi durumunda o yüzeyden atomların sıçratılabildiği uzun zamandır bilinmekte ve katot sıçratma olarak tanımlanmaktadır. Sıçratılan atomların bir taban malzemesi üzerinde film oluşturmaları söz konusu olmaktadır.

Malzeme yüzeyi bombardıman edildiğinde yüzeyden nötr ve de yüklü parçacıklarla birlikte elektronlar sıçratılmaktadır. Sıçratılmış nötr atomlar, anot görevi gören taban malzeme üzerinde film şeklinde yoğunlaşmaktadır. Sıçratma verimi, yüzeye çarpan iyon başına sıçratılan atom sayısı ile belirlenmektedir [22].

Sıçratma tekniği ilk olarak 1852 yılında W.R. Grove tarafından gazların elektriksel iletkenliği üzerine yaptığı çalışmada cam üzerine metalik yapıların birikmesi üzerine gerçekleştirilmiştir[25].

Sıçratma tekniğine ilişkin ilk endüstriyel üretim 1877'de Wright tarafından aynaların kaplanmasıyla birlikte gerçekleştirilmiştir.

Von Hippel'in katodik sıçratma mekanizmasıyla ilgili çalışmasında, hedef malzeme üzerinde iyonlarla yapılan bombardıman sonucu oluşan bölgesel yüksek ısı sayesinde mikroskopik derece küçük bölgesel buharlaşma gerçekleştirmiştir. Von Hippel, bu çalışmalardan yola çıkarak sıçratılan malzemenin kütlesi ile yüzeye gelen iyon enerjisi arasında $m = k(V_i - V_0)$ şeklinde bir bağlantı olduğunu formüle etmiştir. V_0 ve k malzeme sabitleri olarak tanımlanmıştır.

Sıçratma tekniğinin ince film biriktirme yöntemi olarak kullanılmasının getirdiği avantajlar;

- Film kalınlığındaki yüksek üniformluk oranı
- Taban malzeme üzerine iyi yapışma
- Film kalitesinin tekrarlanabilir oluşu
- Kullanılan hedef malzemeye bağlı olarak farklı yapılarda film üretilebilmesi
- Film kalınlığı kontrolünün kolay oluşu olarak sıralanabilmektedir [22].

4.6.1 Sıçratma Mekanizması

Atomların buharlaştırma yoluyla malzeme yüzeylerinden ayrılması sıçratma olarak tanımlanmaktadır. Uygun enerjiye sahip bir atomik bir parçacık da malzeme yüzeyine çarparak yüzeyden atom sıçratabilmektedir. Bir iyonun yüzeyle etkileşmesi, yüzeydeki bir atoma çarpması şeklinde gerçekleşmektedir. Sıçratma olayının gerçekleştiği çarpışma durumlarında, yüzeye çarpan iyon ve yüzey atomu arasındaki enerji değişimi, latislerin bağ enerjileri ile kıyaslandığında çok daha yüksek bir enerjidir. Sonuç olarak, komşu atomlar birincil çarpışma olayına dahil olmamakta, dolayısıyla da birincil çarpışma ikili bir sistemde gerçekleşmektedir. En yaygın olarak yüzeyi bombardıman eden iyonların yüzey normaline paralel olduğu sistem kullanılmaktadır. Bu sistemde, yüzeye çarpan iyonların kütlelerinin yüzey atomlarının kütlesinden düşük olması durumunda, iyonun yüzey atomuna çarpıp geri sıçraması veya iyonla birlikte iyonun çarptığı atomun yüzeyin alt tabakalarına doğru sıkışması şeklinde bir sonuç ortaya çıkabilmektedir [25] .

Sıçratma verimi, yüzeye çarpan iyon başına sıçratılan hedef atomu olarak belirlenmektedir. Yüzeye çarpan bir iyonun neden birden fazla hedef atomu sıçrattığı bir takım teorilerle açıklanmaya çalışılmıştır. [26]. Sıçratma mekanizması ile ilgili olarak ortaya atılan pek çok hipotezden üç tanesi dikkat çekmektedir. Bu üç

mekanizma da sıçratma işlemine müdahale etmekte ve şartlara bağlı olarak, bir ya da ikisi birlikte ağır basmaktadır. Bu üç mekanizma incelendiğinde;

- Moment Transferi: Bu yorum 1908’de Stark tarafından ileri sürülmüştür. Bu hipoteze göre katodik sıçratma yüzeye gelen iyon ile kristal yapısındaki bir atomun yer değiştirmesi ile ortaya çıkmaktadır.
- Sıcaklığın Lokal Olarak Artması: Van Hippel tarafında 1908’de ortaya atılan bu hipoteze göre ise, gelen iyon enerjisini, atomik boyutlarda çapı olan yarım küre şeklindeki çok küçük bir alana bırakmakta ve böylece yüzeyin çok küçük bir kısmının olokal olarak gaz fazına geçmesi sağlanmaktadır. Bu düşünceden yola çıkarak Van Hippel, sıçratılan malzemenin kütlesi ile yüzeye gelen iyon enerjisi arasında $m = k(V_i - V_0)$ şeklinde formüle edilen bir doğru orantı olduğu kabul edilmektedir. Burada k ve V_0 malzeme sabitleridir.
- Moment Teorisi: 1950 yılında Wehner yaptığı bir seri deney sonucunda, gözlemlenen olayları yalnızca moment teorisinin açıklayacağını göstermiştir. Moment teorisinin temelleri aşağıdaki şekilde açıklanabilir;
 - Sıçratma oranı iyonların kütlesine olduğu kadar enerjilerine de bağlıdır. Bombardıman yapılan iyonların yüzeye gelme açısı ile de çok hassas ölçülerde değişebilmektedir.
 - Sıçratmanın başladığı minimum bir başlangıç enerjisi söz konusudur.. Bu enerjinin altında sıçratma olayı gerçekleşmemektedir.
 - Sıçratma işlemi ile serbest kalan atomlar termel buharlaştırma ile serbest kalan atomlara göre daha fazla enerjiye sahiptirler.
 - Tek kristalli malzemeler kullanılarak gerçekleştirilen sıçratma işlemlerinde atomlar, atomk yoğunluğun en fazla olduğu yönlerden çıkmaktadır.
 - Sıçratma oranı yüksek enerjilerde azalmaktadır, bunun sebebi gelen iyonların hedef malzemede çok derinlere penetre olabilmesidir.
 - İyon çarpışması neticesinde ikincil yayınma oranı azdır.
 - Elektronik etkiden kaynaklanan sıçratma yoktur (çok yüksek enerjiler haricinde).

Kinetik enerji transferi olayını daha detaylı incelemek gerekirse,

M_i kütlesine sahip bir parçacık (gelen iyon kütlesi) V_i hızıyla, durgun halde M_t kütlesine sahip hedef metalin bir partikülüne doğrudan çarpmaktadır. İlk önce M_i 'den M_t 'ye doğru olacak olan enerji transferi, M_t 'yi hedef metalin içine doğru itecektir. Dolayısıyla hedef metalden partikül fırlatılabilmesi için malzeme içerisinde seri bir çarpışma olması gerekmektedir.

Çarpışma olayında, gelen partikülün kinetik enerjisinin bir kısmı hedef partiküle transfer olmaktadır. Bu enerji,

$$\varepsilon = \frac{4M_i M_t}{(M_i + M_t)^2} \quad (4.1)$$

Şeklinde yazılabilir. Buradan gelen iyon tarafından fırlatılan atom sayısı ile belirlenen sıçratma randımanını ortaya koyacak bir bağıntı çıkarılabilir. Bu bağıntı hedefe dik olarak çarpan iyonlar için geçerlidir. Bağıntı,

$$S = (C_{ste}) \varepsilon \frac{E}{U} \alpha (M_t / M_i) \quad (4.2)$$

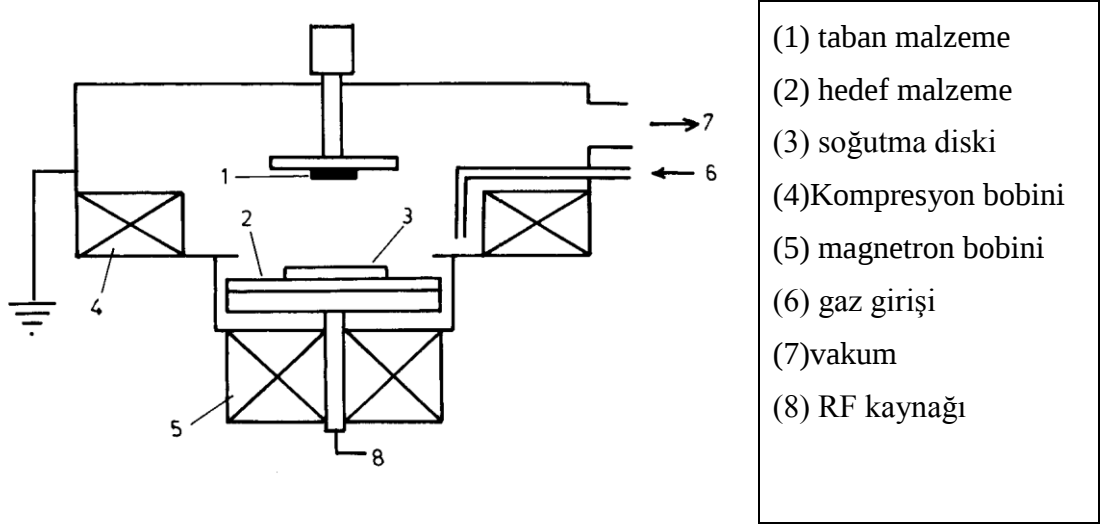
Şeklinde yazılır. Bağıntıda ε , enerji transferi, $\alpha (M_t/M_i)$, (M_t/M_i) değerinin lineer bir fonksiyonu, E , gelen iyonun kinetik enerjisi ve U , hedef malzemenin süblimasyon sıcaklığıdır.

Pratikte kullanılan malzemeler için, hedefe gelen iyonların argon gazından elde edildiği göz önüne alındığında, $\varepsilon \alpha$ kütlesinin değişimi, bir malzemeden diğerine büyük farklılıklar göstermektedir. Bu noktada en önemli faktör süblimasyon sıcaklığıdır [27].

4.6.2 RF Sıçratma

Gazların iyonizasyonu RF, x-ışınları ve γ -ışınları gibi elektro manyetik radyasyonlar aracılığıyla da gerçekleştirilebilmektedir. Yalıtkan malzemelerin yüzeylerinde oluşan pozitif şarjlar sebebiyle enerji yüklü iyonların yüzeyden itilmesi söz konusu olmakta, bu olay da yalıtkan malzemelerde doğru akım kaynağı ile sıçratmayı imkansız hale getirmektedir. Ancak yalıtkan hedef malzemeyle metal bir plaka aracılığıyla bağlanan standart bir RF ısıtma ekipmanıyla sıçratma işlemi mümkün hale gelmektedir. Uygulanan manyetik alan desteğiyle, yüksek-frekans deşarjının stabilizasyonu daha kolay hale gelmekte, bu da operasyonların çok düşük basınçlarda

yapılmasına olanak sağlamaktadır. RF ekipmanının metal hedef malzemeye kapasitif olarak bağlanması durumunda, kapasitör devre üzerinde doğru akım sağlamakta, böylelikle de sıçratma işlemini gerçekleştirmeyi sağlayacak negatif bir bias oluşturmaktadır. Yalıtkan bir taban malzemenin arkasında RF potansiyeli oluşturulması durumunda ise, malzeme yüzeyinde bias voltajı oluşmakta ve sıçratma yöntemiyle yüzey temizliği mümkün olabilmektedir. RF sıçratma tekniği sayesinde reaktif gazların kullanıldığı sistemlerde yüksek verimle çalışmak da mümkün olmaktadır. DC sıçratma tekniğinin kullanıldığı sistemlerde ise reaktif gazlar hedef malzeme yüzeyinde yalıtkan bir tabaka oluşturabilmekte ve bunun gibi durumlarda düşük verimle çalışma durumu söz konusu olmaktadır [21,28]. Rf sıçratma sistemi Şekil 4.3.'de verilmiştir [22].

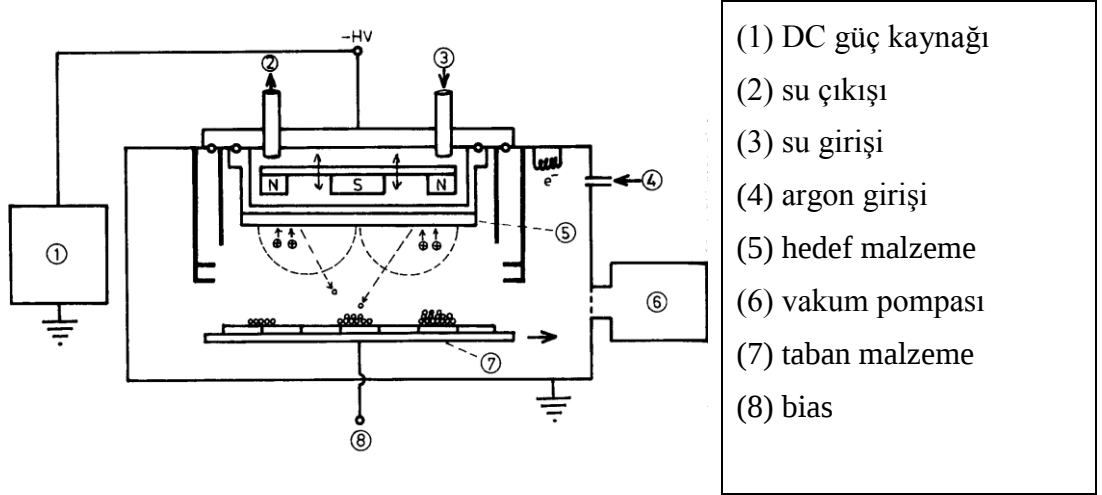


Şekil 4.3 RF sıçratma cihazı

S. Ghosh ve ekibi tarafından RF reaktif sıçratma tekniği kullanılarak bakır oksit ince film üretimi ve karakterizasyonu üzerine yapılan çalışmada, paslanmaz çelik 40 cm çapında vakum haznesi, 10 cm çapında yüksek safiyette bakır hedef malzemesi, 13.56 MHz. frekansa sahip RF jeneratörü difüzyon pompası (500 l/s) ve rotary pompadan (200 l/dakika) oluşan sistem kullanılmıştır. RF, katoda kapasitif olarak monte edilmiş ve katoda 200 W güç uygulanmıştır. Hazne basıncı 4×10^{-6} T değerine ulaştıktan sonra sisteme yüksek safiyette oksijen beslenmiştir. Biriktirme işlemi sırasındaki basınç değeri yaklaşık 5×10^{-2} T olarak ölçülmüştür. 30, 150 ve 300°C'lik üç ayrı sıcaklıkta cam taban malzeme üzerine 15 dakika biriktirme işlemi yapılmıştır. Kaplama işlemi sonrası numunelerin optik, morfolojik ve stokiometrik özellikleri incelenmiştir [6].

4.6.3 DC Sıçratma

Magnetron katodu, manyetik alanın bir elektron tuzağı oluşturarak Elektrik×Manyetik alanların birbiri üzerine kapandığı diyet tipindeki katotlar olarak tanımlamak mümkündür. Elektronların hareket doğrultusu hem manyetik hem de elektrik alan diktir. Dolayısıyla bu yöntemde elektronlar, doğru akımla çalışan diyet tekniğine göre daha büyük enerjiler elde etmekte ve çok daha büyük mesafeler katedebilmektedirler. İyonlaştırıcı çarpışmalar çok daha fazla sayıda olmakta ve bununla beraber hedef üzerindeki iyonik akım yoğunluğu da çok daha yüksek değerlere çıkmaktadır. Bu şekilde yaratılan yoğun plazmalar, düşük basınçlar altında yüksek sıçratma hızlarının elde edilmesini sağlamaktadır [27,29]. **Şekil 4.4.**'de DC sıçratma cihazı verilmiştir [22].

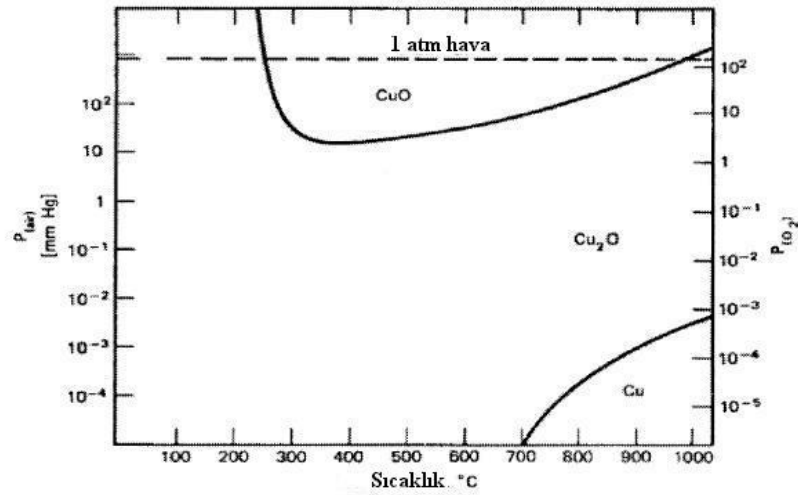


Şekil 4.4 DC magnetron sıçratma sistemi

Nancheva ve ekibi tarafından yapılan çalışmada %99.99 safiyete bakır hedef malzemesi kullanılarak 1mm kalınlığında ısıtıl işlem görmüş bakır ve yaklaşık 0.5 mm kalınlığında yüksek safiyette *p*-tipi Si taban malzeme kullanarak reaktif Ar + O₂ atmosferinde, taban malzemeye bias uygulanmaksızın farklı biriktirme oranlarında 1 µm kalınlığında Cu-O ince filmler biriktirilmiş, taban malzemesinin oluşan yapı üzerindeki etkileri incelenmiştir [8].

4.7 İşlem Parametrelerinin Oluşan Oksit Yapısına Etkileri

Değişen sıcaklık ve oksijen kısmi basınçlarına göre bakırın temel iki oksit yapısı ortaya çıkmaktadır, CuO ve Cu₂O. Şekil 4.5.'de bakır bu farklı oksit yapılarının kararlı olduğu basınç ve sıcaklık aralıkları verilmiştir [7].



Şekil 4.5 Sıcaklık-basınç değişimine göre kararlı bakır-bakır oksit yapıları

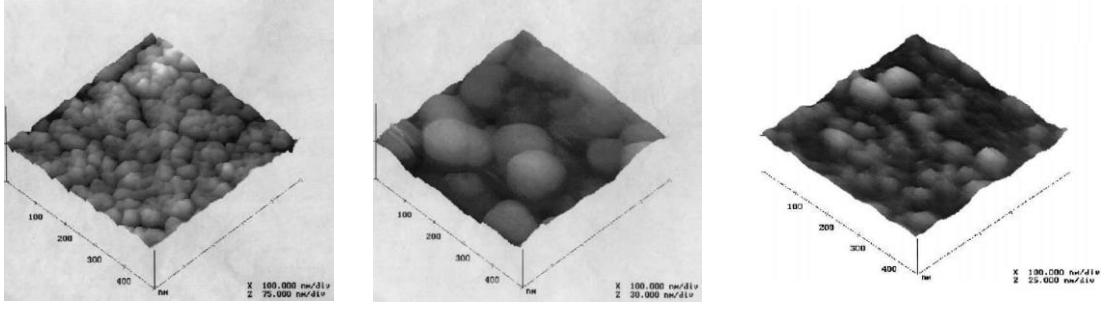
Kullanım alanları açısından elde edilen oksit türünün küprik oksit (CuO) ve küproz oksit (Cu₂O) olması, bu oksitlerin düşük sıcaklık uygulamalarıyla eldesi, bakır oksit ve oksit yapısının pasivasyonu üzerindeki çalışmalarda büyük önem oluşturmaktadır.

4.7.1 Taban Malzeme Sıcaklığının Etkileri

Oksidasyon miktarı, S. Gosh ve ekibi tarafından yapılan çalışmada da ortaya konduğu gibi, artan taban malzeme sıcaklığı ile birlikte artış göstermektedir. 30 ve 150 °C sıcaklıklarda yapılan çalışmalarda Cu₂O belirgin faz olarak ortaya çıkmıştır. XRD sonuçları, 150°C’de yapılan çalışmalarda daha kuvvetli bir faz yapısının elde edildiğini ortaya koymuştur. Sıcaklık 200°C’ye eriştiğinde ise $2\text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{CuO}$ reaksiyonuna göre CuO dönüşümü başlamaktadır:

Düşük sıcaklıklarda kararlı yapı Cu₂O iken, 200 °C’ye ulaşıldığında Cu₂O oksijen ile reaksiyona girmesiyle CuO yapısı oluşmaya başlamaktadır. 300 °C’ye ulaşıldığında ise [-111] ve [200] CuO yapısı elde edilmektedir. [6].

Düşük ve yüksek sıcaklık uygulamalarıyla elde edilen ince filmlerin AFM (atomic force microscopy) ile elde edilmiş mikro yapı görüntüleri Şekil 4.6.’de verilmiştir. Yapılan analizler sonucu, 30°C yaklaşık 40 nm boyutlarında 8-10 tane bir araya gelerek yaklaşık 120nm boyutlarında aglomere bir yapı, 150 °C’de 120nm boyutlarında taneler gözlenmiştir. Sıcaklık 300 °C’ye çıkıldığında ise tane boyutu yaklaşık 90nm’ye düşmektedir. Bu durum ise Cu₂O-CuO dönüşümü ile açıklanmaktadır [6].



Şekil 4.6 30, 150 ve 300°C taban malzeme sıcaklıklarında elde edile oksit yapıların AFM görüntüleri

Biriktirilen filmin kalınlığı arttıkça, elektriksel iletkenlikte artış gözlenmektedir. 0.15 μm kalınlığındaki Cu_2O ince film, $5 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ elektriksel iletkenlik gösterirken, 400°C azot atmosferinde ısıtılma tabi tutulduğunda $5 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ elektriksel iletkenlik değerlerine ulaşılmaktadır. Isıl işlem hava atmosferinde gerçekleştirildiğinde ise, Cu_2O - CuO dönüşümü gerçekleşmekte ve $7 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ elektriksel iletkenlik değeri elde edilmektedir [10].

4.7.2 Oksijen Kısmi Basıncının Etkileri

İnce film biriktirme işleminde büyüme mekanizması sırasındaki faz dönüşümleri incelendiğinde, Cu_2O fazının kinetik olarak CuO fazına göre daha hızlı oluştuğu belirlenmiştir. $[\text{O}]/[\text{Cu}]$ oranının 0.8 ve altındaki değerlerde olması durumunda tamamen Cu_2O 'den oluşan bir yapı elde edilmesi söz konusu iken, 0.8 değerinin üzerindeki oranlarda $2\text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{CuO}$ reaksiyonuna göre CuO fazı oluşmaya başlamaktadır. Reaksiyonların difüzyon kontrollü olduğu durumlarda, zamana bağlı olarak $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ oranları değişkenlik göstermektedir. Biriktirme hızına da bağlı olarak, kinetik olarak öncelikli oluşan Cu_2O yapısı yeterli oksijen difüzyonuyla birlikte CuO yapısına dönüşmektedir. Farklı oksijen kısmi basınçları altında biriktirilen ince filmlerin mikro yapıları incelendiğinde, farklı sıcaklıkların kullanıldığı uygulamalardakine benzeyen bir mekanizma ile karşılaşılmaktadır. Oksijen kısmi basıncının artışıyla birlikte, oluşan Cu_2O fazları ile tane yapısı limit bir değere kadar büyümekte, Cu_2O - CuO dönüşümünün başladığı noktadan itibaren tane boyutunda düşme olmakta, oksijen kısmi basıncının daha yüksek değerlere çıkması durumunda ise tekrar büyümeye başlamaktadır [30].

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada, yüksek safiyette n-tipi tek kristal silisyum yarı iletken taban malzeme üzerine reaktif DC magnetron sıçratma tekniği ile, yüksek safiyette, yüksek iletkenliğe sahip, oksijen içermeyen bakır hedef malzeme kullanarak, farklı oksijen akış hızı, bias voltajı ve sıcaklıklarda bakır oksit ince film biriktirme işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ince filmlerin faz yapıları x-ışınları difraksiyonu metodu ile belirlenmiştir. Mikro yapı karakterizasyon çalışmaları ise taramalı elektron mikroskobu ile gerçekleştirilmiştir.

5.1 Katot ve Taban Malzemesi ve Hazırlanması

Deneyle sırasında katot malzemesi olarak HEF firmasında temin edilmiş % 99.99 saflıkta 150×7 mm boyutlarında OFHC (oksijen içermeyen yüksek iletkenliğe sahip) bakır plaka kullanılmıştır.

Taban malzemesi olarak yüksek safiyette n-tipi Si tek kristal kullanılmıştır. Yarı iletken uygulamalarında yoğun olarak kullanılan Si tek kristal taban malzemesi, kullanılan dopant elementlere göre n ve p tipi yarı iletken özellik gösterebilmektedir. Bu çalışmada, kaplanacak ince film bakır oksit yapısının p-tipi yarı iletkenlik özelliği göstermesi nedeniyle n-tipi Si tek kristal kullanılmıştır. Ortalama 2×2 cm boyutlarındaki taban malzemelerinin yüzeylerine, kaplama işlemi öncesi, sırasıyla; HF ile temizleme, saf su ile 20 dakika ultrasonik temizleme, aseton ile 20 dakika ultrasonik temizleme, basınçlı hava ile kurutma işlemleri uygulanmıştır. Taban malzemeleri ayrıca, cihazın numune tutucu sistemi ile kaplama cihazına yerleştirilmeden önce, yüksek safiyette asetonla silinmiş, bunu takiben yüzeydeki yağ ve oksit kalıntılarını gidermek için Balzers firmasına ait B1 ve B2 numune temizleyici solüsyonlarıyla temizlenmiştir.

5.2 Kaplama Cihazı

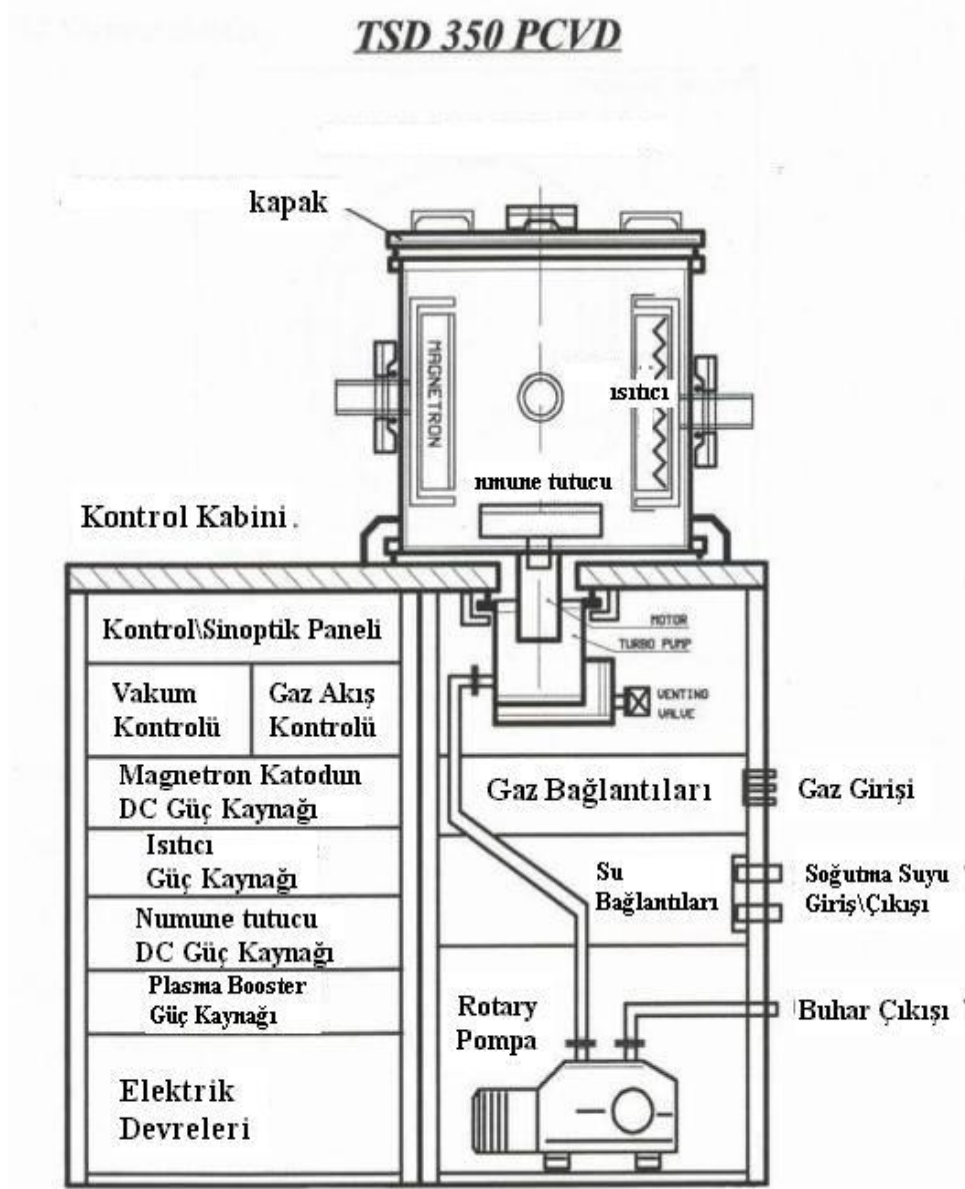
- Deneylerde TSD 350 PCVD (H.E.F., Fransa) model kaplama cihazı kullanılmıştır. Hibrit bir sistemde çalışılabilen cihazda, aynı vakum hücresi içerisinde PVD ve PECVD sistemleri ile kaplamalar biriktirilebilmektedir. Cihazın temel özelliklerini şöyle sıralamak mümkündür,

- PVD ve PECVD modlarında çalışabilme
- Üretim parametrelerinin kontrolü neticesinde tekrarlanabilen kaplamalar
- Damlacıksız ve yoğun kaplamalar elde edebilme imkanı
- Düşük sıcaklıklarda kaplama yapabilme olanağı
- Kolaylıkla modifiye edilebilme özelliği

Cihazın temel bileşenleri ise şu şekilde sıralanabilir;

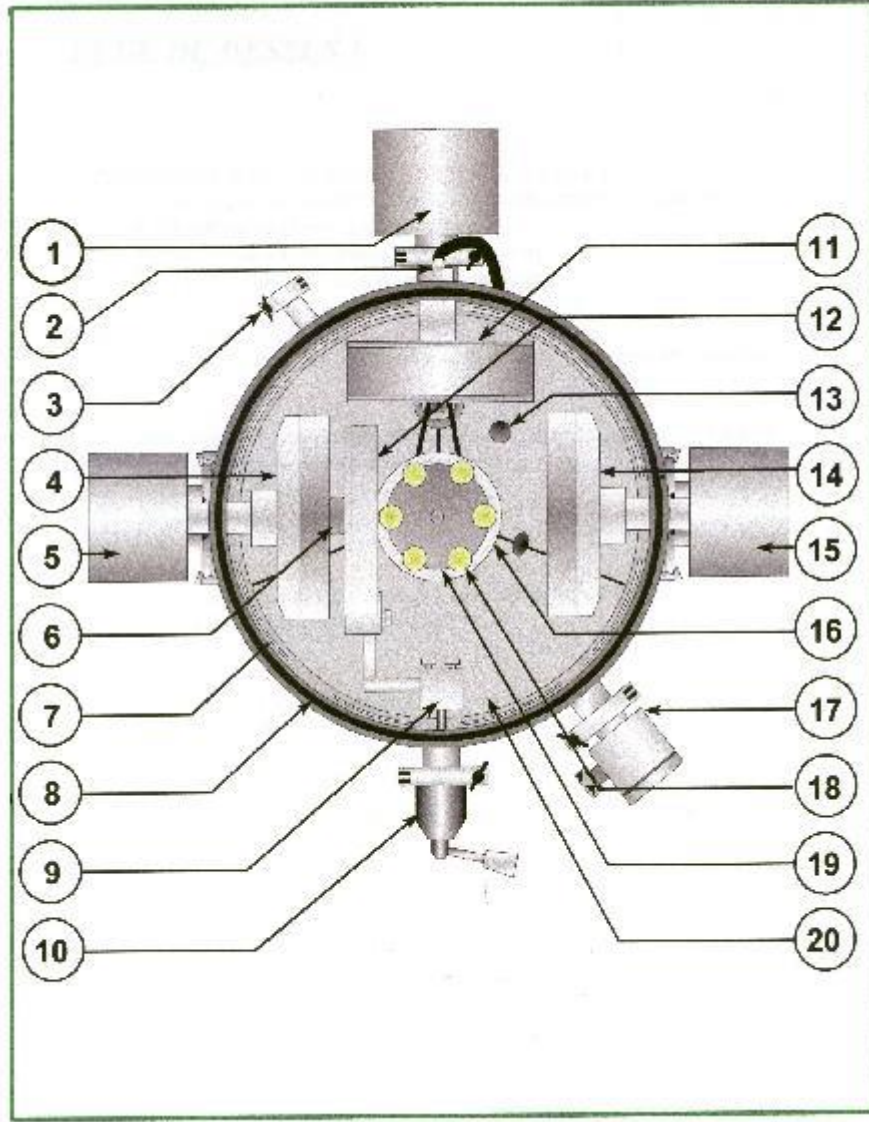
- 350 mm çapında ve 300 mm derinliğe sahip paslanmaz çelik vakum odası
- Su soğutmalı ve değiştirilebilir kılıfla kaplı duvarlar
- 4 m³/saat vakum kapasiteli ROTARY pompa
- Termokupl gage PIRANI 1000 mbar'dan 10⁻³ mbar'a kadar
- Soğuk katot gage PENNING 10⁻³ mbar'dan 10⁻⁹ mbar'a kadar hassas vakum kontrolü
- 125 l/sn vakuma alma kapasiteli Varian marka turbomoleküler pompa
- Plazma booster ve 2500 W DC güç kaynağı ile magnetron sızdırma
- Motora bağlı ve yalıtımlı, 1000 W DC güç kaynağı ile bias uygulanabilen, numune tutucu
- 500 W düşük voltajlı güç kaynağı olan PID kontrollü radyan ısıtıcı
- Termokupl ile sıcaklık kontrolü
- Kanallı Brooks marka gaz akış kontrolörü
- Swagelok marka paslanmaz çelik valfler ve tüp bağlantıları
- Plazma emisyon yoğunluğu ile reaktif gaz akışını kontrol eden optik sistem

- 150 mm çapında ve 7 mm kalınlığında katot için su soğutmalı katot tutucu
- Açılıp kapanabilen gözetleme sistemi
- Sinoptik panelli kontrol kabini
- Otomatik vakuma alma sistemi



Şekil 5.1 Kaplama cihazının önden şematik görünüşü

Yukarıda, Şekil 5.1.'de cihazın önden görünüşü, Şekil 5.2.'de ise vakum odasının üstten görünüşü şematik olarak verilmiştir. Şekillerde cihazın temel yapısı detaylı olarak açıklanmış ve bileşenlerin konumu belli edilmiştir.



Şekil 5.2 Kaplama cihazının üstten görünüşü

1. Isıtıcı bağlantıları kutusu	11. Isıtıcı
2. Su girişi	12. Katot kalkanı
3. Opsiyonel ölçüm girişleri	13. Termokupl koruyucusu
4. CMP-150 magnetron katot	14. Plazma jeneratörü
5. Katot bağlantı kutusu	15. Plazma jeneratörü bağlantı kutusu
6. Optik regülasyon penceresi	16. Numune tutucu
7. Vakum odası kılıfı	17. Gözlem penceresi
8. Conta	18. Numuneler
9. Katot kalkanı bağlantısı	19. Numune tutucu sistemi
10. Katot kalkanı kolu	20. Vakum odası taban kılıfı

5.3 Kaplama İşleminin Aşamaları

5.3.1 Kaplama Cihazının Hazırlanması

Solüsyonlarla temizlik işlemleri tamamlanmış taban malzemeleri, elektrik iletkenliği ve numunelerin hedef malzeme karşısındaki konumları gözönüne alınarak özel olarak dizayn edilmiş numune tutucuya yerleştirilmiştir.

Kaplama cihazındaki vakum sistemi, kapak üzerinde bulunan anahtar sisteminin yerine oturması ile devreye girmektedir. Kapaktaki sızdırmazlığı sağlayan o-ring'in kapağa uygun şekilde oturup oturmadığı kontrol edildikten sonra kapak, sızdırmazlık sağlayacak şekilde kapatılıp vakum sistemi devreye alınmıştır.

Vakum sistemi hazneyi iki aşamada vakuma almaktadır. İlk aşamada Rotary pompa, ortam basıncı 10^{-2} mbar değerlerine ulaştığında ise turbomoleküler pompa devreye girmektedir. Vakum değerleri 10^{-3} mbar'a kadar PIRANI, 10^{-3} mbar'dan daha yüksek vakum değerleri ise PENNING cihazlarıyla takip edilmektedir.

Kaplama işlemi belli bir değere ısıtılmış ortamda gerçekleştirilecek ise ısıtma işlemi 10^{-4} mbar vakum seviyelerinde başlamaktadır. Isıtma işlemi sırasında soğutmayı su ile sağlayan kapalı devre soğutma sisteminin açık olması gerekmektedir. Numuneler ısıtılmayacak olsa dahi, sıçratma ve bias etkisi ile meydana gelebilecek ısınma olayları gözönünde bulundurularak katot ve booster su soğutmalı olarak dizayn edilmiştir. Soğutma suyunun sıcaklığı ve debisi bu noktada etkin parametre olarak karşımıza çıkmaktadır.

Ortamın ısıtılmasının numunenin özelliklerine yaptığı etkinin yanısıra vakumda olmadığı dönemde cihaz içerisinde birikmiş oksijen ve su buharının tahliyesi açısından da fayda sağlamaktadır. Ancak ısıtma işlemiyle birlikte yüzeyden desorbe olan gazlar vakum değerlerinin düşmesine sebep olmaktadır. İstenilen sıcaklığa ulaşılmış ortamda kaplama işleminin başlayabilmesi için uygun vakum değeri 10^{-5} mbar olarak belirlenmiştir.

Uygun sıcaklık ve vakum değerlerine ulaşıldığında kaplama işlemi sırasında kullanılacak gazların (reaktan ve plazma oluşumu için kullanılan gazlar) açılması ile cihaz kaplama işlemine başlamaya uygun hale getirilir.

Gazlar sisteme verildikten sonra turbomoleküler pompa üzerindeki kapak manuel olarak kontrol edilerek basınç istenilen değerde sabit tutulur.

5.3.2 Bias ile Dağlama

Bias ile dağlama kısaca, argon plazması altında malzeme yüzeyine argon atom ve iyonlarını çarptırarak numune yüzeyini vakum altında nihai bir temizlik işlemine tabi tutmak olarak açıklanabilir. İşlem aynı zamanda katot yüzeyinin de hava ile temastan kaynaklanan çeşitli tabakalardan temizlenmesine olanak sağlamaktadır.

Bias ile dağlama işlemi argon plazması altında gerçekleşmektedir. Turbomoleküler pompanın üzerinde bulunan ve ortam basıncının istenilen değerlerde tutulmasını sağlayan kapak kapatıldıktan sonra sisteme dakikada 10 cm^3 akış hızıyla argon gazı verilmiş, plazma içimdeki iyonik yoğunluğun sabit kalmasını sağlayan plazma booster devreye alınıp 3.7 A'lık bir akım uygulanmıştır. Bu işlemi takiben 1800W'lık güç kaynağı devreye alınarak numune tutucuya sırasıyla 10 dakika -50V, 5 dakika -150V ve yine 5 dakika -200V bias uygulanıp bias etching tabir edilen kaplama öncesi nihai temizlik işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu işlem sırasında hedef malzeme önünde bulunan kalkan kapalı halde tutularak hedef malzemedan taban malzeme üzerine herhangi bir sıçratma olması önlenmiştir.

5.3.3 Kaplama İşlemi

Bias ile dağlama işleminden sonra cihaz kaplama için uygun koşullara getirilerek kaplama işlemine başlanmıştır. Kaplama sırasında uygulanacak değerler 1.8 kW, 1000 V ve 3.12 A olarak seçilmiştir. İnce film kaplama işlemi onucunda oluşması muhtemel CuO ve Cu₂O yapıları, farklı sıcaklık ve oksijen kısmi basıncı şartlarında kararlılık göstermekte, oluşan faz ve mikroyapılar, ince filmlerin elektriksel özelliklerine etkimektedir. Kaplama işlemleri sırasında, farklı sıcaklık, oksijen akış hızı ve bias voltajı şartlarına göre biriktirilen ince filmlerdeki yapıların belirlenmesi amacıyla 8, 12 ve 16 cm³/dakika oksijen akış hızı, 0, -125 ve -250 V bias voltajı, 150, 200 ve 250°C sıcaklık değişkenleri uygulanmıştır. Sisteme akış hızları Brooks marka flowmetre ile otomatik olarak kontrol edilen argon ve oksijen gazları verilmiştir. Oksijen reaktan gaz olarak kullanılırken argon plazma oluşturmakta kullanılmış, inert bir gaz olduğu için herhangi bir şekilde tepkime vermesi söz konusu olmamıştır. Sistemde uygun koşulların sağlanması ve plazmanın stabilizasyonunun ardından katot önündeki kalkan kaldırılarak kaplama işlemine başlanmıştır. Bakırın düşük sıcaklıklardaki yüksek oksidasyon eğilimi ve SiO₂ içine difüzyonu ihtimali göz önünde bulundurularak, n-tipi Si üzerine öncelikle bakır ince

film kaplanmış, böylelikle Si yapının bakır oksit ince filmlerden difüzyon yoluyla oksidasyona uğramasının ve bakırın SiO₂ içine difüzyonunun önüne geçilmiştir. 5 dakikalık bakır ince film kaplama işleminin ardından sisteme yüksek safiyette oksijen gazı verilerek bakır oksit ince film biriktirme işlemine geçilmiştir. Bakır oksit kaplama süresi 30 dakika olarak belirlenmiştir. Kaplama işlemi tamamlandığında kalkan katodu kapatacak şekilde kapatılmış, ilerleyen adımlarda DC jeneratörü, plazma güç kaynağı ve gazlar kapatılmıştır. Sıcaklığın 90°C'nin altına düşmesinden sonra pompalar devreden çıkarılmış, ortam basıncına ulaşıldığında numuneler dışarı alınmıştır. Elde edilen numunelerin faz tayini ve mikroyapı çalışmaları tamamlandıktan sonra, 500°C'de 1 saat süre ısıtılma işlemi tabii tutulmuştur. Bant aralığı tespiti için kullanılan numunelerde taban malzeme olarak mikroskop camı kullanılmıştır. Cam taban malzemelerin temizlik işlemi pamuk ile yüzeye uygulanan temizliğin ardından saf su ile ultrasonik temizleme, ardından aseton ile ultrasonik temizleme ve yüzeyde lekelenmeyi engellemek amacıyla basınçlı hava ile hızlı kurutma şeklinde tamamlanmıştır. Tek taraflı kaplama gerçekleştirmek için, temizliği tamamlanmış mikroskop camlarının bir yüzeyleri sıcaklıktan etkilenmeyen bant ile kapatılmıştır. Bütün ön hazırlık işlemleri tamamlandıktan sonra cam taban malzemeler, n-tipi Silisyum taban malzemelerle aynı şekilde sisteme yerleştirilmiştir.

5.4 Elde Edilen İnce Filmlerin Karakterizasyonu

İnce filmlerin mikroyapı görüntüleri taramalı elektron mikroskobu (Philips XL30 SFEG) ile elde edilmiş, faz tayinleri de X-Işın difraktometresi (RIGAKU Dmax 2200 XRD) ile gerçekleştirilmiştir.

6. SONUÇLAR VE İRDELEME

Reaktif DC magnetron sıçratma yöntemiyle biriktirilmiş ince filmlerin biriktirme koşulları Tablo 6.1.'de verilmiştir.

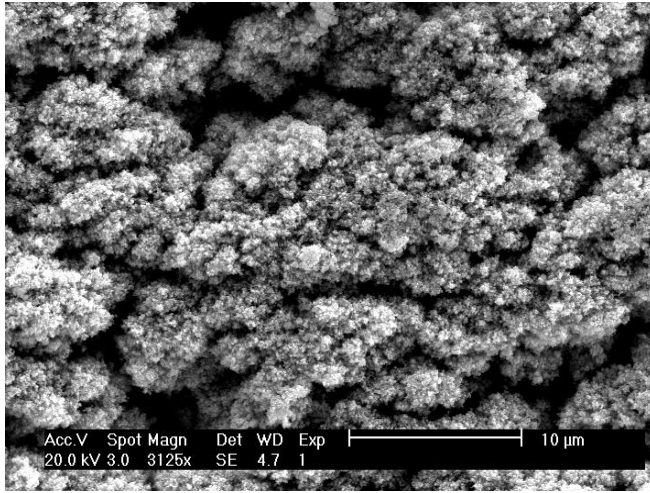
Tablo 6.1 Kaplama koşulları

Sıcaklık (°C)	Bias Voltajı (V)	Oksijen Akış Hızı (cm ³ /dakika)
150	250	8
150	250	12
150	250	16
150	125	8
150	125	12
150	125	16
150	0	8
150	0	12
150	0	16
200	250	8
200	250	12
200	250	16
200	125	8
200	125	12
200	125	16
200	0	8
200	0	12
200	0	16
250	250	8
250	250	12
250	250	16
250	125	8
250	125	12
250	125	16
250	0	8
250	0	12
250	0	16

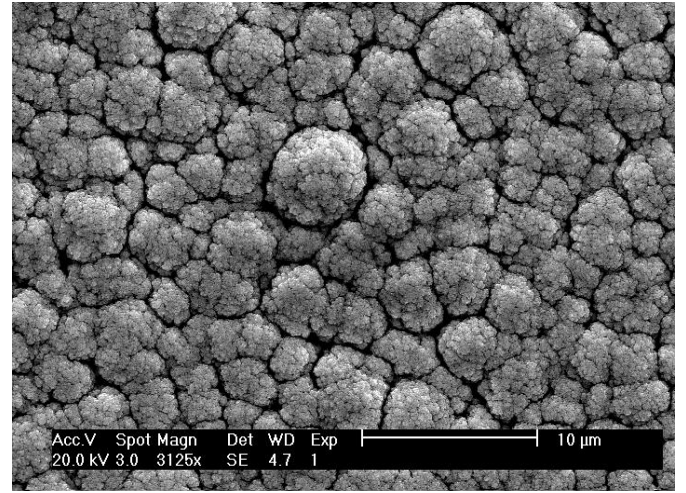
6.1 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Çalışmalarının Sonuçları

İnce film kaplamalar üzerinde yapılan SEM çalışmalarında kaplama koşullarının biriktirilen ince filmlerin yapıları üzerindeki etkileri belirlenmiştir. **Şekil 6.1.**ve **Şekil 6.2.**'de (a) 250°C sıcaklık, 0V Bias voltajı, 8 cm³/dakika oksijen akış hızı,(b) 250°C

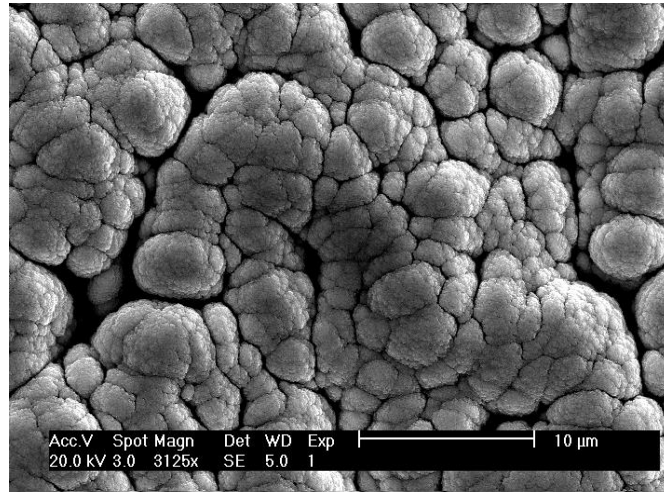
sıcaklık, 0V Bias voltajı, 12 cm³/dakika oksijen akış hızı, (c) 250°C sıcaklık, 0V Bias voltajı, 16 cm³/dakika oksijen akış hızı altında biriktirilmiş ince filmlere ait 50000× ve 3125× büyütme mikrogramları görülmektedir. Mikrogramlar incelendiğinde, sabit sıcaklık ve bias voltajı altında artan oksijen akış hızıyla birlikte yoğunlukta artış ve kümelerin boyutlarında büyüme gözlemlenmiştir. Düşük oksijen akış hızlarında anizotropik taneler gözlemlenirken, artan oksijen akışı ile birlikte izotropik yapı oluşmaktadır.



(a)

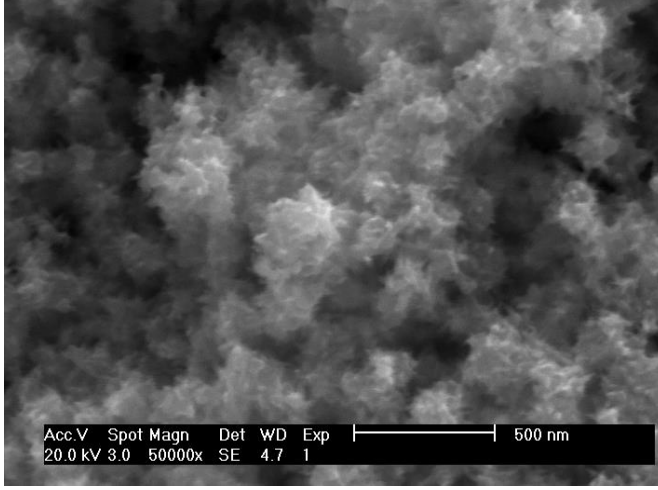


(b)

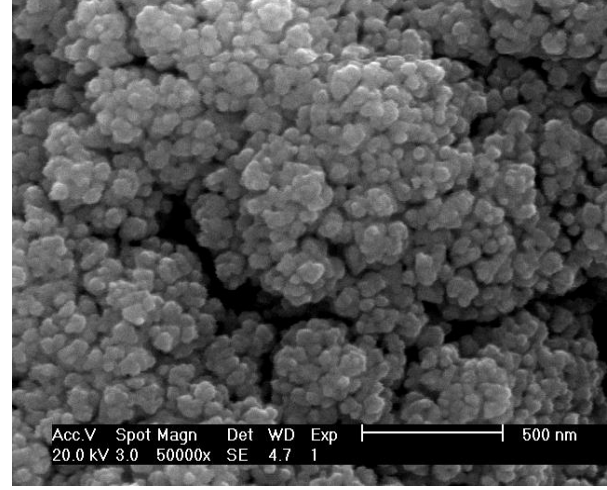


(c)

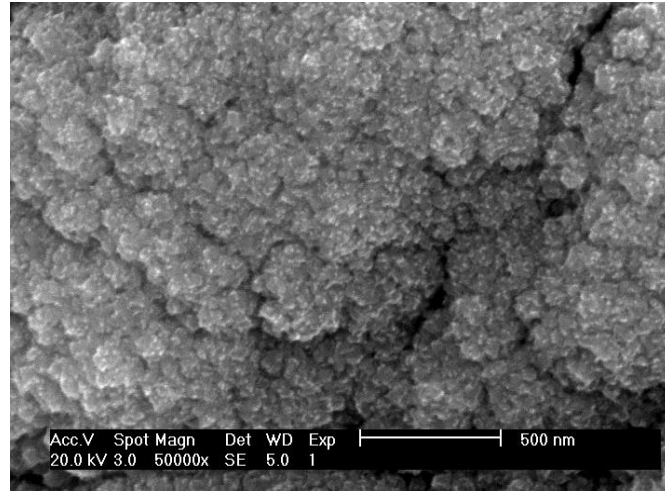
Şekil 6.1 (a) 250°C sıcaklık, 0V Bias voltajı, 8 cm³/dakika oksijen akış hızı, (b) 250°C sıcaklık, 0V Bias voltajı, 12 cm³/dakika oksijen akış hızı, (c) 250°C sıcaklık, 0V Bias voltajı, 16 cm³/dakika oksijen akış hızı altında biriktirilmiş ince filmlere ait 3125× büyütme mikrogramları



(a)



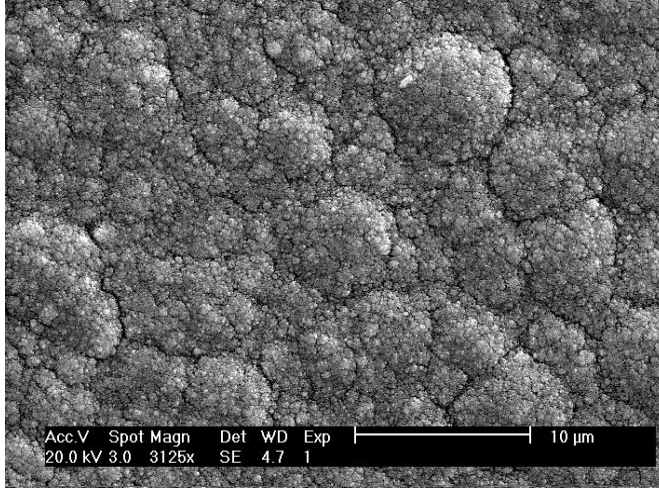
(b)



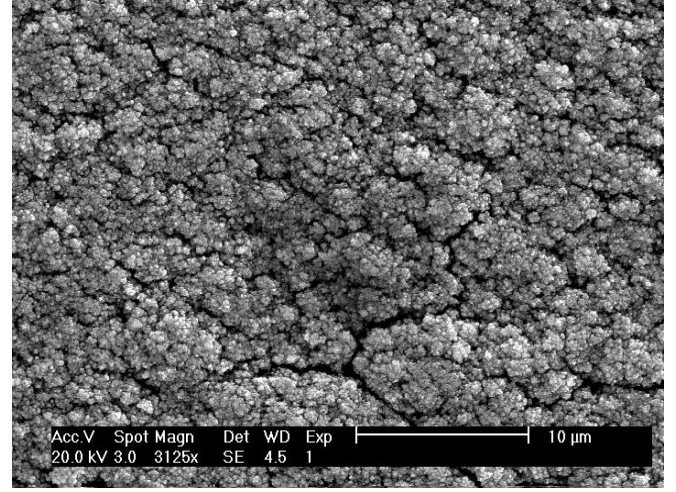
(c)

Şekil 6.2 (a) 250°C sıcaklık, 0V Bias voltajı, 8 cm³/dakika oksijen akış hızı, (b) 250°C sıcaklık, 0V Bias voltajı, 12 cm³/dakika oksijen akış hızı, (c) 250°C sıcaklık, 0V Bias voltajı, 16 cm³/dakika oksijen akış hızı altında biriktirilmiş ince filmlere ait 50000 büyütmeli mikrograflar

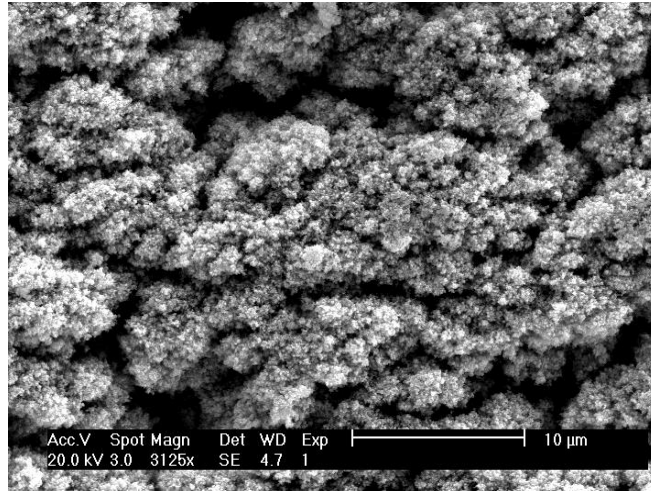
Bias ve oksijen akış hızının sabit, sıcaklığın değişken olduğu biriktirme koşullarında, sıcaklığın artışıyla meydana gelen değişimler incelendiğinde ise, artan sıcaklığın, ince filmlerin tane boyutu ile birlikte yoğunluğunu ve ince filmlerdeki kümelerin boyutlarını düşürdüğü gözlenmektedir. **Şekil 6.3.**'de verilen; 8 cm³/dakika oksijen akış hızı, 0 V bias ve (a) 150°C, (b) 200 °C, (c) 250 °C sıcaklık koşullarında biriktirilen ince filmlere ait mikrograflar incelendiğinde, artan sıcaklık ile birlikte yoğunlukta düşüş gözlenmektedir.



(a) 3125×



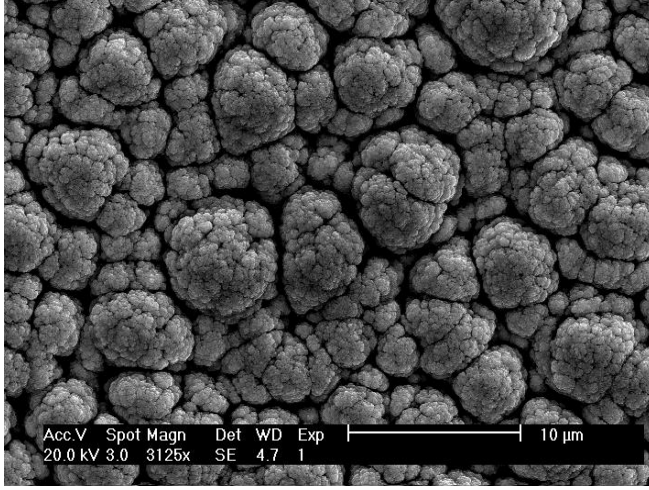
(b) 3125×



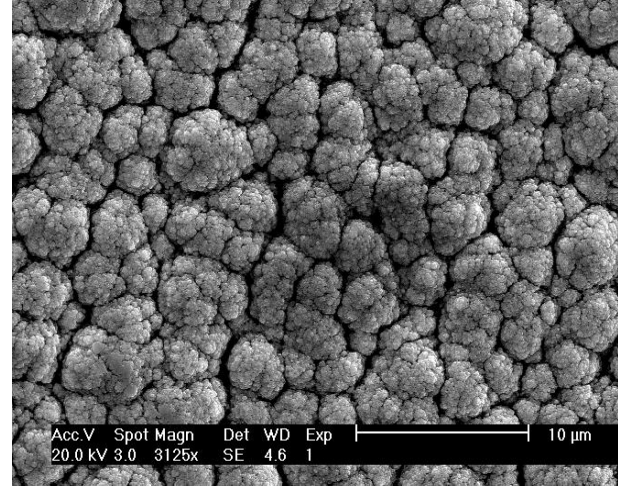
(c) 3125×

Şekil 6.3 Sabit bias voltajı (0 V), oksijen akış hızı ($8 \text{ cm}^3/\text{dakika}$) ve (a)150, (b)200, (c)250°C değişken sıcaklık koşullarında biriktirilen ince filmlere ait mikrograflar

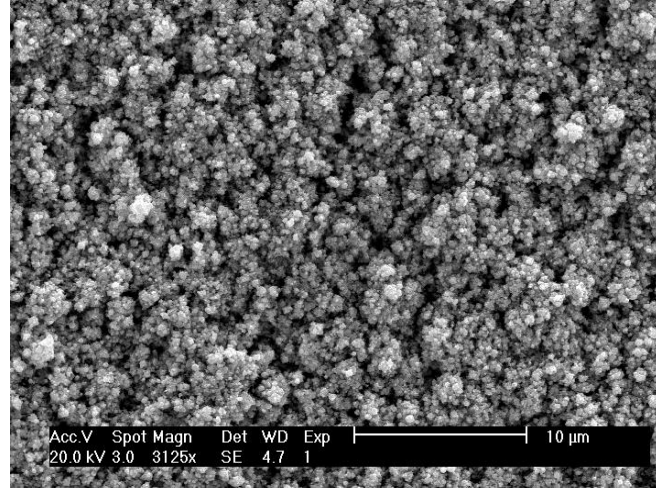
(a) 250 V bias voltajı, $12 \text{ cm}^3/\text{dakika}$ oksijen akış hızı, 150 °C sıcaklık, (b) 250V bias voltajı, $12 \text{ cm}^3/\text{dakika}$ oksijen akış hızı, 200 °C sıcaklık ve (c) 250V bias voltajı, $12 \text{ cm}^3/\text{dakika}$ oksijen akış hızı, 250 °C sıcaklık koşullarında biriktirilen ince filmlerde sıcaklık artışıyla birlikte tane ve küme boyutlarında küçülmeler gözlenmektedir. **Şekil 6.4**'de verilen 50000 büyütmedeki mikrograflar incelendiğinde, artan sıcaklıkla birlikte tanelerin incelendiği anlaşılmaktadır. **Şekil 6.5**'de verilen 3125 büyütmedeki mikrograflardan ise artan sıcaklıkla birlikte daha küçük boyutlardaki kümelerin oluştuğu görülmektedir.



(a) 3125×

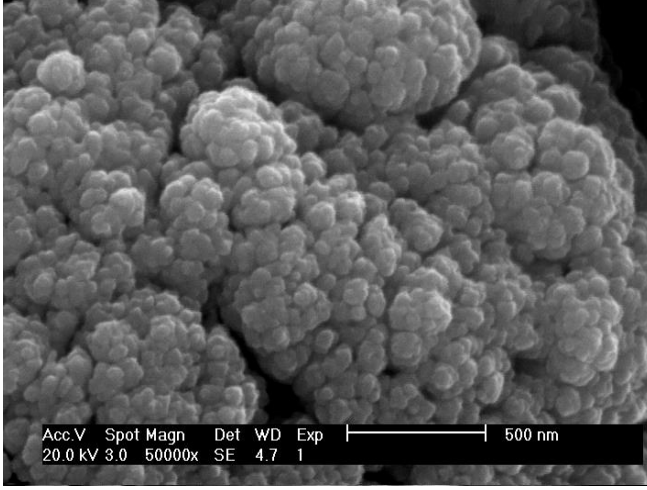


(b) 3125×

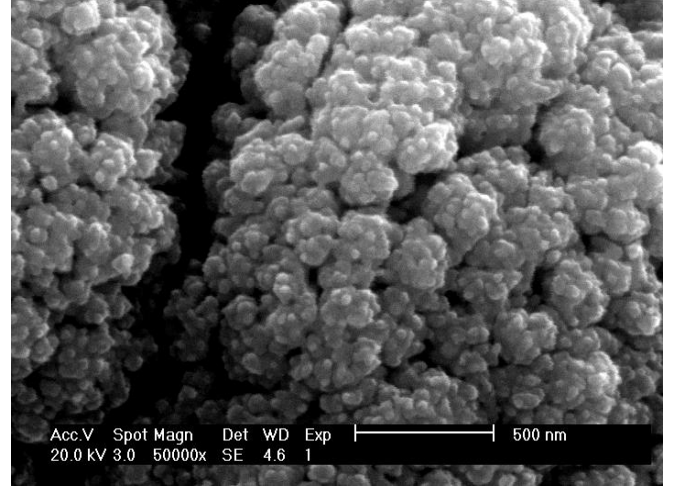


(c) 3125×

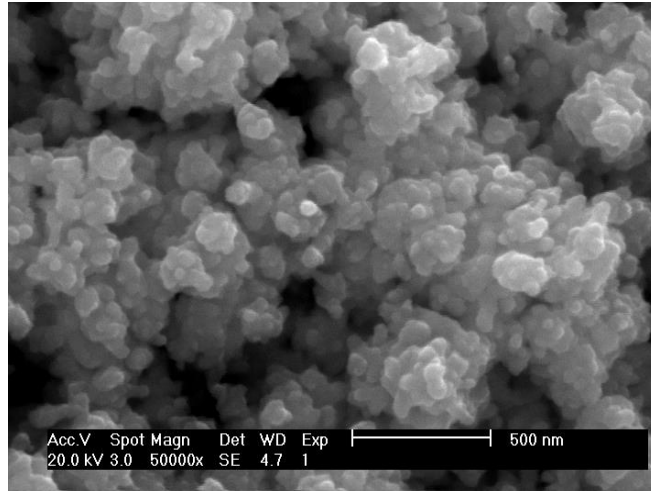
Şekil 6.4 (a) 250 V bias voltajı, 12 cm³/dakika oksijen akışı, 150 °C sıcaklık, (b) 250V bias voltajı, 12 cm³/dakika oksijen akış hızı, 200 °C sıcaklık ve (c) 250V bias voltajı, 12 cm³/dakika oksijen akış hızı, 250 °C sıcaklık koşullarında biriktirilen ince filmlere ait 3125 büyütmedeki mikrograflar



(a) 50000×



(b) 50000×

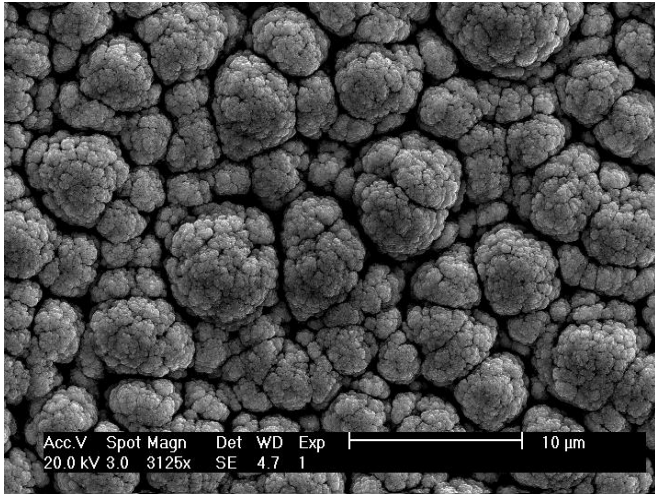


(c) 50000×

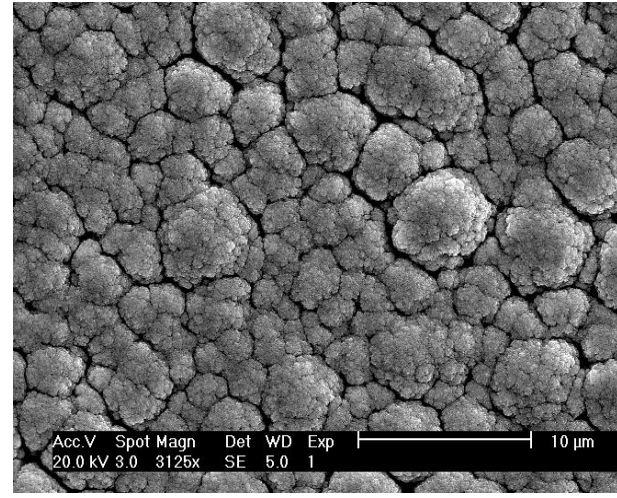
Şekil 6.5 (a) 250 V bias voltajı, 12 cm³/dakika oksijen akışı, 150 °C sıcaklık, (b) 250V bias voltajı, 12 cm³/dakika oksijen akış hızı, 200 °C sıcaklık ve (c) 250V bias voltajı, 12 cm³/dakika oksijen akış hızı, 250 °C sıcaklık koşullarında biriktirilen ince filmlere ait 50000× büyütmedeki mikrograflar

Bias'ın biriktirilen ince filmler üzerindeki etkisi ise, tane boyutunu küçültüp yoğunluğunu artırması şeklindedir. Uygulanan bias voltajındaki artış, biriktirme hızının, dolayısıyla da oluşan çekirdek sayının artmasına neden olmaktadır. Artan çekirdek sayısı ile birlikte tane boyutu küçülmekte, yoğunluk ise artmaktadır. **Şekil 6.6**.ve **Şekil 6.7**'de verilen (a) 150°C sıcaklık 8 cm³/dakika oksijen akış hızı, 0V bias, (b) 150°C sıcaklık 8 cm³/dakika oksijen akış hızı, 125V bias, (c) 150°C sıcaklık 8

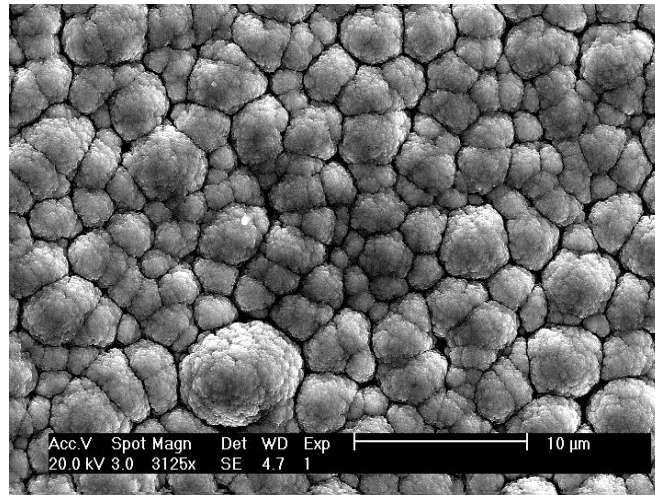
$\text{cm}^3/\text{dakika}$ oksijen akış hızı, 250V bias koşullarında biriktirilen numunelerde, sabit sıcaklık, oksijen akış hızı ve değişken bias voltajının etkileri görülmektedir.



(a)

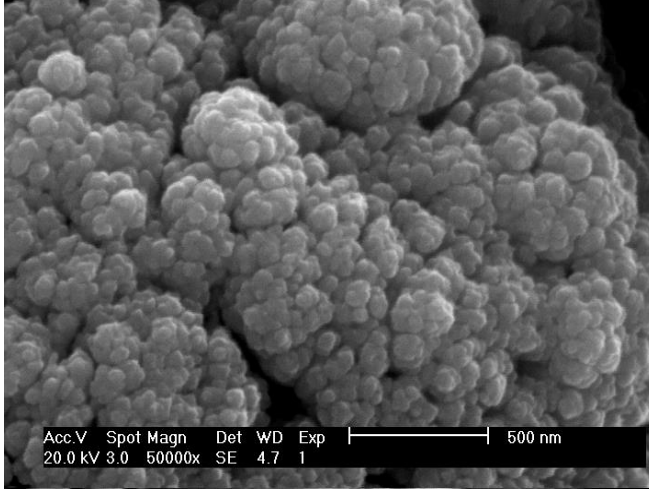


(b)

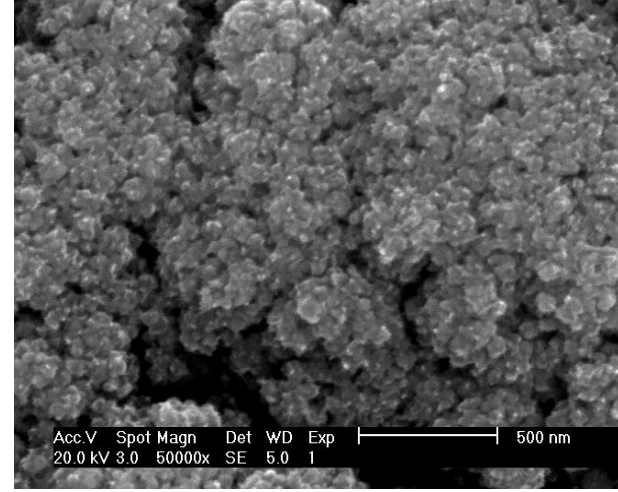


(c)

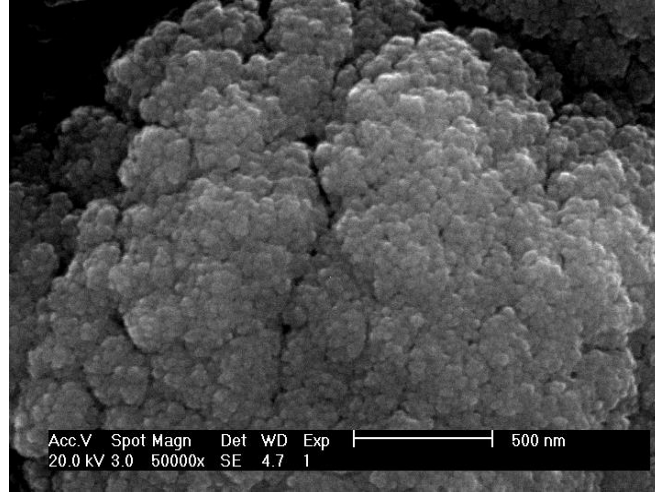
Şekil 6.6 (a) 150°C sıcaklık, 8 $\text{cm}^3/\text{dakika}$ oksijen akışı, 0V bias, (b) 150°C sıcaklık, 8 $\text{cm}^3/\text{dakika}$ oksijen akış hızı, 125V bias, (c) 150°C sıcaklık, 8 $\text{cm}^3/\text{dakika}$ oksijen akışı, 250V bias şartlarında biriktirilen ince filmlerin 3125× büyütmedeki SEM mikrografları



(a)



(b)



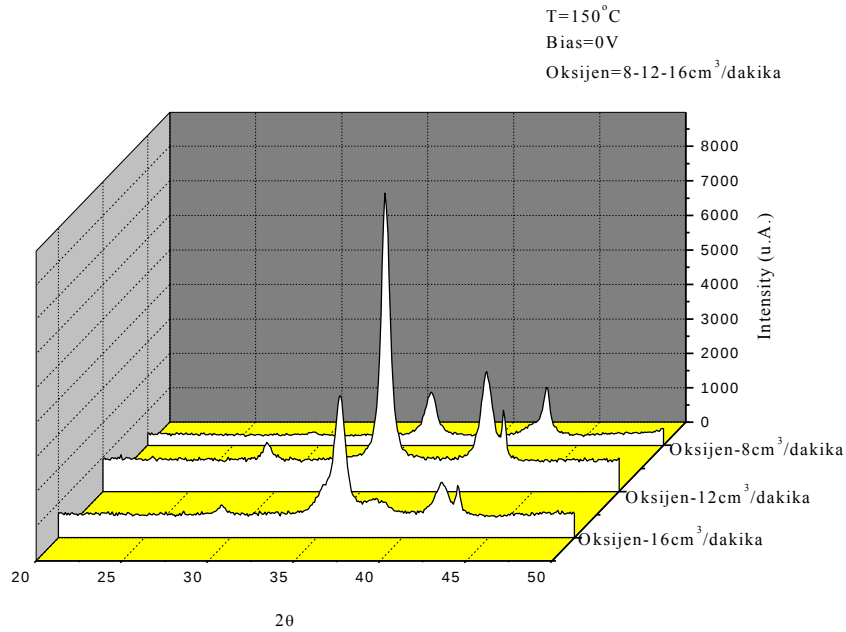
(c)

Şekil 6.7. (a) 150°C sıcaklık, 8 cm³/dakika oksijen akışı, 0V bias, (b) 150°C sıcaklık, 8 cm³/dakika oksijen akışı, 125V bias, (c) 150°C sıcaklık, 8 cm³/dakika oksijen akış hızı, 250V bias şartlarında biriktirilen ince filmlerin 50000× büyütmedeki SEM mikrorafları

6.2 X-Işını Difraksiyonu Çalışmaları

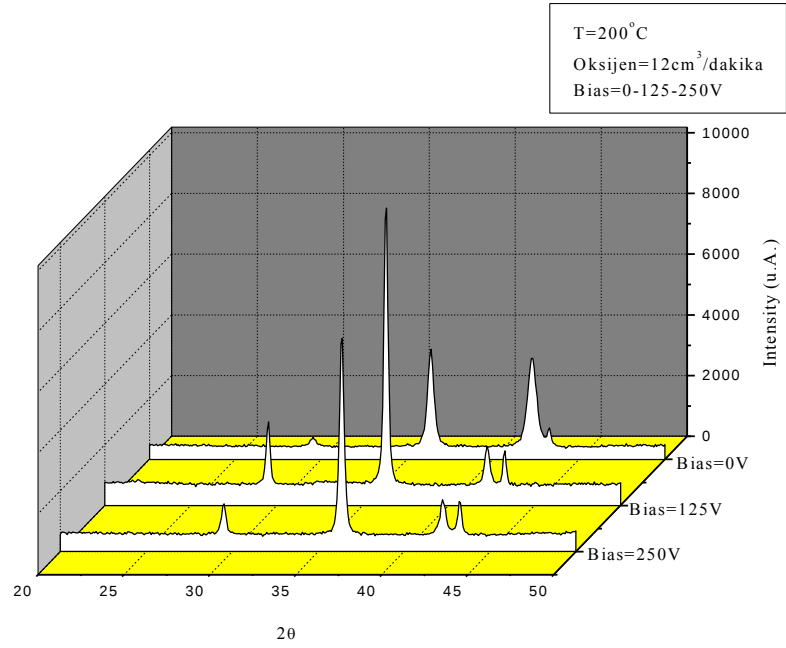
Farklı koşullar altında biriktirilen ince filmlerde oluşan fazları belirlemek amacıyla x-ışını difraksiyonu metodu kullanılmıştır. Yapılan faz tayini çalışmalarıyla, biriktirme işlemleri sırasında uygulanan sıcaklık, Bias voltajı ve oksijen akış hızı değişkenlerinin oluşan yapı üzerindeki etkileri ortaya konulmuştur. Bu etkiler Şekil 6.8-Şekil 6.21.'de karşılaştırılmalı olarak gösterilmiştir.

Şekil 6.8.'de verilen 150°C sıcaklık, 0V Bias ve 8-12-16 cm³/dakika oksijen akış hızı koşullarında biriktirilen numunelerin x-ışını difraksiyonları incelendiğinde artan oksijen akışıyla birlikte oksidasyon miktarının artışına bağlı olarak Cu₂O oluşumunun arttığı, bununla birlikte yapıdaki Cu oranının azaldığı görülmektedir.

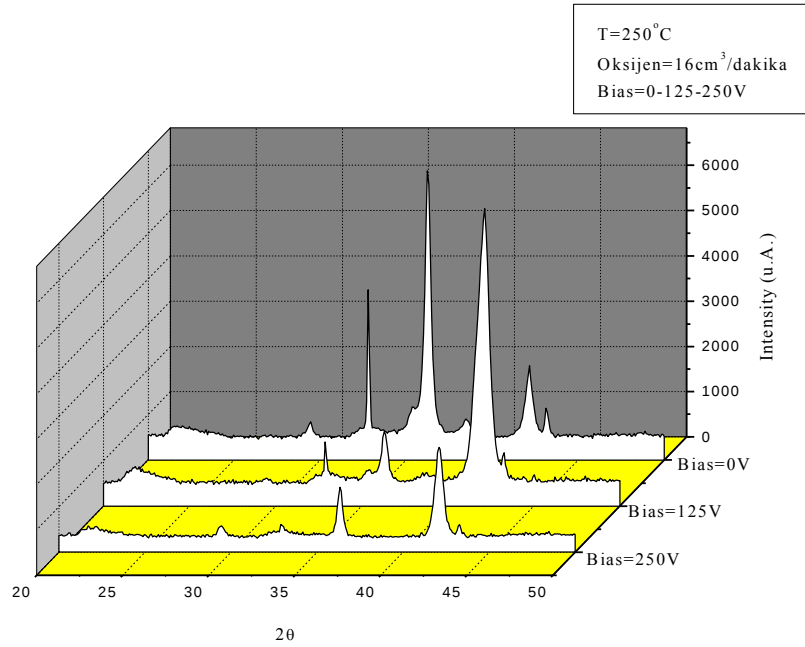


Şekil 6.8 150°C sıcaklık, 0V Bias ve 8-12-16 cm³/dakika oksijen akış hızı koşullarında biriktirilen numunelere ait x-ışını difraksiyonları

Artan Bias voltajı ile biriktirme hızı artmakta, bu durumda da O₂-Cu oranı düşmektedir. Azalan Cu-O₂ oranı ise Cu₂O oluşumuna olumsuz etkimektedir. Artan biriktirme hızıyla birlikte oksijen kısmi basıncı da düşmekte, düşük oksijen miktarlarında da öncelikli olarak Cu₂O oluşumu gerçekleşmektedir. Şekil 6.9. ve Şekil 6.10.'da Bias voltajının oluşan film yapılarına etkisi görülmektedir.

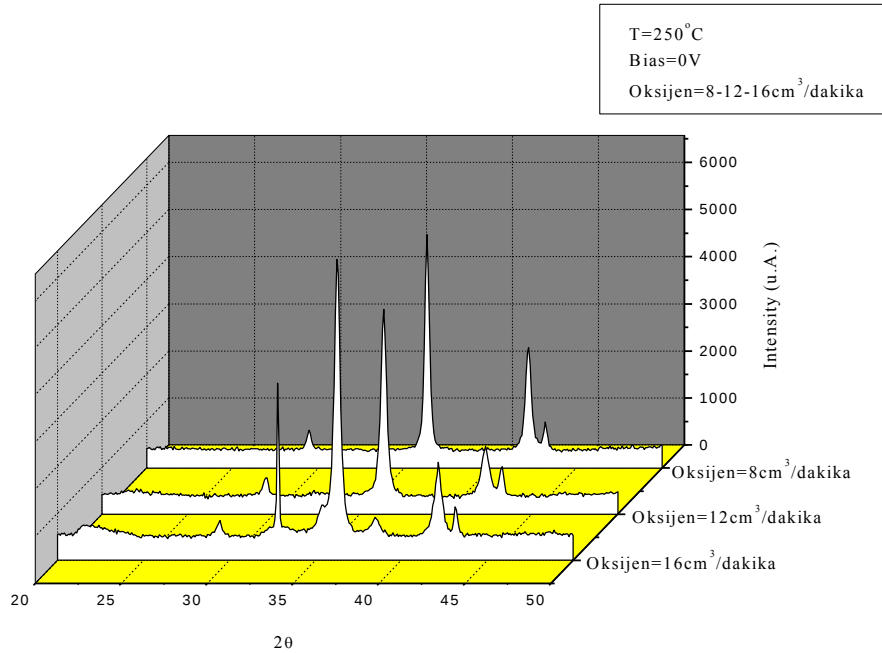


Şekil 6.9 200°C, 12cm³/dakika oksijen akış hızı, 0-125-250 V Bias voltajı şartlarında biriktirilen ince filmlere ait x-ışını difraksiyonları



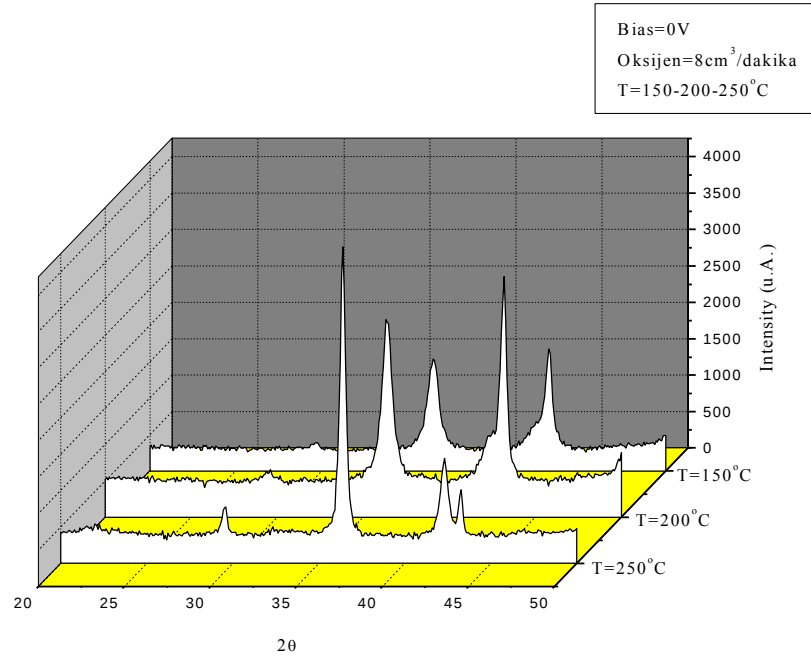
Şekil 6.10 250°C, 16cm³/dakika oksijen akış hızı, 0-125-250 V Bias voltajı koşullarında biriktirilen ince filmlere ait x-ışını difraksiyonları

Sıcaklık ve oksijen akışında uç değerler uygulandığında CuO oluşumu başlamaktadır. Sıcaklık ve oksijen miktarındaki artışla birlikte ince filmlerdeki Cu miktarı azalmakta, böylelikle Cu₂O miktarında artış ve CuO oluşumu gözlenmektedir. Artan sıcaklık değerleriyle birlikte film yapısındaki birincil fazın Cu₂O'den CuO yapısına doğru geçiş gösterdiği yapılan literatür çalışmalarından belirlenmiştir. Uygun sıcaklık ve oksijen miktarına ulaşıldığında $\text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CuO}$ reaksiyonuna göre yapıdaki CuO oksijen ile birleşerek CuO oluşturmaya başlamaktadır. **Şekil 6.11.**'de verilen 250°C, 0V Bias voltajı, 8-12-16 cm³/dakika oksijen akış hızında biriktirilen ince filmlere ait x-ışın difraksiyonlarında bahsi geçen durum gözlenmektedir. Bununla birlikte oksijen akış hızı ve Bias voltajının aynı miktarda tutulduğu düşük sıcaklık uygulamalarında CuO oluşmamasının sebebi ise, yeterli sıcaklığa ulaşılamaması olarak açıklanabilir.

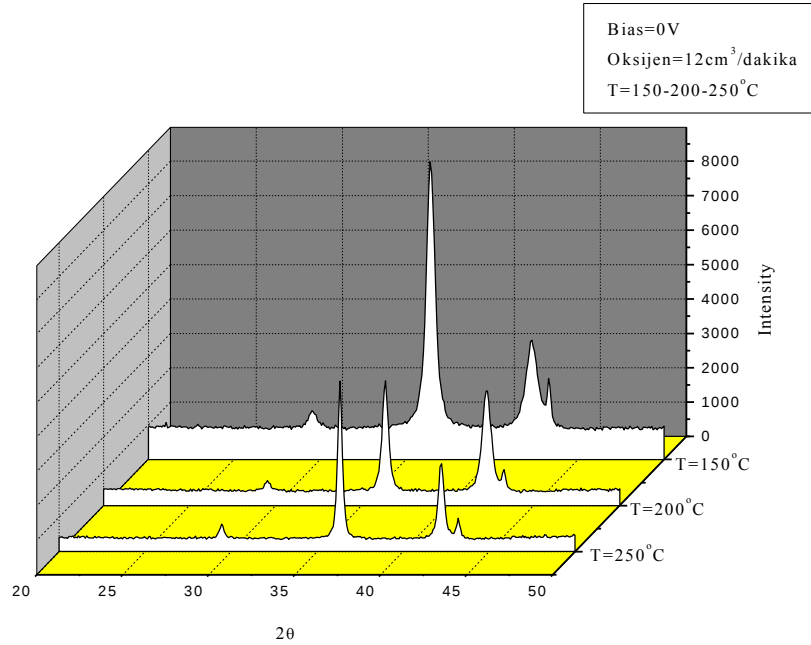


Şekil 6.11 250°C, 0V Bias voltajı, 8-12-16cm³/dakika oksijen akış hızında biriktirilen ince filmlere ait x-ışını difraksiyonları

Düşük oksijen miktarlarında sıcaklık, oksidasyona yardımcı olup Cu₂O miktarının artışı yönünde rol oynarken, oksijen miktarının artışıyla birlikte oksidasyonda etkin parametre olmaktan çıkmaktadır. **Şekil 6.12.** ve **Şekil 6.13.**'de farklı oksijen miktarlarında sıcaklığın oksidasyon üzerindeki etkisi gözlenebilmektedir.

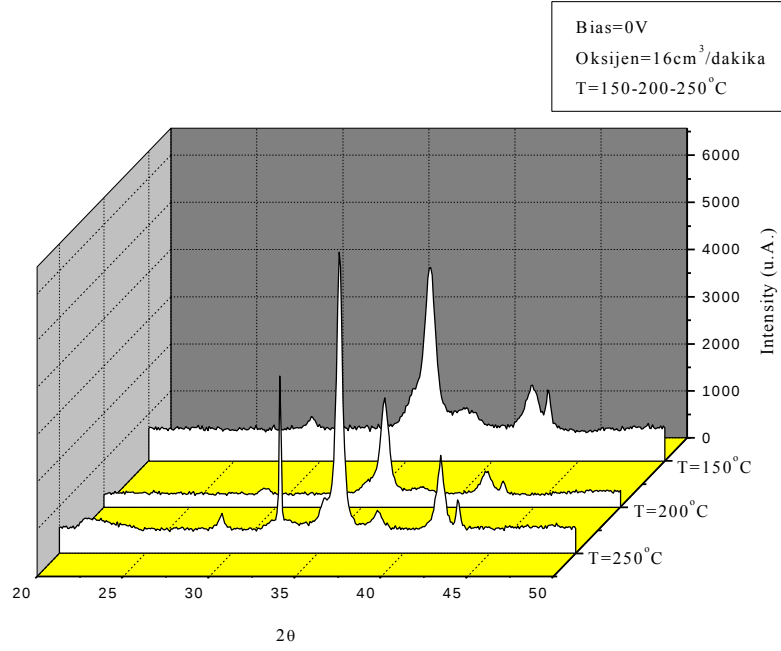


Şekil 6.12 0V Bias voltajı, 8cm³/dakika oksijen akış hızı, 150-200-250°C sıcaklık koşullarında biriktirilmiş ince filmlere ait x-ışını difraksiyonları



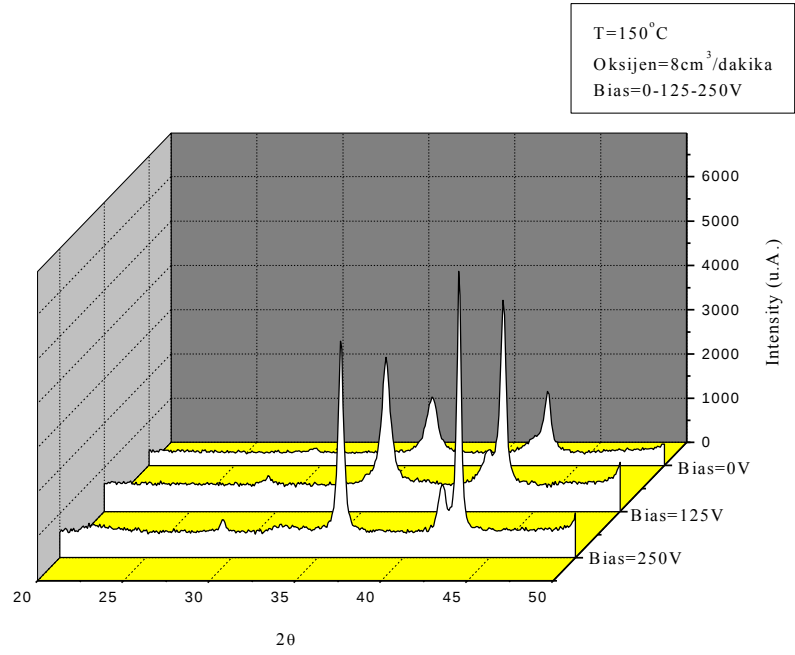
Şekil 6.13 0V Bias voltajı, 12cm³/dakika oksijen akış hızı, 150-200-250°C sıcaklık koşullarında biriktirilmiş ince filmlere ait x-ışını difraksiyonları

0V Bias voltajıyla birlikte oksijen akış hızında uç değerlerin uygulandığı biriktirme işlemlerinde ise artan sıcaklığın oksidasyonu daha da hızlandırdığı ve CuO oluşumuna olanak sağladığı görülmektedir. Şekil 6.14.'de 0V Bias voltajı, 16cm³/dakika oksijen akış hızı ve 150-200-250°C sıcaklık koşullarının uygulandığı biriktirme koşullarında elde edilen ince filmlere ait x-ışını difraksiyonları verilmiştir.

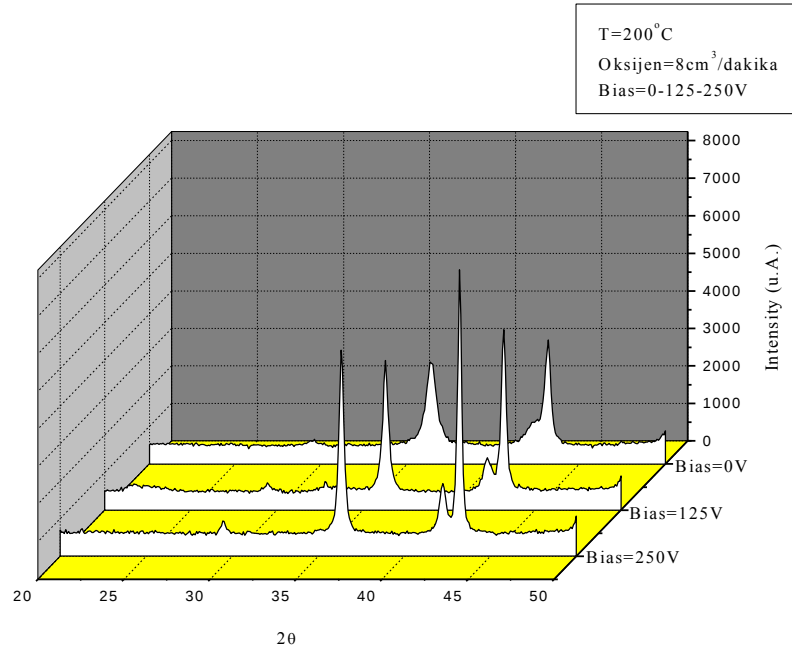


Şekil 6.14 0V Bias voltajı, 16cm³/dakika oksijen akış hızı ve 150-200-250°C sıcaklık şartlarının uygulandığı biriktirme koşullarında elde edilen ince filmlere ait x-ışını difraksiyonları

Sabit oksijen akışının uygulandığı biriktirme şartlarında, artan sıcaklıklara rağmen Bias voltajının etkisi oksitlenme miktarını azaltan yönde olmaktadır. Şekil 6.15. ve Şekil 6.16.'da farklı sıcaklık şartlarında Bias voltajının etkileri görülmektedir. Yüksek Bias voltajlarında biriktirme hızıyla orantılı olarak Cu miktarı da artmakta, yetersiz kalan oksijen miktarı sebebiyle düşük oksidasyon oranları sağlanabilmektedir. Sıcaklık, düşük oksijen miktarlarında, Bias voltajının uygulanmadığı şartlarda oksidasyon hızını artırıcı etki gösterirken, yüksek bias voltajlarında bu şekilde bir etki gösterememektedir.

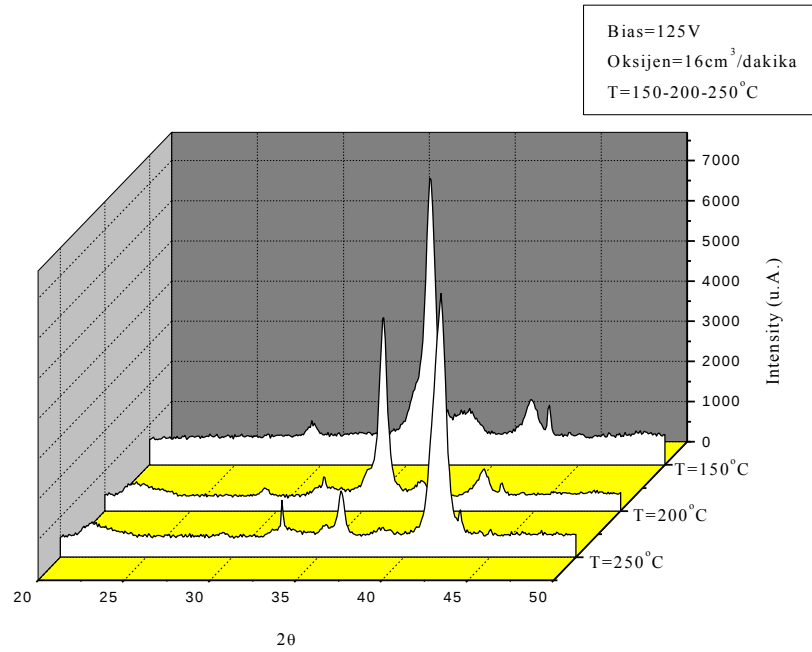


Şekil 6.15 150°C, 8cm³/dakika oksijen akış hızı, 0-125-250V b,Bias voltajı koşulları altında biriktirilmiş ince filmlere ait x-ışını difraksiyonları



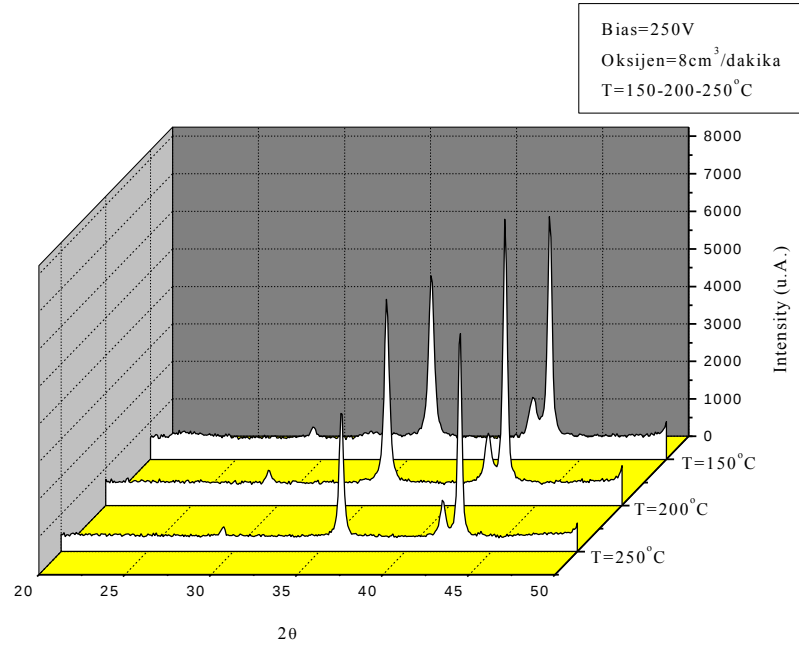
Şekil 6.16 200°C, 8cm³/dakika oksijen akış hızı, 0-125-250V Bias voltajı koşulları altında biriktirilmiş ince filmlere ait x-ışını difraksiyonları

125V Bias voltajı, oksijen akış hızı için uç değer olan $16\text{cm}^3/\text{dakika}$ akışı ve değişken sıcaklık uygulanarak biriktirilen ince filmlerde sıcaklığın artışıyla birlikte CuO oluşumunun başladığı gözlenmektedir. Düşük sıcaklıklarda Cu_2O için 100 piki 36° , ikincil pik 42° iken, CuO yapının olduğu yüksek sıcaklık ve yüksek oksijen akışı şartlarında, 42° piki 100 piki, 36° piki ise ikincil pik haline gelmektedir. **Şekil 6.17.**'de 125V Bias voltajı, $16\text{cm}^3/\text{dakika}$ oksijen akış hızı ve $150\text{-}200\text{-}250^\circ\text{C}$ sıcaklık koşullarında gerçekleştirilen biriktirme işlemi sonucunda elde edilen ince filmlere ait x-ışın difraksiyonları verilmiştir.

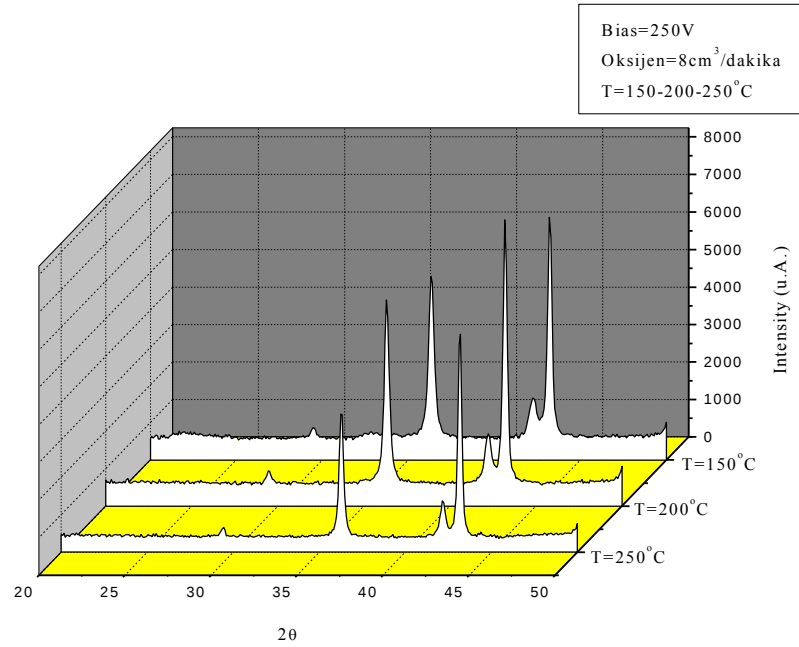


Şekil 6.17 125V Bias voltajı, $16\text{cm}^3/\text{dakika}$ oksijen akış hızı ve $150\text{-}200\text{-}250^\circ\text{C}$ sıcaklık koşullarında gerçekleştirilen biriktirme işlemi sonucunda elde edilen ince filmlere ait x-ışını difraksiyonları

Yüksek Bias voltajlarında oksijen akış hızı ile birlikte sıcaklığın artması durumunda ise, Cu piki şiddetinde artan oksijen miktarına bağlı olarak düşüş gözlenmektedir. Düşük oksijen miktarlarında Cu_2O için 100 piki 36° , ikincil pik 42° iken, yine artan oksijen ve sıcaklıkla birlikte 36° piki ikincil pik, 42° ise 100 piki haline gelmektedir. **Şekil 6.18.** ve **Şekil 6.19.**'da Bias voltajının sabit, oksijen akış hızı ve sıcaklığın değişken olduğu şartlarda biriktirilen ince filmlere ait x-ışını difraksiyonları verilmiştir.

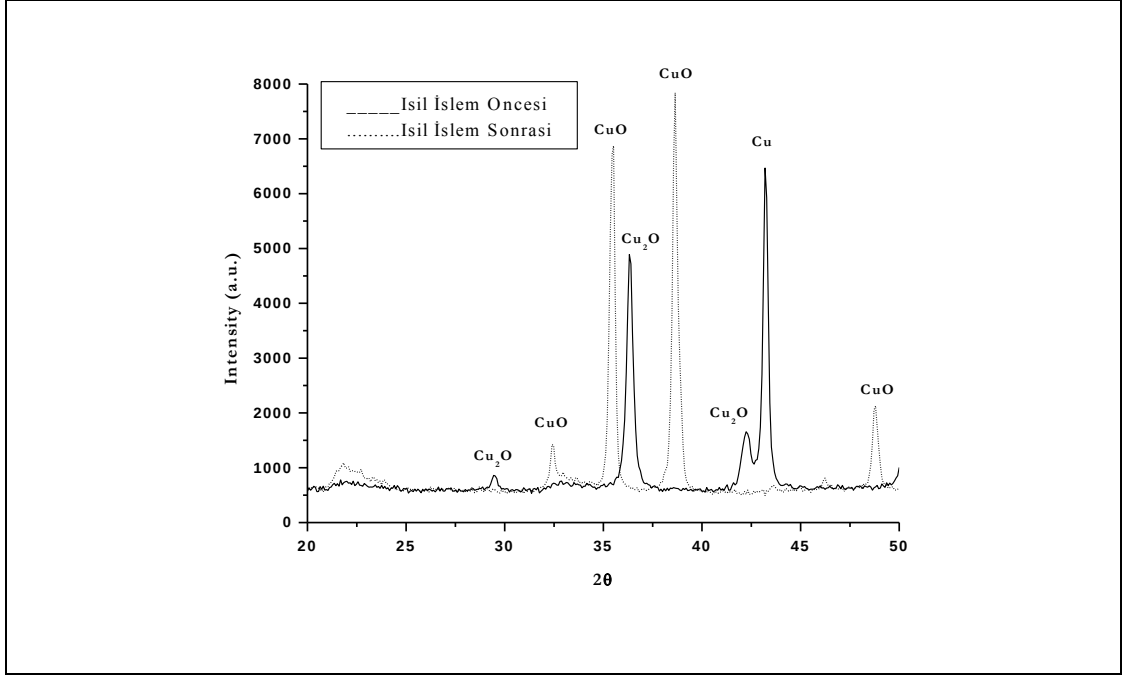


Şekil 6.18 250V Bias voltajı, 8cm³/dakika ve 150-200-250°C sıcaklık koşullarında biriktirilmiş ince filmlere ait x-ışını difraksiyonları

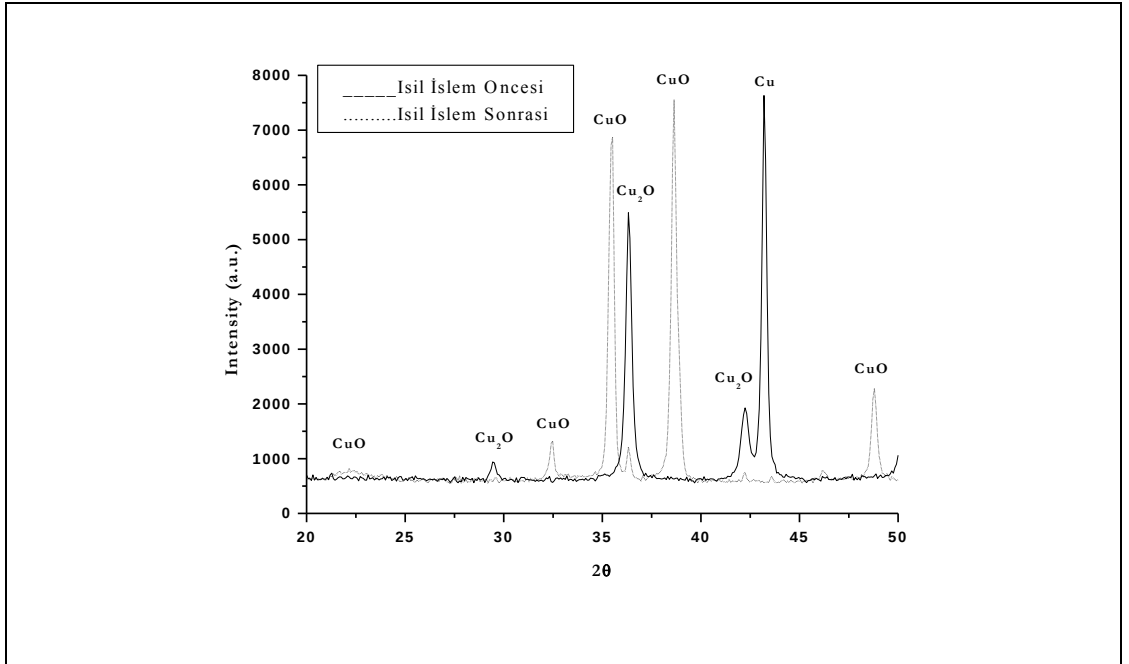


Şekil 6.19 250V Bias voltajı, 12cm³/dakika ve 150-200-250°C sıcaklık koşullarında biriktirilmiş ince filmlere ait x-ışını difraksiyonları

150°C sıcaklık, 250V Bias voltajı, 8cm³/dakika oksijen akış hızı ve 200°C sıcaklık, 250V Bias voltajı, 8cm³/dakika oksijen akış hızı koşulları altında biriktirilen ince filmler, sıcaklığa bağlı Cu₂O-CuO stabilitelerini tesbit etmek amacıyla hava atmosferi ortamında 500°C sıcaklıkta 1 saat süre ile ısıtılma işlemine tabi tutulmuştur. Isıl işlem öncesi Cu ve Cu₂O'den oluşan yapı, ısıtılma işlemi ile birlikte CuO yapısına dönüşmüştür. Cu₂O yapısının kinetik olarak CuO yapısına göre öncelikli olarak oluşmasından dolayı, 200°C sıcaklık, 250V Bias voltajı, 8cm³/dakika oksijen akış hızı şartları altında biriktirilen ince filmlerde ısıtılma işlemi öncesi görülen Cu yapısı, ısıtılma işlemi ile birlikte Cu₂O'ye dönüşmüş, ısıtılma işlemi süresinin yapının tamamının CuO'ye dönüşmesi için yeterli olmaması sebebiyle ısıtılma işlemi sonrası yapıda kalıntı Cu₂O bulunmaktadır. Biriktirme işlemi sonrası yapılan x-ışın difraksiyonu çalışmaları sonrası, 200°C sıcaklık, 250V Bias voltajı, 8cm³/dakika oksijen akış hızı koşulları altında biriktirilen ince filmlerdeki Cu/Cu₂O oranının 150°C sıcaklık, 250V Bias voltajı, 8cm³/dakika oksijen akış hızı koşulları altında biriktirilen ince filmlerdeki Cu/Cu₂O oranına göre daha büyük olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle, 150°C sıcaklık, 250V Bias voltajı, 8cm³/dakika oksijen akış hızı koşulları altında biriktirilen ince filmlerde kalıntı Cu₂O'ye rastlanmazken, 200°C sıcaklık, 250V Bias voltajı, 8cm³/dakika oksijen akış hızı koşulları altında biriktirilen ince filmlerde kalıntı Cu₂O görülmektedir. **Şekil 6.20.**'de 150°C sıcaklık, 250V Bias voltajı, 8cm³/dakika oksijen akış hızı koşulları altında biriktirilen ince filmlere, **Şekil 6.21.**'de ise 200°C sıcaklık, 250V Bias voltajı, 8cm³/dakika oksijen akış hızı koşulları altında biriktirilen ince filmlere ait ısıtılma işlemi öncesi ve sonrası yapıları gösteren x-ışın difraksiyonları verilmiştir.



Şekil 6.20 150°C sıcaklık, 250V Bias voltajı, 8cm³/dakika oksijen akış hızı koşulları altında biriktirilen ince filmlerin ısıtıl işlem öncesi ve sonrası x-ışını difraksiyonları



Şekil 6.21 200°C sıcaklık, 250V Bias voltajı, 8cm³/dakika oksijen akış hızı koşulları altında biriktirilen ince filmlerin ısıtıl işlem öncesi ve sonrasına ait x-ışını difraksiyonları

7. GENEL SONUÇLAR

Yüksek safiyette n-tipi tek kristal silisyum yarı iletken taban malzeme üzerine reaktif DC magnetron sıçratma tekniği ile, yüksek safiyette, yüksek iletkenliğe sahip, oksijen içermeyen bakır hedef malzeme kullanarak, farklı oksijen akış hızı, bias voltajı ve sıcaklıklarda bakır oksit ince film biriktirme işlemi sonucunda elde edilen bakır oksit ince film kaplamalar üzerinde yapılan x-ışını difraksiyonu ve taramalı elektron mikroskobu çalışmaları sonucunda aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir ;

- Sabit sıcaklık ve bias voltajı altında artan oksijen akış hızıyla birlikte yoğunlukta artış ve kümelerin boyutlarında büyüme gerçekleşmektedir.
- Düşük oksijen akış hızlarında anizotropik taneler gözlemlenirken, artan oksijen akışı ile birlikte izotropik yapı oluşmaktadır
- Artan sıcaklık, ince filmlerin tane boyutu ile birlikte yoğunluğunu ve ince filmlerdeki kümelerin boyutlarını düşürmektedir.
- Bias'ın biriktirilen ince filmler üzerindeki etkisi ise, tane boyutunu küçültüp yoğunluğunu arttırması şeklindedir. Artan Bias voltajı ile tane boyutu küçülmekte yoğunluk ise artmaktadır.
- Artan oksijen akış hızı oksidasyon miktarını arttırmakta, bu artışa bağlı olarak da Cu_2O oluşumu artmakta, bununla birlikte yapıdaki Cu oranının azalmaktadır.
- Artan Bias voltajı ile biriktirme hızı artmakta, bu durumda da O_2 -Cu oranı düşmektedir. Azalan Cu- O_2 oranı ise Cu_2O oluşumuna olumsuz etkimektedir
- Sıcaklık ve oksijen miktarındaki artışla birlikte ince filmlerdeki Cu miktarında azalma, Cu_2O miktarında artış ve CuO oluşumu gözlenmektedir.
- Düşük Bias voltajı, düşük sıcaklık yüksek oksijen akış hızı uygulamalarında ise, sıcaklık yetersiz geldiği için CuO oluşumu gerçekleşmemektedir.

- Düşük oksijen miktarlarında sıcaklık, oksidasyona yardımcı olup Cu_2O miktarının artışı yönünde rol oynarken, oksijen miktarının artışıyla birlikte oksidasyonda etkin parametre olmaktan çıkmaktadır.
- 0V Bias voltajıyla birlikte oksijen akışında uç değerlerin uygulandığı biriktirme işlemlerinde ise artan sıcaklığın oksidasyonu daha da hızlandırdığı ve CuO oluşumuna olanak sağlamaktadır.
- Yüksek Bias voltajlarında biriktirme hızıyla orantılı olarak Cu miktarı da artmakta, yetersiz kalan oksijen miktarı sebebiyle düşük oksidasyon oranları sağlanabilmektedir
- Hava atmosferi ortamında 500°C sıcaklıkta 1 saat süre ile ısıtıl işlem sonrası Cu_2O yapısı CuO yapısına dönüşmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] **Hovel, H. J.**, 1975. Semiconductors and Semimetals volume II, Solar Cells
- [2] **Messenger, R., Ventre, J.**, 2000. Photovoltaic System Engineering
- [3] **Maissel, L.I., Glang, R.**, Handbook of Thin Film Technology
- [4] **Yoon, K.H., Choi, W.J., Kang, D.H.**, 2000. Photoelectrochemical properties of copper oxide thin films coated on an *n*-Si substrate, Thin Solid Films 372, 250-256
- [5] **Von Richthofen, A., Domnick, R., Cremer, R.**, 1996. Preparation of cuprite (Cu_2O), paramelaconite ($\text{Cu}_3^{2+}\text{Cu}_2^{1+}\text{O}_4$) and tenorite (CuO) with magnetron sputtering ion plating: characterization by EPMA, XRD, HEED and SEM, Fresenius Anal. Chem.
- [6] **Ghosh, S., Avasthi, D.K., Shah, P., Ganesan, V., Gupta, A., Sarangi, D., Bhattacharya, R., Assman, W.**, 2000. Deposition of thin films of different oxides of copper by RF reactive sputtering and their characterization, Vacuum, vol. 57, 377-385
- [7] **Gao, W., Gong, H., He, J., Thomas, A., Chan, L., Li, S.**, 2001. Oxidation behaviour of Cu thin films on Si wafer at 175-400°C, Materials Letters, 51, 78-84
- [8] **Nancheva, N., Docheva, P., Misheva, M.**, 1999. Defects in Cu and Cu-O films produced by reactive magnetron sputtering, Materials Letters, vol. 39, 81-85
- [9] <http://www.webelements.com/webelements/elements/text/Cu/Key.html>
- [10] **Nair, M.T.S., Guerro, L., Arenas, O.L., Nair, P.K.**, 1999. Chemically deposited copper oxide thin films: structural, optical and electrical characteristics, Applied surface sciences, vol. 150, 143-151
- [11] **Markvart, T.**, 1994., Solar Electricity
- [12] **Roberts, S.**, 1991. Solar Electricity
- [13] **Möller, H.J.** 1993. Semiconductors For Solar Cells
- [14] **(Ed.) John Wiley and Sons**, 1984. Encyclopedia of Semiconductor Technology, New York
- [15] **Mathew, X., Mathews, N.R., Sebastian, P.J.**, 2001. Temperature dependence of the optical transitions in electrodeposited Cu_2O thin films Solar Energy Materials & Solar Cells 70, 277-286
- [16] **Klein, L.C.**, 1988. Sol-Gel Technologie For Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics and Specialty Shapes
- [17] **Arpaç, E., Avcı, G., İnan, O.**, 1996. Özel Amaçlı Alüminyum Folyolarda Kompozit Kaplama, Tübitak Raporu
- [18] **Klein, L.C.**, 1994. Sol-Gel Optics: Processing and Application
- [19] **Pérez-Robles, J.F., García-Rodríguez, F. J., Yáñez-Limón J. M., Espinoza-Beltrán, F. J., Vorobiev, Y. V., González-Hernández, J.**, 1999. Characterization of sol-gel glasses with different copper concentrations treated under oxidizing and reducing conditions, Journal of Physics and Chemistry of Solids, Volume 60, Issue 10, 1729-1736

- [20] **Morosanu, C. E.**, 1990. Thin Films By Chemical Vapour Deposition
- [21] **Chopra, K. L.**, 1969. Thin Film Phenomena
- [22] **George, J.**, 1992. Preparation of Thin Films
- [23] **Anderson, J.C.**, 1966. The Use Of Thin Films In Physical Investigations, London, England
- [24] **Musa, A.O., Akomolafe, T., Carter, M. J.**, 1998. Production of cuprous oxide, a solar cell material, by thermal oxidation and study of its physical and electric properties, Solar Energy Materials and Solar Cells, 51, 305-316
- [25] **Stuart, R.V.**, 1983. Vacuum Technology., Thin Films And Sputtering, Orlando, Florida
- [26] **Townsend, P.D., Kelly, J.C., Hartley, N.E.W.**, 1976. Ion Implantation, Sputtering and Their Applications
- [27] **Richardt, A., Durant, A. M.**, 1994. LE VIDE Les couches minces Les couches dures, Editions IN FINE, Paris, France
- [28] **Smith, D. L.**, Thin-film deposition, 1995.
- [29] **Ohring, M.**, 1992. The Materials Science of Thin Films, Academic Press, U.S.A.
- [30] **Muthe, K. P., Vyas, J. C., Narang, Savita N., Aswal, D. K., Gupta, S. K., Bhattacharya, Debarati, Pinto, R., Kothiyal, G. P. and Sabharwal, S. C.**, 1998. A study of the CuO phase formation during thin film deposition by molecular beam epitaxy, Thin Solid Films, Volume 324, Issues 1-2, 37-43

ÖZGEÇMİŞ

İÇİNDEKİLER

iii

TABLO LİSTESİ

v

ŞEKİL LİSTESİ

vi

ÖZET

ix

SUMMARY

x

1. GİRİŞ VE AMAÇ

1

2. BAKIR OKSİT YAPILAR

2

3. SOLAR FOTOVOLTAİK HÜCRELER

5

3.1 Güneş Pili Türleri

7

3.1.1 Çok Katlı Yapılar

7

3.1.2 Toplayıcı Sistemli Güneş Pilleri

7

3.1.3 İnce Film Güneş Pilleri

8

3.2 Fotovoltaik Hücrelerin Kimyası

8

3.3 Jonksiyonlar

11

3.3.1 Jonksiyonları Çalışma Prensipleri

12

3.4 Yarı İletkenlerde Işık Absorpsiyonu

14

4. BAKIR OKSİT KAPLAMA TEKNİKLERİ:

15

4.1 Elektro-Biriktirme

15

4.2 Sol-Jel Tekniği

15

4.3 Elektron Demeti Destekli Buhar Biriktirme

17

4.4 İyon Demeti Destekli Sıçratma (Ion Beam Sputtering)

18

4.5 Termal Oksidasyon

19

4.6 Sıçratma (Sputtering) Yöntemi

20

4.6.1 Sıçratma Mekanizması

21

4.6.2 RF Sıçratma

23

4.6.3 DC Sıçratma

25

4.7 İşlem Parametrelerinin Oluşan Oksit Yapısına Etkileri

25

4.7.1 Taban Malzeme Sıcaklığının Etkileri

26

4.7.2 Oksijen Kısmi Basıncının Etkileri

27

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

28

5.1 Katot ve Taban Malzemesi ve Hazırlanması

28

5.2 Kaplama Cihazı

29

5.3 Kaplama İşleminin Aşamaları

32

5.3.1 Kaplama Cihazının Hazırlanması

32

5.3.2 Bias ile Dağlama

33

5.3.3	Kaplama İşlemi	33
5.4	Elde Edilen İnce Filmlerin Karakterizasyonu	34
6.	SONUÇLAR VE İRDELEME	35
6.1	Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Çalışmalarının Sonuçları	35
6.2	X-Işını Difraksiyonu Çalışmaları	43
7.	GENEL SONUÇLAR	53
	KAYNAKLAR	55
	ÖZGEÇMİŞ	57

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Bakır oksit yapıları, düşük maliyetli güneş pili uygulamalarında kullanım alanları bulmaktadır. Düşük maliyetin yanı sıra, toksik olmaması, yüksek teorik güneş pili verimi, kolay elde edilebilirliği ve oksit tabaka oluşumunun kolaylığı, bakır oksit yapıların tercih edilmesinin nedenleri olarak gösterilmektedir.

Küproz oksit, yani Cu_2O , 2.2 eV band aralığına sahip p-tipi bir yarıiletken ve güneş pili uygulamalarında kullanılmaktadır. Küprik oksit, yani CuO ise, yüksek güneş emiciliği ve düşük ısı yayılım özellikleri nedeniyle, güneş ısı enerjisi kollektörlerinde seçici-emici yüzey olarak kullanılmaktadır. Farklı bakır oksit yapılarını metalik bakırın termal oksidasyonu, elektroliz, kimyasal oksidasyon ve sıçratma teknikleri ile elde etmek mümkündür. Reaktif sıçratma tekniği, ince film üretiminde uzun zamandır uygulanmaktadır. Bu teknikte, elementel hedef malzemeler kullanılmakta, biriktirme koşulları film özelliklerinin belirlenmesinde büyük rol oynamaktadır [1,2,3].

Bu çalışmada, solar fotovoltaik uygulamalara yönelik olarak, yüksek safiyette n-tipi tek kristal silisyum yarı iletken taban malzeme üzerine reaktif DC magnetron sıçratma tekniği ile, yüksek safiyette, yüksek iletkenliğe sahip, oksijen içermeyen bakır hedef malzeme kullanarak, farklı oksijen akış hızı, bias voltajı ve sıcaklıklarda bakır oksit ince film biriktirme işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ince filmlerin faz yapıları x-ışınları difraksiyonu metodu ile belirlenmiştir. Mikro yapı karakterizasyon çalışmaları ise taramalı elektron mikroskobu ile gerçekleştirilmiştir.

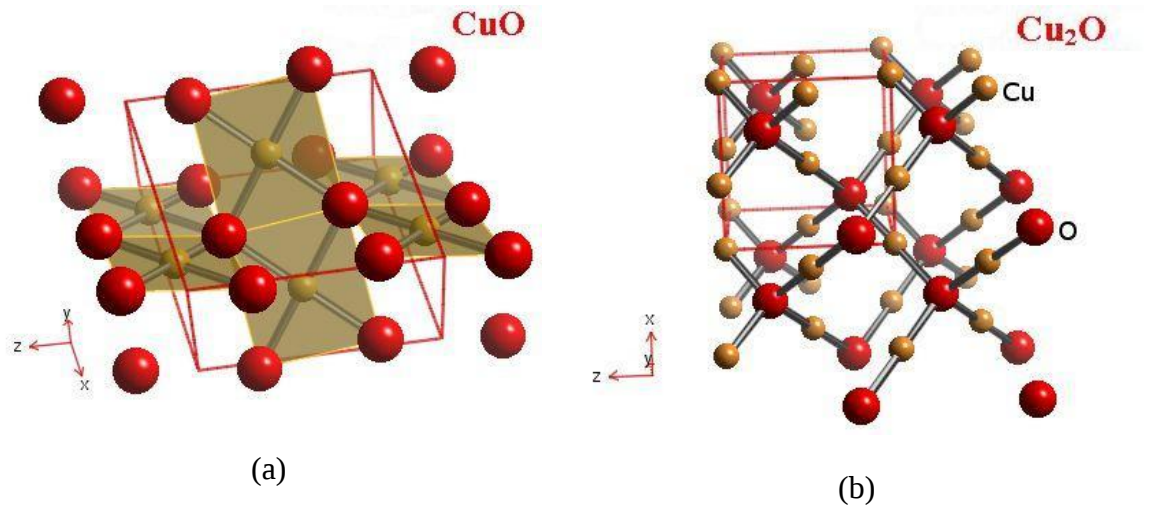
2. BAKIR OKSİT YAPILAR

Fotoelektro kimyasal hücreler, efektif birer güneş enerjisi konvertörü olarak kabul edilmektedirler. Güneş enerjisinin en kolay ulaşılabilen enerji olması, çevre kirleticisi sonuçları olmaması gibi özelliklerinden dolayı, bu enerji türüne olan ilgi hayli yükündür. Fotoelektrokimyasal hücreler güneş enerjisini, suyun foto elektrolizle ayrıştırılmasıyla elde edilen hidrojen gibi, depolanabilir kimyasal enerjiye çevirmekte kullanılmaktadırlar. Bu hücrelerde yaşanan temel problem efektif ve kalıcı yarıiletken fotoelektrot hücre üretimidir [4]. Bakır oksit yapıları, düşük maliyetli güneş pili uygulamalarında kullanım alanları bulmaktadır. Düşük maliyetin yanı sıra, toksik olmaması, teorik güneş pili verimi %18 olması, kolay ulaşılabilirliği ve oksit tabaka oluşumunun kolaylığı da, bakır oksit yapıların tercih edilmesinin diğer nedenleri olarak gösterilebilmektedir. Cu_2O esaslı heterojonksiyonlar üzerine yapılan ilk denemelerde umut verici sonuçlara ulaşılmasıyla konu üzerinde araştırmalar yoğunlaştırılmıştır. CuO/Cu yapısının selektif solar termal adsorban olarak kullanılması fikri ilk olarak Roots tarafından ortaya atılmıştır. Bakır oksit yapıların kullanıldığı diğer bir sistem ise yüksek sıcaklık malzemeleridir. Bakır oksit yapılar günümüzde yüksek sıcaklık süper iletken teknolojilerinde yer almaktadır [5].

Farklı bakır oksit yapılarını metalik bakırın termal oksidasyonu, elektroliz, kimyasal oksidasyon ve sıçratma teknikleriyle elde etmek mümkündür [5]. Elementel hedef malzemeler kullanarak ince film üretiminde kullanılan reaktif sıçratma tekniği uzun zamandır bilinmektedir. Bu teknikte, biriktirme koşulları film özelliklerinin belirlenmesinde en büyük rolü oynamaktadır [6].

Bakır, yüksek iletkenlik ve elektriksel difüzyona karşı direncinden dolayı ultra-büyük ölçekli entegre teknolojisinde alüminyumun yerini almaya adaydır. Ancak bir takım bulgular bakır üzerinde yoğun çalışmalar yapılması gerektiğini ortaya koymuştur. Örneğin bakırın düşük sıcaklıklardaki yüksek oksidasyon eğilimi ve SiO_2 içine difüzyonu, bakır bazlı bağlantılı uygulamalarda iki önemli engel teşkil etmektedir.

Daha ileri oksidasyonu engelleyen ince ve yoğun bir oksit tabakası oluşturan alüminyumun tersine, bakır oksitler düşük pasif oksit tabakasına sahiptir. Bakır oksitlerde oksit tabakası ihmal edilemeyecek derecede ilerleyip interconnection'a ciddi hasar verebilmektedir. Bu sebeple bakır filmlerin oksidasyon ve pasivasyon özelliklerini ortaya çıkarmak, orta ve düşük sıcaklıklarda kullanılan bakır filmlerin fabrikasyon ve entegre devre uygulamaları açısından önemlidir. Her ne kadar elementel bakırın oksidasyonu üzerindeki çalışmalar orta ve yüksek sıcaklık aralıkları için yoğunlaşmış olsa da, sonuçlar hala netlik kazanmamıştır. Bakırın kükrik oksit (CuO) ve küproz oksit (Cu_2O) olmak üzere iki temel oksiti bulunmaktadır. Bu oksitlerin oluşumu oksidasyonun meydana geldiği koşullara bağlıdır [7]. Metalik bakır, CuO ve Cu_2O farklı kristal yapılarına sahiptir. CuO elektriksel olarak nötr davranıp Cu_2O filmi içindeki elektriksel aktif bakır iyon boşluklarının yerini alırken, Cu_2O bakır boşluklarından dolayı p-tipi iletkenlik göstermektedir. CuO 'ın Cu_2O 'ya kolay redüksiyonu ve Cu_2O 'nun yüksek stabilitesi, Cu_2O 'deki oksijen bağ enerjisinin CuO 'dekinden çok daha yüksek olmasına bağlıdır. Bununla beraber CuO , 1,5 eV gibi daha küçük bir bant boşluğuna sahip olmasından dolayı, Cu_2O 'dan daha yüksek solar absorpsiyona sahiptir [8]. Cu_2O ve CuO yapıları Şekil 2.1.'de gösterilmiştir [9].



Şekil 2.1 Bakır oksit yapıları; (a) küproz oksit (b) kükrik oksit

Bakır oksit (Cu_2O) 2 eV bant aralığına sahip p-tipi yarı iletkenidir. Polikristalin ince ve kalın filmler, bakırın termal ve kimyasal oksidasyonu, elektrodopolama ve reaktif sıçratma gibi birçok teknikle hazırlanabilmektedir. Ham bakır seçici yüzeyler hazırlamak için de benzer teknikler uygulanabilir. Hemen hemen bütün bu

uygulamalarda oksit tabaka, metal altlık üzerinde oluşturulmuştur. Cam altlık üzerinde depolama için uygulanan teknikler vakum buharlaştırma ve reaktif sıçratmadır.

Ristol ve ekibi, 1985 yılında kimyasal depolama yöntemi ile cam altlık üzerinde Cu_2O ince film oluşturmaya yönelik metodu ortaya koymuşlardır. Metod, altlığın bakır iyonları içeren sıcak NaOH çözeltisi içerisine 5-40 defa daldırılmasıyla farklı kalınlıklarda bakır kaplanması şeklinde uygulanmaktadır. Bu teknik aynı zamanda ZnO ince film depolamak içinde kullanılmaktadır [10].

3. SOLAR FOTOVOLTAİK HÜCRELER

Güneş pilleri genel anlamda fotovoltaiik hücreler aracılığı ile enerji dönüşümü işlemlerinde kullanılan sistemler olarak tanımlanabilir. Güneş pili sistemleri yarı iletken malzemelerden oluşmaktadır. En yaygın kullanım alanı olarak modüller gösterilebilir.

Günümüzde bir çok türde güneş pili pazardaki yerini almışken bir çok türün de araştırma geliştirme çalışmaları halen devam etmektedir. Bu çalışmalardaki amaç en düşük maliyetli ve en yüksek enerji dönüşüm verimine sahip malzeme üretmek ve uygun yapıya ulaşmaktır [11].

Güneş pillerinin büyük bir çoğunluğu silisyum esaslıdır. Farklı türde malzemeler kullanmak da söz konusudur, ancak silisyum en iyi sonuç veren ve en ucuz malzeme olarak tercih edilmektedir [12].

Uygun malzemelerin fotovoltaiik özelliklerini kullanarak güneş ışığını doğrudan elektriğe çevirmek, uygulanabilecek en başarılı enerji dönüşüm prosesidir. Güneş enerjisi üzerine yapılan çalışmalar yüzyılı aşkın bir süredir devam etmektedir. Son otuz yıllık periyotta ise bu konu üzerinde olağan üstü gelişmeler sağlanmıştır. İlk uygulama alanı olarak uzay araçları düşünülmüşken, günümüzde kara uygulamaları için de çalışmalar ve uygulamalar devam etmektedir. Fosil yakıt kaynaklarının kısıtlı oluşu, çevre üzerindeki olumsuz etkileri gibi sebepler, fosil yakıtlar dışındaki enerji kaynaklarının ortaya çıkarılmasının gerekliliğini ortaya koymaktadır. Doğurduğu çevresel problemler sebebiyle de nükleer enerji de uzun vadede terk edilmesi gereken bir enerji kaynağı olarak görülmektedir. Bu çerçeveden bakıldığında dünya çapında enerji problemlerini çözmek için en akla yakın alternatif olarak görülmektedir.

Solar hücreler 1839 yılında, katıların elektrolitler içindeki davranışları üzerine araştırmalar yapan Becquerel tarafından icad edilmiştir. Becquerel çalışmalarında, uygun çözeltiliye daldırılan metal bir plakanın güneş ışığına maruz bırakıldığında düşük miktarda akım ve voltaj oluştuğu sonucunu ortaya çıkarmıştır. Önemli sayılabilecek sonuç veren ilk malzemeler (1876) günümüzde de halen yarı iletken

teknolojisinde yoğunlukla kullanılmakta olan selenyum ve daha sonra da küproz oksit olmuştur. Teknolojik açıdan gelişim 1954 yılında silisyum p-n jonksiyonların geliştirilmesi ile başlamıştır. Bu çalışmalar sonucu geliştirilen silisyum güneş pilleri sayesinde güneş ışığının yüksek bir verimlilikle elektriğe çevirilmesi sağlanmıştır. Silisyum güneş pillerinin geliştirilmesini bakır sülfür/kadmiyum sülfür heterojonksiyonların geliştirilmesi takip etmiştir. Bu araştırmalar ince film güneş pilleri üzerine yapılan çalışmaların temelini oluşturmaktadır. Bu çalışmaları takip eden uygulamalar uzay araştırmalarına değin küçük çaplı kalmıştır. Dayanıklı ve güvenilir enerji kaynakları olmaları, güneş pillerinin bu çalışmalarda tercih edilmelerini sağlamıştır. 1958 yılında ilk silisyum güneş pili, uzay aracında kullanılmıştır.

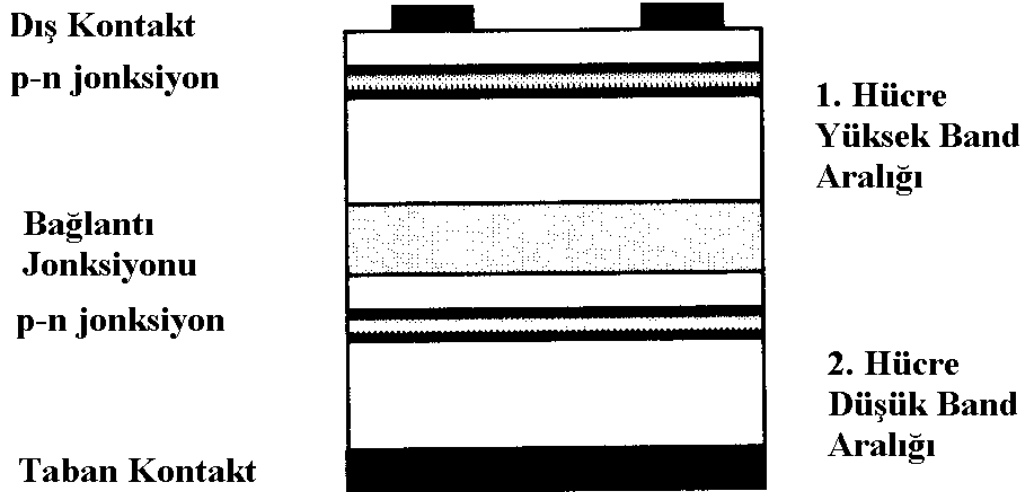
Güneş pillerinin kara uygulamalarında alternatif enerji kaynağı olarak ortaya çıkışı, 1970'lerde Orta Doğu'da yaşanan politik kriz ve bu krizin bir sonucu olarak ortaya çıkan yakıt ambargosu, aynı zamanda da fosil yakıt kaynaklarının yakın zamanda tükenebileceğinin belirlenmesini takiben gerçekleşmiştir. Güneş pilleri üzerine yapılan araştırmalardaki artış silisyum güneş pillerinin veriminin artıp üretim maliyetlerinin düşürülmesiyle kalmamış, aynı zamanda da yeni fotovoltaiik malzeme ve cihazların geliştirilmesini sağlamıştır.

1980'lerin başından itibaren yeni güneş pili malzemeleri ve yeni nesil cihazlar pilot ölçülerde kullanılmaya başlanmıştır. Beklenen verimliliğin sadece laboratuvar ölçülerinde sağlanabilmesi nedeniyle, güneş pili teknolojisi pazardaki istenilen rekabet ölçeklerine ulaşamamıştır. Fosil yakıtların ve nükleer enerjinin pahalı olmayışı da fotovoltaiik enerjinin önündeki diğer bir engeldir. Ancak günümüzde kullanılan enerji kaynaklarının yan etkileri ve üretim koşulları göze alındığında, fotovoltaiik enerji kaynaklarının yaygın kullanımı kaçınılmaz olacaktır. Fotovoltaiik enerji teknolojileri üzerine yapılan çalışmalar ve teknolojinin hızlı bir şekilde gelişmesi göz önüne alındığında, fotovoltaiik teknolojinin geleceğin enerji kaynağı olduğu yadsınamaz bir gerçektir [13].

3.1 Güneş Pili Türleri

3.1.1 Çok Katlı Yapılar

Hetero yapıdaki güneş pillerinin ortaya çıkışından itibaren, güneş ışığı spektrumundan, farklı bant açıklıklarına sahip yarı iletkenler kullanılarak daha efektif yararlanılabilmesi, araştırma çevrelerinde tartışma konusu olmuştur [13]. Heterojonksiyon güneş pillerinde en üst tabakadaki yapı en yüksek bant aralığına sahip malzemeden oluşmaktadır. Böylelikle yüksek enerjili fotonlar bu yapı tarafından absorblanmakta, bu yapıyı daha düşük enerjili fotonları efektif olarak absorbe edebilecek daha küçük bant aralığına sahip bir yapı takip etmektedir. Junctionlar seri halinde tasarlanmışsa, eşit akımlar oluşturmak zorundadırlar. Çok katlı güneş pili yapısı Şekil 3.1.'de verilmiştir [11].



Şekil 3.1 Çok katlı güneş pili yapısı

3.1.2 Toplayıcı Sistemli Güneş Pilleri

Güneş ışıklarını ayna ve lensler yardımıyla toplamanın ilk önemli sebebi, güneş pili maliyetlerini düşürmekte oynadığı önemli roldür. Bu sistemin hayata geçmesi içinde güneş ışınlarını toplamakta kullandığımız sistemin, aynı boyutlardaki güneş pilinden düşük maliyetli olması gerekmektedir. İkinci sebep ise, yüksek verime sahip sofistike tasarlanmış sistemlerde, kollektör kullanmadan istenilen verime ulaşmanın mümkün olmamasıdır. Son yıllarda yapılan çalışmalar, güneş ışığı toplayıcılarıyla birlikte

kullanılan sistemlerin, bu toplayıcılar olmadan kullanılan sistemlere göre çok daha verimli çalıştığını ortaya çıkarmıştır [11].

3.1.3 İnce Film Güneş Pilleri

İnce film güneş pilleri, cam, seramik, metal, plastik veya başka bir yarı iletken üzerine biriktirilmiş polikristalin ya da amorf haldeki aktif yarı iletkenlerden oluşmaktadır. Buharlaştırma, CVD, PVD gibi tekniklerle farklı özellik ve bileşimde ince film güneş pili biriktirmek söz konusudur. Bu tür hücrelerde istenen önemli nokta film kalınlığıdır. İnce film, güneş ışıklarını absorblayabilmek için, güneş ışığının yüksek dalga boylarından daha yüksek absorpsiyon katsayısına sahip olmalıdır. Böylelikle ışığın büyük bir çoğunluğu absorbe edilir. İkinci önemli nokta ise difüzyon mesafesinin film kalınlığından büyük olmasıdır. Böylelikle ışık kaynakları toplanmış olur. Bu sebeplerle ince film güneş pilleri, yüksek absorpsiyon kapasitesine ve direkt bant aralığına sahip yarı iletkenlerden oluşur.

İnce film tekniği sayesinde, diğer yollarla üretilmesi çok zor veya pahalı olan komplike yapıları oluşturmak mümkün hale gelmiştir. Amorf veya polikristalin yapıya sahip ince film güneş pillerinin dezavantajları, tek kristal yapılara göre, yüksek hata yoğunluğunun yol açtığı düşük verim ve kararlılıklarıdır [13].

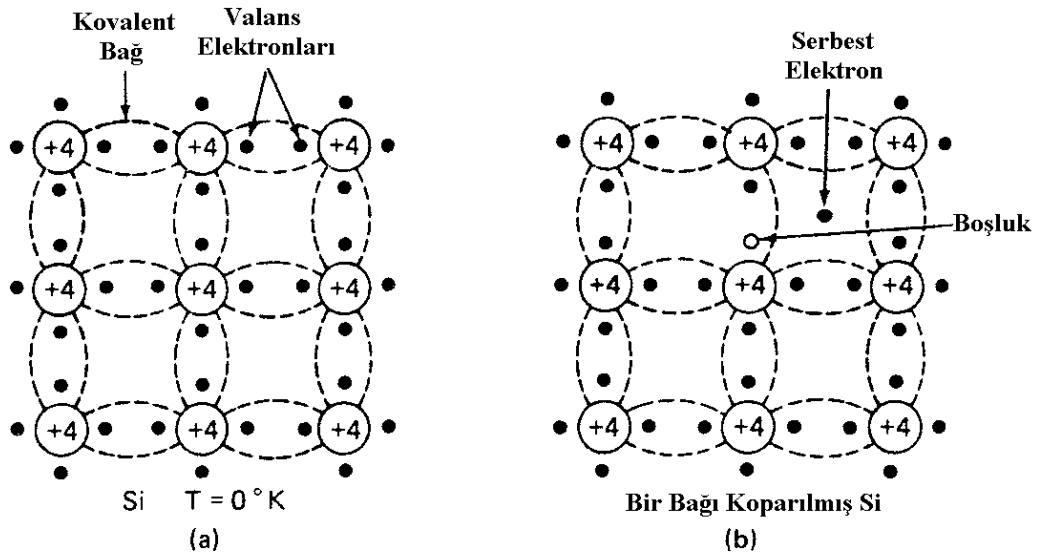
3.2 Fotovoltaik Hücrelerin Kimyası

Güneş pilleri içinde ticari olarak bulunabilen en yaygın tip kristalin silisyum *p-n* jonksiyonlardır. Silisyum güneş piline güneş ışığı düştüğünde, hücrede voltaj oluşmakta ve hücre ile bağlantılı harici bir devre üzerinden geçmektedir. Silisyum kristalinde latisteki her bir atom eşit uzaklıktaki dört adet komşu atom ile bağ yapmış haldedir. Silisyum atomunun en dıştaki elektron tabakasında dört adet valans elektronu bulunmaktadır. Bu dört elektronun herbiri dört komşu atomla paylaşım halindedir. Komşu atomlar arasında bu şekilde oluşan kovalent bağ sağlam bir yapıya sahiptir. 0 K'de bütün valans elektronlarının paylaşılıp serbest elektron kalmaması halinde silisyum yalıtkan hale gelmektedir. Bununla birlikte kovalent bağlar, termal uyarım veya benzeri yollarla parçalanabilmektedirler. Kovalent bağı parçalamak için gerekli enerji, bağ enerjisi veya enerji bantı olarak adlandırılmaktadır. Silisyum için bağ enerjisi 1.1 eV'tur.

Kovalent bağ içerisinde elektron boşluğu oluşmasıyla birlikte, komşu elektron kovalent bağdaki yerini terk edip elektron boşluğunu doldurur. Bu sırada komşu elektronun terk ettiği yerde elektron boşluğu oluşur. Bu boşluğun da başka bir elektron tarafından doldurulmasıyla yeni bir boşluk daha oluşur ve bu olay böylelikle sürer. Valans elektronlarının hareketiyle sistemde akım oluşmaktadır. Elektrik alan altında elektronlar ve elektron boşlukları ters yönde hareket etmektedir

Işığın sahip olduğu enerji de silisyum valans elektronlarının bağlarını koparmaya yetecek güçtedir. Her bir foton, plank sabiti ve ışığın frekansına bağlı olarak değişkenlik gösteren enerjiye sahiptir. $E = h \times \nu$ ile gösterilen bağıntıda E foton enerjisini, h Planck sabitini, ν ise ışığın frekansını göstermektedir. UV solar fotonların 0.5 eV ile 4 eV arasında enerjiye sahip oldukları bilinmektedir.

Fotonun sahip olduğu enerjinin bağ enerjisinden büyük veya bağ enerjisine eşit olması durumunda foton silisyum kristali tarafından absorplanmakta ve kovalent bağı parçalayarak bir elektronu valans bandından iletkenlik bandına sıçratıp aynı zamanda da bir boşluk oluşturmaktadır. Negatif yüklü bir taşıyıcı haline gelen elektron, arkasında hareketli bir boşluk bırakmakta, böylelikle foton hareketli serbest bir elektron-boşluk çifti oluşturmaktadır. Şekil 3.2.'de yalıtkan ve elektro-boşluk çiftine sahip silisyum yapısı verilmiştir [14].



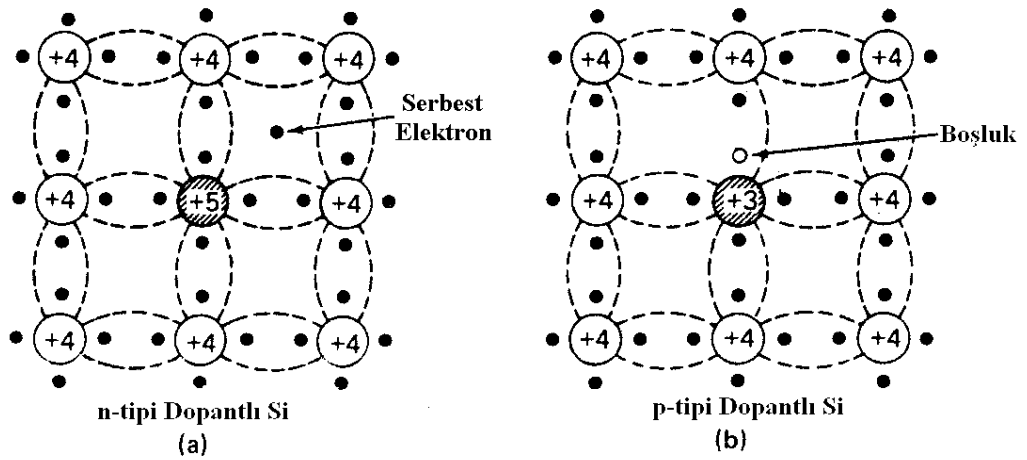
Şekil 3.2 (a) Yalıtkan silisyum yapısı, (b) Bir bağı koparılmış silisyum yapısı

Elektron ve boşluk çiftinin, kristal dışındaki bir devreye aktarılması halinde devrede akım oluşmakta, aksi durumda ise kristal içinde düşük oranlarda termal enerji

meydana gelmekte ve akım sağlanamamaktadır. Güneş pilleri, fotonlar yoluyla üretilmiş elektron ve boşlukları ayırmaya yarayan dahili bölgeler olarak işleyen bariyer veya jonksiyonlarla donatılmışlardır. p - n jonksiyon güneş pilleri jonksiyonlarla birbirinden ayrılmış boşlukça zengin olup p -tipi olarak adlandırılan ve elektronca zengin olup n -tipi olarak adlandırılan, farklı elektrik yüküne sahip iki alan içermektedir. Adı geçen bölgeler silisyum kristalinin doğal yapısında bulunmamakta ancak dopantlar aracılığı ile elde edilmektedir.

Silisyum kristaline, valans bandında dörtten fazla elektron içeren fosfor veya arsenik gibi dopantların ilavesi serbest elektronların artışına katkıda bulunmakta ve donör dopantlar olarak adlandırılmaktadır. Donör atomun latise dahil olması durumunda, dört elektron kovalent bağ yaparken, beşinci elektron zayıf bir şekilde bağlanmakta ve bu bağ 0.03 eV gibi enerji seviyelerinde parçalanabilmektedir. Koparılmış elektron, taşıyıcı görevi görerek akım oluşturmaktadır. Donör dopantlar vasıtasıyla taşıyıcı elektronlarca zenginleştirilmiş silisyum, n -tipi veya negatif silisyum olarak adlandırılmaktadır.

Bor veya galyum gibi üç valans elektronuna sahip dopant ilavesi durumunda ise, sadece üç valans elektronu kovalent bağ yapabilmekte, bununla birlikte bir boşluk oluşmaktadır. Oluşan boşluklar pozitif yüklü taşıyıcılar olarak işlev görmektedir, bu tip dopantlara da alıcı veya toplayıcı dopantlar adı verilmektedir. Bu türde dopantların kullanıldığı silisyuma ise p -tipi veya pozitif silisyum adı verilmektedir. **Şekil 3.3.**'de n ve p tipi dopanta sahip silisyum yapıları verilmiştir [14].

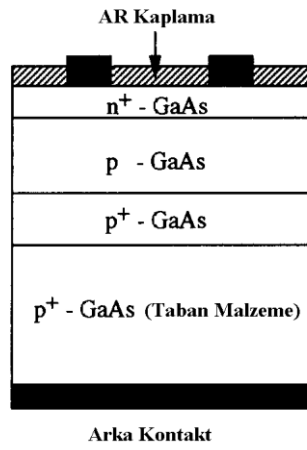


Şekil 3.3 (a) n -tipi dopanta sahip silisyum, (b) p -tipi dopanta sahip silisyum

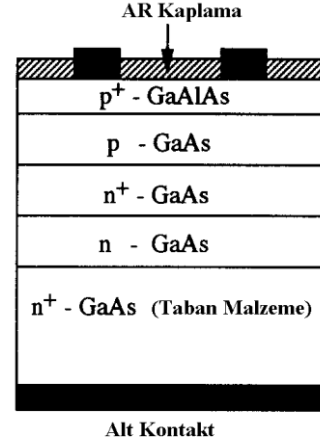
Dopant içeren silisyum kristallerinde iletkenlik ilave edilen taşıyıcıların özelliklerine göre belirlenmektedir. *n*-tipi silisyumlarda elektronlar majör, boşluklar ise minör taşıyıcılardır. Yüksek miktardaki elektron oranının yol açtığı yeni kombinasyonlar sebebiyle *n*-tipi silisyumlarda, dopantsız silisyumlara göre daha fazla elektron boşluğu bulunmaktadır. *p*-tipi silisyumlarda ise boşluklar majör, elektronlar minör taşıyıcıları oluşturmaktadır. Artan boşlukla birlikte yeniden kombinasyona uğrayan elektronlar nedeniyle, *p*-tipi silisyumlarda, dopant içermeyen silisyumlardan daha az sayıda elektron bulunmaktadır [14].

3.3 Jonksiyonlar

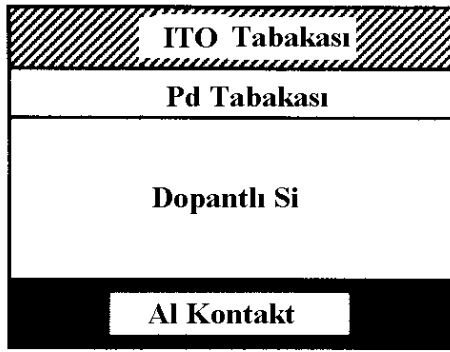
Fotovoltaik hücrelerde dört farklı jonksiyon tipi bulunmaktadır. Homojonksiyon olarak adlandırılma türde *n* ve *p*-tipi karakter gösteren yapı aynı malzemeden oluşmaktadır. Homojonksiyon *p-n* silisyum güneş pili bu türe örnek olarak verilebilmektedir. İkinci tür olarak adlandırılabilen heterojonksiyon yapılarda ise *p-n* jonksiyon yapısı farklı malzemelerin bir araya gelmesiyle oluşmaktadır. Silisyum taban malzeme üzerine metal sülfür veya oksit ince filmler bu tür yapıları meydana getirmektedir. Schottky jonksiyonlarında ise hücre metal ve yarı iletken malzemenin biraraya gelmesi ile oluşmaktadır. Metal ve yarıiletken arasında genellikle 0.003 nm'den ince oksit tabakasından oluşan sistem ise metal-yalıtkan-yarıiletken jonksiyonu olarak adlandırılmaktadır. **Şekil 3.4.**'de farklı türlerdeki jonksiyonlar verilmiştir [14].



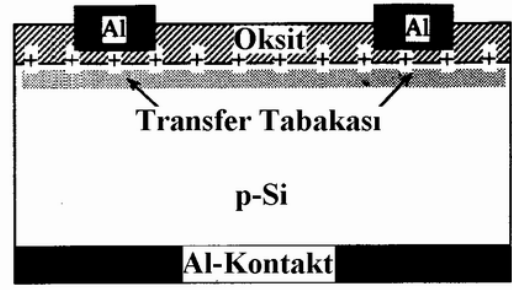
(a)



(b)



(c)



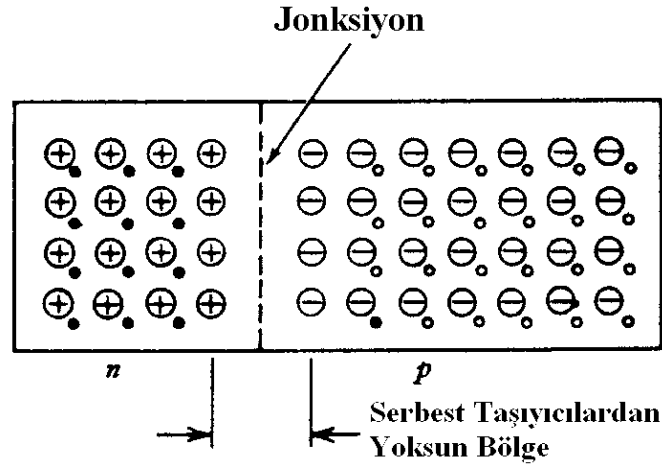
(d)

Şekil 3.4 (a) Homojen, (b) heterojen, (c) schottky, (d) metal-yalıtkan-yarıiletken jonksiyon yapıları

3.3.1 Jonksiyonları Çalışma Prensipleri

n -tipi ve p -tipi iki silisyum parça kontaklandığında n -tarafı sadece elektron taşıyıcı p -tarafı ise boşluk taşıyıcı özellik göstermektedir. Bu yük dengesi jonksiyon boyunca elektrostatik yük yoğunluğunda büyük farklar meydana getirmektedir. İki malzemenin kontaklanmasıyla birlikte jonksiyon üzerinden elektronların ve boşlukların zıt yönlerde difüzyonu meydana gelmektedir. n - p jonksiyon hücrede elektron-boşluk dağılımı **Şekil 3.5.**'de gösterilmiştir. Bağlantı bölgesinin dışındaki alanlarda kristal latise elektron fazlası sağlayan donör ve boşluk fazlası sağlayan toplayıcı iyonlar, serbest taşıyıcıların etkisiyle nötralize olmaktadır. Bahsedilen boşluk-elektron hareketi sebebiyle bağlantı bölgesinin hemen yanında serbest

taşıyıcılardan yoksun bir alan oluşmaktadır. Bu bölgenin genişliği dopant miktarına bağlı olarak değişmekle birlikte genellikle 10^{-4} cm'den daha küçüktür. Serbest taşıyıcılardan yoksun bu bölgede nötralize edilmemiş donör ve toplayıcı atomlardan kaynaklanan elektrik alan oluşturmaktadır. Bu elektrik alan jonksiyon boyunca elektrostatik potansiyel veya engel potansiyeli (V_b) oluşturmaktadır. V_b , major taşıyıcıların jonksiyonda bulunmaları gereken yeri belirleyen elektrostatik potansiyel ölçüsüdür [14].



Şekil 3.5 p - n jonksiyon yapısı; (-)toplayıcı iyon, (+)donör iyon, ○boşluk, ● elektron

Normal operasyon sıcaklıklarında n -tarafındaki hemen hemen bütün donör atomların elektronları zayıf bağların kopmasıyla birlikte valans bandından iletkenlik bandına geçerek serbest taşıyıcı haline gelir. p -tarafındaki boşluklar da taşıyıcı haldedir. genellikle dopant miktarına bağlı olan majör taşıyıcı sayısı ışık ve termal uyarıma karşı çok fazla hassas değildir. Bununla birlikte n -tarafındaki boşluklar ve p -tarafındaki elektronlardan oluşan minör taşıyıcılar termal ve de ışık uyarımlarına karşı aşırı hassas olup bu hassasiyet güneş pili uygulamalarına önemli şekilde etkimektedir.

Karanlıkta, n ve p tarafındaki bütün minör taşıyıcılar termal uyarım yoluyla oluşmaktadır. p -tarafındaki minör taşıyıcılar olan serbest elektronlar p -tarafından serbest taşıyıcıdan yoksun bölgeye difüze olup buradan da V_b vasıtasıyla n -tarafına, aynı şekilde n -tarafındaki minör taşıyıcılar olan boşluklar da p -tarafına geçmektedir.

Kısa devre p - n jonksiyon güneş piline güneş ışığı geldiğinde V_b 'ye bağlı majör elektrik akışı gerçekleşmekte, bununla birlikte fotonların etkisiyle ortaya çıkan minör taşıyıcılar n ve p bölgeleri tarafından absorbe edilmektedir. Bu sırada da oluşan

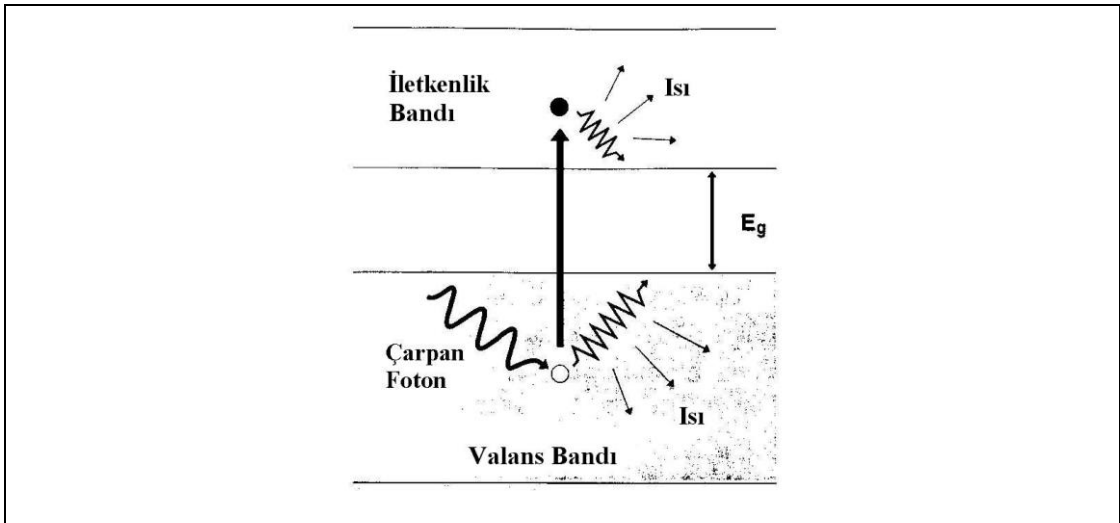
minör taşıyıcılara bağlı akım oluşmaktadır. Açık devre sistemde ise ağ akımı yerine major ve minör taşıyıcılar arasında bir akım oluşur. Her iki durumda da oluşan akım güneş pilinden elektrik eldesinde kullanılamaz. Oluşan bu akımlar sadece içsel ısınmalara yol açmaktadır. Güneş ışığı altında elektrik üretimi için rezistif bir bağlantının yapılması, dolayısıyla da major ve minör taşıyıcıların oluşturduğu akımın bu bağlantı üzerinden geçmesi gerekmektedir [14].

3.4 Yarı İletkenlerde Işık Absorpsiyonu

Fotovoltaik enerji ışığın quantum yapısı esasına dayanmaktadır. Bu noktada ışığın enerji yüklü parçacıklar olan fotonlardan oluştuğunu kabul etmekteyiz. Fotonun enerjisini aşağıdaki şekilde tarif edebiliriz;

$$E_{ph}(\lambda) = hc/\lambda \quad (3.1)$$

h planck sabitini, c ışık hızını, λ ise ışığın dalga boyunu göstermektedir. Havanın açık olduğu bir günde yeryüzüne saniyede yaklaşık santimetre kareye $4,4 \times 10^{17}$ foton çarpmaktadır. Bu fotonlardan yalnızca bant aralığına uygun enerjiye sahip olanları güneş pilleri tarafından elektriğe çevirilebilmektedir. Bu tür etki yaratabilecek bir foton, yarı iletken malzeme tarafından absorbe edilir ve valans bandından bir elektronu iletkenlik bandına sıçratır. Valans bandında oluşan elektron boşluğu ile birlikte absorpsiyon prosesi elektron boşluğu çifti oluşturur. Her yarı iletken, güneş spektrumunun belli bir bölümünü elektriğe çevirebilecek özelliktedir. Şekil 3.6.'da ışık tarafından oluşturulan elektron boşluğu çiftleri gösterilmiştir [11].



Şekil 3.6 Işık tarafından oluşturulan elektron boşluğu çiftleri

4. BAKIR OKSİT KAPLAMA TEKNİKLERİ:

4.1 Elektro-Biriktirme

Hücre içinde elektroliz yoluyla katot üzerinde ince film biriktirme yöntemi, en eski ince film biriktirme yöntemlerinden biridir. Yöntem, çözelti içerisindeki iyonların elektrik alan sayesinde katot üzerinde toplanması ve nötr hale gelip yüzey ile bağ yapması prensibine dayanmaktadır [14].

Elektroliz yöntemiyle bakır oksit ince film biriktirme üzerine yapılan çalışmalarda bakırlı bileşikler içeren çözeltilerden potansiyostatik olarak bakır ince filmler biriktirilmiştir. X. Mathew ve ekibinin yaptığı çalışmada 0,4 M küprik sülfat, 2,7 M laktik asit ve 4 M sodyum hidroksit içeren çözeltiden 9 pH, 60°C’de bilgisayar destekli potansiyostat/galvanostat kullanılarak Cu₂O ince filmler elde edilmiştir. Çalışmalar sırasında taban malzeme olarak çok ince molibden ve bakır folyolar kullanılmıştır. Taban malzemelerin yüzey temizliği deterjan esaslı temizleme çözeltisi içerisinde ultrasonik yöntemle bunu takiben de sülfirik asitli çözeltide gerçekleştirilmiştir. Sürekli karıştırmalı bir sistemde 3-4 saatlik biriktirme işlemi sonucunda 3-7 µm kalınlığında (200) düzlemine sahip Cu₂O ince filmler üretilmiştir. Oluşan Cu₂O yapısı taban malzemesi, çözeltinin pH değerleri ve de kompozisyonuna göre değişim göstermektedir [15].

4.2 Sol-Jel Tekniği

Sol-jel tekniğine ilişkin ilk çalışma 1846 yılında silisik asitin hidroliz ve polikodenzasyonundan silikat camları sentezi üzerine yapılmıştır. Bu yöntem kullanılarak yapılan ilk oksit çalışmalar 1939 yılında SiO₂ tabakaları oluşturularak gerçekleştirilmiş, İkinci Dünya Savaşı’nı takiben endüstriyel anlamdaki önemli boyuttaki üretim otomobil dikiz aynalarının üretimiyle hayata geçmiş ve günümüzde de halen devam etmektedir [16]. 1968-1988 döneminde sol-jel konusundaki çalışmalar daha çok prosesin ardındaki kimyasal olayları aydınlatmaya yönelmiştir.

Sol-jel yöntemi, nm boyutlarında molekül ve partikülleri içeren çözelti, yani sol üzerinden iki fazlı jel yapısına geçmeyi sağlayan yöntem olarak tanımlanmaktadır. [17]. Sol-jel yönteminde reaksiyon su veya organik çözücü ortamında gerçekleşmektedir. Sol, bir fazın majör bir sıvı faz içinde süspansiyon halinde bulunan küçük parçacıkları olarak tanımlanabilir. Eğer sol, jel halinde değilse, sol'u oluşturan parçacıklar çok küçük olduğundan yer çekimi kuvvetlerinden etkilenmez ve genellikle çözelti şeklinde kararlı halde bulunurlar. Sol agregası içindeki parçacıklar ağırlaştıklarında, herhangi bir kalıba ihtiyaç duymadan şekillerini koruyabilir hale gelmektedir. Bu da sol'ul jel formuna girdiği anlamına gelmektedir [18].

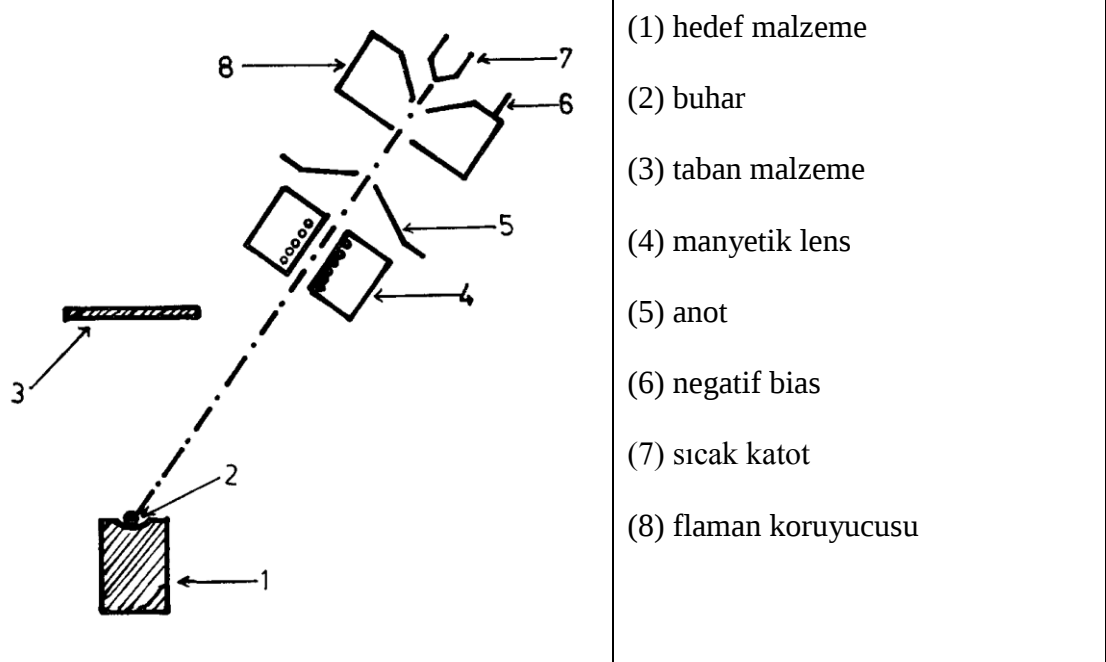
Sol-jel yöntemi ile klasik yöntemlerle eldesinin imkansız veya çok zor olduğu ürünlerin üretimi mümkün hale gelmektedir. Reaksiyonların küçük hücrelerde gerçekleşmesi mümkündür. Düşük viskoziteye sahip sıvılar kullanılarak kısa sürelerde moleküler düzeyde homojen sıvılar hazırlanabilmekte, mineral yerine sentetik kimyasallar kullanarak yüksek safiyette ürün eldesi kolaylaşmaktadır. Mineraller yerine sentetik kimyasalların kullanımı jellerin ısıtılmasında kimyasal reaksiyonları daha hızlı yürütmesi ve bu işlemlerin düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesini sağlamaktadır. Düşük sıcaklık uygulamaları sayesinde de yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen faz dönüşümleri engellenebilmekte, bu da klasik yöntemlerle üretilmeyen cam ve seramiklerin üretimine olanak sağlamaktadır. Bahsedilen avantajlarının yanı sıra, jelin kurutma işlemi sırasında büzülme, çökme, çok gözenekli olması, istenmeyen hidroksillerin bünyeden uzaklaştırılması, malzemelerin pahalılığı ve uzun proses sürelerine ihtiyaç duyulması da sol-jel tekniğinin dezavantajları olarak sıralanabilir [17].

J. F. Pérez-Robles ve ekibinin gerçekleştirdiği çalışmada, sol-jel yöntemiyle ürettikleri numunelerde tetraetil ortosilikat (TEOS), su, etanol ve bakır nitratlarından oluşan bir karışım kullanmıştır. Benzer üretim koşullarına başka çalışmalarda da rastlanmaktadır. Yapılan çalışmada karışım 4:1 etanol-TEOS, 11.67:1 su-TEOS molar oranına göre hazırlanmıştır. Nihai ürünün tamamen metal oksitlerden oluşacağı kabul edilerek ağırlıkça 1.0, 5.0, 10.0, 20.0, 30.0, 60.0 nominal metal oksit konsantrasyonu oluşturacak şekilde $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ nitrat, karışıma ilave edilmiştir. Hidroliz yoğunlaşma reaksiyonunda kataliz olarak düşük miktarda nitrik asit kullanılmıştır. Bakır nitrat, suda çözündürüldükten sonra TEOS ve etanol ilave

edilmiş, manyetik karıştırıcıda 15 dakikalık bir karıştırma işlemi sonucunda homojen bir karışım elde edilmiştir. Bu işlemi takiben karışım paslanmaz çelik bir kaba alınmış ve 35°C sabit sıcaklıktaki banyoya yerleştirilmiştir. Kaplama işleminde taban malzeme olarak cam kullanılmıştır. Cam taban malzemeler 5 cP viskoziteye sahip çözeltiye daldırılarak kaplanmıştır. Daldırma ve çıkarma işlemi, taban malzemelerinin çözelti içerisinde 20 saniye kalmasını sağlayacak şekilde 0.17 cm/s sabit hızda gerçekleşmiştir. Bu işlem sonucunda yaklaşık 500 nm kalınlığında kaplamalar elde edilmiş ve oda sıcaklığında kurutulmuştur. Kurutma işlemini takip eden ısıtma işlemleri 350-500°C aralığında hava atmosferinde gerçekleştirilmiştir [19].

4.3 Elektron Demeti Destekli Buhar Biriktirme (Electron Beam Evaporation)

Bu biriktirme tekniğinde küçük bir alanda plazma oluşturmak için elektron demeti kullanılmaktadır. MO (metal oksit) veya inorganik reaktan gazlar taban malzeme üzerine gelecek şekilde beslenmekte ve biriktirme işlemi doğrudan ısıtılmış (150-500°C) taban malzeme yüzeyinde gerçekleşmektedir. Elektron demeti destekli buhar biriktirme sistemi ekipmanı Şekil 4.1.'de verilmiştir [20].



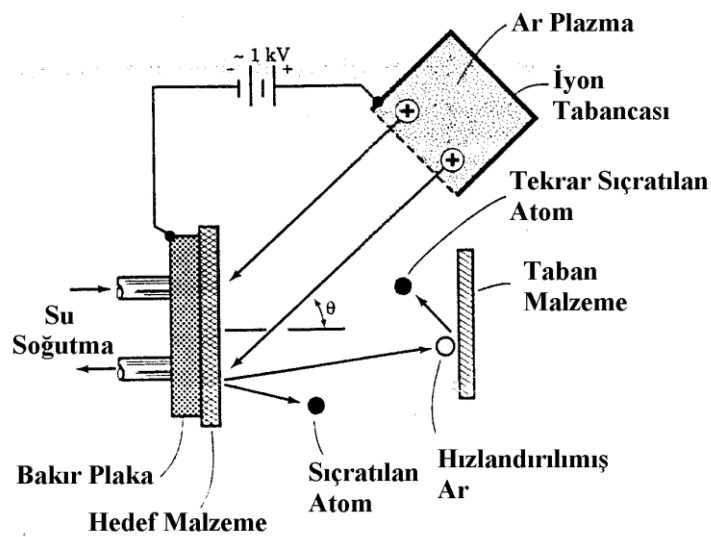
Şekil 4.1 Elektron demeti destekli buhar biriktirme sistemi ekipmanı

Bu tekniğin diğer bir uygulama alanı olan Elektron Demeti Destekli MOCVD yönteminde ise elektron demeti, yüzeyi MO buharı ile çevrelenmiş taban malzeme üzerine gönderilmekte, dolayısıyla bu bölgede MO buharının parçalanması ve taban

malzeme üzerinde film oluşumu gerçekleşmektedir. Bu tekniğin temel avantajı çok küçük alanlarda maskeleme gerekmeksizin mikro elektrik devreleri oluşturulmasına olanak sağlamasıdır [20].

4.4 İyon Demeti Destekli Sıçratma (Ion Beam Sputtering)

İyon demeti destekli sıçratma yöntemi, hedef malzeme yüzeyinden iyon demeti sayesinde sıçratma ve sıçratılan iyonların taban malzeme üzerinde biriktirilmesi esasına dayanmaktadır. Sistem, 10^{-3} Torr altındaki basınçlarda iyonların yetersiz kalması sebebiyle inefektif hale gelmektedir. Bu nedenle iyon demeti destekli sıçratma işlemlerinde Duoplasmatron adı verilen sistemler kullanılmaktadır. Bu sistemde iyonların oluşturulması işlemi bir yüksek basınç haznesinde gerçekleşmekte, daha sonra iyonlar uygun elektron ve iyon optiklerine göre çalışan açıklıklar kullanılarak vakum haznesindeki hedef malzemeye yönlendirilmektedir [21]. Sistemin en büyük dezavantajlarından biri, iyonların oluşturulduğu ortamdaki yüksek basınç sebebiyle biriktirilen filmlerdeki gaz moleküllerinden oluşan inkülyasyonlardır. Hedef malzemenin istenilen bölgesinden sıçratma olağanağı sağlayarak taban malzeme için izolasyon sağlanabilmektedir. İyon demetinin odaklanabilmesi sayesinde hedef malzemeden istenen açıda sıçratma ve taban malzeme üzerinde belirli açılarda biriktirme mümkün olmaktadır. Sisteme ait genel görüntü Şekil 4.2.'de verilmiştir [22].



Şekil 4.2 İyon demeti destekli buhar biriktirme sistemi ekipmanı

Sistemin diğ er avantajları şu şekilde sıralanabilir;

- İyon demetleri üzerindeki enerji farklılıkları sıçratma veriminin iyon enerjisinin bir fonksiyonu olarak belirlenmesine imkan tanımaktadır.
- Proses iyon demetinin odaklanması ve taramasına olanak sağlamaktadır.
- İyon demet enerjisi ve akımın birbirinden bağımsız kontrolu mümkündür
- İyon demeti karakteristiğini değiştirmeden hedef malzeme ve taban malzemeyi değiştirmek mümkün olmaktadır [22].

İyon demeti destekli sıçratma tekniği kullanılarak K. H. Yoon ve ekibi tarafından gerçekleştirilen çalışmada *n*-tipi Si taban malzeme üzerine *p*-tipi bakır oksit yapılar biriktirilmiş, elde edilen filmlerin kompozisyon, kimyasal bileşim ve geçirgenliğinin fotoelektrokimyasal özellikleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Yaklaşık 10 Ω cm rezistansa sahip *n*-tipi Si (100) tek kristal HCl/HNO₃/HF (3:1:2)  z ltisinde 5 dakika, %48'lik HF  z ltisinde 5 dakika dağlama işlemine tabi tutulduktan sonra sırasıyla trikloretilen, aseton, izopropil alkol ve saf su ile yıkanmıştır. Daha sonra yüksek safiyete sahip bakır hedef malzeme ve oksijen tabancası kullanılarak saf oksijen atmosferinde iyon destekli sıçratma işlemiyle 0.1  /s hızda biriktirme işlemi gerçekleştirilmiştir. Optimum şartları yakalamak amacıyla kaplama sıcaklıkları 25-400 C arasında seçilmiştir. *n*-Si ile bakır iletken arasında omik kontak sağlamak amacıyla In-Ga alaşımı kullanılmıştır. Elde edilen fotoelektrot, elektrolitle temas eden kısım dışında epoksi reçine ile kaplanmıştır. Fotoelektrokimyasal  zelliklerin tayininde kullanılan hücre Pt karşıt elektrot, kalomel referans elektrot, 150-W tungsten halojen lamba ve 0.1-N NaOH elektrolit  z ltisinden oluşmaktadır [4].

4.5 Termal Oksidasyon

Termal aktivasyon mekanizmasıyla işleyen sistemde reaktörün tamamının ısındığı (sıcak duvarlı reaktör) ve sadece numunenin ısıtıldığı reaktör (soğuk duvarlı reaktör) olmak üzere iki farklı reaktör tipi mevcuttur. Biriktirme verimi genel olarak gaz akış şartlarına bağlı olarak değişmektedir. Taban malzemenin yüzey geometrisi de kaplamaya etkiyen parametreler arasındadır. Biriktirme miktarları gazın akışı ve gaz içerisinde taşınan moleküllere bağlı olarak belirlenmektedir. Biriktirme oranının basınç, sıcaklık, gaz kompozisyonu ve akışına bağlı olarak farklı kinetik modellerini oluşturmak mümkündür. Yüzeydeki kimyasal reaksiyonun aktivasyonu laser aracılığı

ile lokal olarak da sağlanabilmektedir. Laser destekli kaplama işlemi sayesinde yüzeyde paternler oluşturmak ve aynı yüzey üzerinde farklı karakterde kaplamalar yapmak mümkün olmaktadır [23].

Termal oksidasyon yoluyla Cu_2O üretimi ve karakterizasyonuna ilişkin A.O. Musa ve ekibi tarafından yapılan çalışmada %30'luk nitrik asit çözeltisiyle 20 saniye temizlenmiş %99.99 safiyette 0.1 mm kalınlığında $4\text{cm} \times 2\text{cm}$ boyutlarında bakır folyolar kullanılmıştır. Asitle temizleme sonrası folyolar destile su ile yıkanmış, ince ve yumuşak kağıt ile kurulanmıştır. Oksidasyon işlemi atmosferik basınç altında yüksek sıcaklık tüp fırınında gerçekleştirilmiştir. Numune tutucu olarak seramik krozelere kullanılmıştır. Oksidasyon zamanı ve sıcaklığı, numunelerin total oksidasyon ve kısmi oksidasyona uğramalarını sağlayacak şekilde değişken olarak seçilmiştir. Bazı numuneler HCl buharı altında oksidasyona uğratılmıştır. Oksidasyon işleminin hemen sonrası numuneler destile suda ıslah ısıl işlemine tabi tutulmuştur. Bunu takiben fırın sıcaklığı $500\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye düşürülerek 90 dakika temperleme işlemi uygulanmış, numuneler bu işlem sonrasında da destile suda soğutulmuştur. Yapıdaki CuO 'i uzaklaştırmak için FeCl, HCl ve 8 M HNO_3 içeren NaCl çözeltisi ile dağlama yapılmıştır [24].

4.6 Sıçratma (Sputtering) Yöntemi

Bir yüzeyin yüksek enerjili iyonlar tarafından bombardıman edilmesi durumunda o yüzeyden atomların sıçratılabildiği uzun zamandır bilinmekte ve katot sıçratma olarak tanımlanmaktadır. Sıçratılan atomların bir taban malzemesi üzerinde film oluşturmaları söz konusu olmaktadır.

Malzeme yüzeyi bombardıman edildiğinde yüzeyden nötr ve de yüklü parçacıklarla birlikte elektronlar sıçratılmaktadır. Sıçratılmış nötr atomlar, anot görevi gören taban malzeme üzerinde film şeklinde yoğunlaşmaktadır. Sıçratma verimi, yüzeye çarpan iyon başına sıçratılan atom sayısı ile belirlenmektedir [22].

Sıçratma tekniği ilk olarak 1852 yılında W.R. Grove tarafından gazların elektriksel iletkenliği üzerine yaptığı çalışmada cam üzerine metalik yapıların birikmesi üzerine gerçekleştirilmiştir[25].

Sıçratma tekniğine ilişkin ilk endüstriyel üretim 1877'de Wright tarafından aynaların kaplanmasıyla birlikte gerçekleştirilmiştir.

Von Hippel'in katodik sıçratma mekanizmasıyla ilgili çalışmasında, hedef malzeme üzerinde iyonlarla yapılan bombardıman sonucu oluşan bölgesel yüksek ısı sayesinde mikroskopik derece küçük bölgesel buharlaşma gerçekleştirmiştir. Von Hippel, bu çalışmalardan yola çıkarak sıçratılan malzemenin kütlesi ile yüzeye gelen iyon enerjisi arasında $m = k(V_i - V_0)$ şeklinde bir bağlantı olduğunu formüle etmiştir. V_0 ve k malzeme sabitleri olarak tanımlanmıştır.

Sıçratma tekniğinin ince film biriktirme yöntemi olarak kullanılmasının getirdiği avantajlar;

- Film kalınlığındaki yüksek üniformluk oranı
- Taban malzeme üzerine iyi yapışma
- Film kalitesinin tekrarlanabilir oluşu
- Kullanılan hedef malzemeye bağlı olarak farklı yapılarda film üretilebilmesi
- Film kalınlığı kontrolünün kolay oluşu olarak sıralanabilmektedir [22].

4.6.1 Sıçratma Mekanizması

Atomların buharlaştırma yoluyla malzeme yüzeylerinden ayrılması sıçratma olarak tanımlanmaktadır. Uygun enerjiye sahip bir atomik bir parçacık da malzeme yüzeyine çarparak yüzeyden atom sıçratabilmektedir. Bir iyonun yüzeyle etkileşmesi, yüzeydeki bir atoma çarpması şeklinde gerçekleşmektedir. Sıçratma olayının gerçekleştiği çarpışma durumlarında, yüzeye çarpan iyon ve yüzey atomu arasındaki enerji değişimi, latislerin bağ enerjileri ile kıyaslandığında çok daha yüksek bir enerjidir. Sonuç olarak, komşu atomlar birincil çarpışma olayına dahil olmamakta, dolayısıyla da birincil çarpışma ikili bir sistemde gerçekleşmektedir. En yaygın olarak yüzeyi bombardıman eden iyonların yüzey normaline paralel olduğu sistem kullanılmaktadır. Bu sistemde, yüzeye çarpan iyonların kütlelerinin yüzey atomlarının kütlesinden düşük olması durumunda, iyonun yüzey atomuna çarpıp geri sıçraması veya iyonla birlikte iyonun çarptığı atomun yüzeyin alt tabakalarına doğru sıkışması şeklinde bir sonuç ortaya çıkabilmektedir [25] .

Sıçratma verimi, yüzeye çarpan iyon başına sıçratılan hedef atomu olarak belirlenmektedir. Yüzeye çarpan bir iyonun neden birden fazla hedef atomu sıçrattığı bir takım teorilerle açıklanmaya çalışılmıştır. [26]. Sıçratma mekanizması ile ilgili olarak ortaya atılan pek çok hipotezden üç tanesi dikkat çekmektedir. Bu üç

mekanizma da sıçratma işlemine müdahale etmekte ve şartlara bağlı olarak, bir ya da ikisi birlikte ağır basmaktadır. Bu üç mekanizma incelendiğinde;

- Moment Transferi: Bu yorum 1908’de Stark tarafından ileri sürülmüştür. Bu hipoteze göre katodik sıçratma yüzeye gelen iyon ile kristal yapısındaki bir atomun yer değiştirmesi ile ortaya çıkmaktadır.
- Sıcaklığın Lokal Olarak Artması: Van Hippel tarafında 1908’de ortaya atılan bu hipoteze göre ise, gelen iyon enerjisini, atomik boyutlarda çapı olan yarım küre şeklindeki çok küçük bir alana bırakmakta ve böylece yüzeyin çok küçük bir kısmının olokal olarak gaz fazına geçmesi sağlanmaktadır. Bu düşünceden yola çıkarak Van Hippel, sıçratılan malzemenin kütlesi ile yüzeye gelen iyon enerjisi arasında $m = k(V_i - V_0)$ şeklinde formüle edilen bir doğru orantı olduğu kabul edilmektedir. Burada k ve V_0 malzeme sabitleridir.
- Moment Teorisi: 1950 yılında Wehner yaptığı bir seri deney sonucunda, gözlemlenen olayları yalnızca moment teorisinin açıklayacağını göstermiştir. Moment teorisinin temelleri aşağıdaki şekilde açıklanabilir;
 - Sıçratma oranı iyonların kütlesine olduğu kadar enerjilerine de bağlıdır. Bombardıman yapılan iyonların yüzeye gelme açısı ile de çok hassas ölçülerde değişebilmektedir.
 - Sıçratmanın başladığı minimum bir başlangıç enerjisi söz konusudur.. Bu enerjinin altında sıçratma olayı gerçekleşmemektedir.
 - Sıçratma işlemi ile serbest kalan atomlar termel buharlaştırma ile serbest kalan atomlara göre daha fazla enerjiye sahiptirler.
 - Tek kristalli malzemeler kullanılarak gerçekleştirilen sıçratma işlemlerinde atomlar, atomk yoğunluğun en fazla olduğu yönlerden çıkmaktadır.
 - Sıçratma oranı yüksek enerjilerde azalmaktadır, bunun sebebi gelen iyonların hedef malzemede çok derinlere penetre olabilmesidir.
 - İyon çarpışması neticesinde ikincil yayınma oranı azdır.
 - Elektronik etkiden kaynaklanan sıçratma yoktur (çok yüksek enerjiler haricinde).

Kinetik enerji transferi olayını daha detaylı incelemek gerekirse,

M_i kütlesine sahip bir parçacık (gelen iyon kütlesi) V_i hızıyla, durgun halde M_t kütlesine sahip hedef metalin bir partikülüne doğrudan çarpmaktadır. İlk önce M_i 'den M_t 'ye doğru olacak olan enerji transferi, M_t 'yi hedef metalin içine doğru itecektir. Dolayısıyla hedef metalden partikül fırlatılabilmesi için malzeme içerisinde seri bir çarpışma olması gerekmektedir.

Çarpışma olayında, gelen partikülün kinetik enerjisinin bir kısmı hedef partiküle transfer olmaktadır. Bu enerji,

$$\varepsilon = \frac{4M_i M_t}{(M_i + M_t)^2} \quad (4.1)$$

Şeklinde yazılabilir. Buradan gelen iyon tarafından fırlatılan atom sayısı ile belirlenen sıçratma randımanını ortaya koyacak bir bağıntı çıkarılabilir. Bu bağıntı hedefe dik olarak çarpan iyonlar için geçerlidir. Bağıntı,

$$S = (C_{ste}) \varepsilon \frac{E}{U} \alpha (M_t / M_i) \quad (4.2)$$

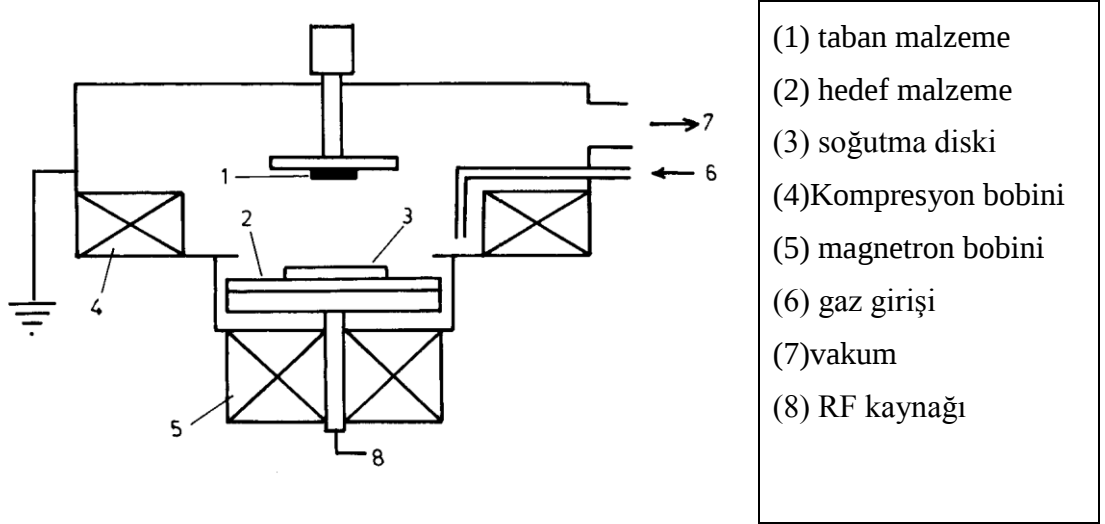
Şeklinde yazılır. Bağıntıda ε , enerji transferi, $\alpha (M_t/M_i)$, (M_t/M_i) değerinin lineer bir fonksiyonu, E , gelen yionun kinetik enerjisi ve U , hedef malzemenin süblimasyon sıcaklığıdır.

Pratikte kullanılan malzemeler için, hedefe gelen iyonların argon gazından elde edildiği göz önüne alındığında, $\varepsilon \alpha$ kütlesinin değişimi, bir malzemeden diğerine büyük farklılıklar göstermektedir. Bu noktada en önemli faktör süblimasyon sıcaklığıdır [27].

4.6.2 RF Sıçratma

Gazların iyonizasyonu RF, x-ışınları ve γ -ışınları gibi elektro manyetik radyasyonlar aracılığıyla da gerçekleştirilebilmektedir. Yalıtkan malzemelerin yüzeylerinde oluşan pozitif şarjlar sebebiyle enerji yüklü iyonların yüzeyden itilmesi söz konusu olmakta, bu olay da yalıtkan malzemelerde doğru akım kaynağı ile sıçratmayı imkansız hale getirmektedir. Ancak yalıtkan hedef malzemeyle metal bir plaka aracılığıyla bağlanan standart bir RF ısıtma ekipmanıyla sıçratma işlemi mümkün hale gelmektedir. Uygulanan manyetik alan desteğiyle, yüksek-frekans deşarjının stabilizasyonu daha kolay hale gelmekte, bu da operasyonların çok düşük basınçlarda

yapılmasına olanak sağlamaktadır. RF ekipmanının metal hedef malzemeye kapasitif olarak bağlanması durumunda, kapasitör devre üzerinde doğru akım sağlamakta, böylelikle de sıçratma işlemini gerçekleştirmeyi sağlayacak negatif bir bias oluşturmaktadır. Yalıtkan bir taban malzemenin arkasında RF potansiyeli oluşturulması durumunda ise, malzeme yüzeyinde bias voltajı oluşmakta ve sıçratma yöntemiyle yüzey temizliği mümkün olabilmektedir. RF sıçratma tekniği sayesinde reaktif gazların kullanıldığı sistemlerde yüksek verimle çalışmak da mümkün olmaktadır. DC sıçratma tekniğinin kullanıldığı sistemlerde ise reaktif gazlar hedef malzeme yüzeyinde yalıtkan bir tabaka oluşturabilmekte ve bunun gibi durumlarda düşük verimle çalışma durumu söz konusu olmaktadır [21,28]. Rf sıçratma sistemi Şekil 4.3.'de verilmiştir [22].

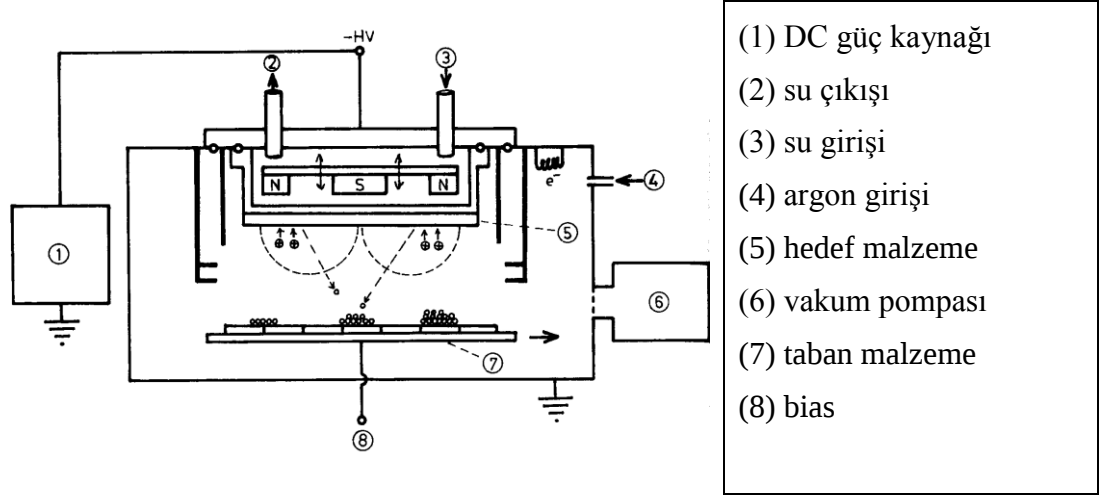


Şekil 4.3 RF sıçratma cihazı

S. Ghosh ve ekibi tarafından RF reaktif sıçratma tekniği kullanılarak bakır oksit ince film üretimi ve karakterizasyonu üzerine yapılan çalışmada, paslanmaz çelik 40 cm çapında vakum haznesi, 10 cm çapında yüksek safiyette bakır hedef malzemesi, 13.56 MHz. frekansa sahip RF jeneratörü difüzyon pompası (500 l/s) ve rotary pompadan (200 l/dakika) oluşan sistem kullanılmıştır. RF, katoda kapasitif olarak monte edilmiş ve katoda 200 W güç uygulanmıştır. Hazne basıncı 4×10^{-6} T değerine ulaştıktan sonra sisteme yüksek safiyette oksijen beslenmiştir. Biriktirme işlemi sırasındaki basınç değeri yaklaşık 5×10^{-2} T olarak ölçülmüştür. 30, 150 ve 300°C'lik üç ayrı sıcaklıkta cam taban malzeme üzerine 15 dakika biriktirme işlemi yapılmıştır. Kaplama işlemi sonrası numunelerin optik, morfolojik ve stokiometrik özellikleri incelenmiştir [6].

4.6.3 DC Sıçratma

Magnetron katodu, manyetik alanın bir elektron tuzağı oluşturarak Elektrik×Manyetik alanların birbiri üzerine kapandığı diyet tipindeki katotlar olarak tanımlamak mümkündür. Elektronların hareket doğrultusu hem manyetik hem de elektrik alan diktir. Dolayısıyla bu yöntemde elektronlar, doğru akımla çalışan diyet tekniğine göre daha büyük enerjiler elde etmekte ve çok daha büyük mesafeler katedebilmektedirler. İyonlaştırıcı çarpışmalar çok daha fazla sayıda olmakta ve bununla beraber hedef üzerindeki iyonik akım yoğunluğu da çok daha yüksek değerlere çıkmaktadır. Bu şekilde yaratılan yoğun plazmalar, düşük basınçlar altında yüksek sıçratma hızlarının elde edilmesini sağlamaktadır [27,29]. **Şekil 4.4.**'de DC sıçratma cihazı verilmiştir [22].

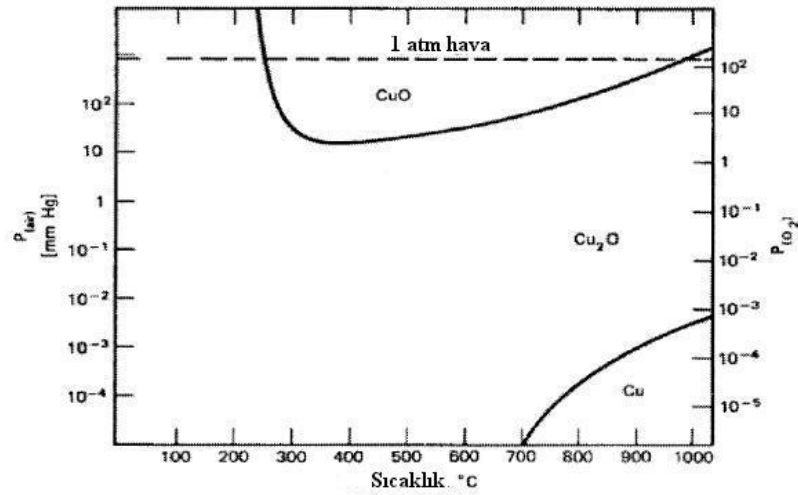


Şekil 4.4 DC magnetron sıçratma sistemi

Nancheva ve ekibi tarafından yapılan çalışmada %99.99 safiyete bakır hedef malzemesi kullanılarak 1mm kalınlığında ısıtıl işlem görmüş bakır ve yaklaşık 0.5 mm kalınlığında yüksek safiyette *p*-tipi Si taban malzeme kullanarak reaktif Ar + O₂ atmosferinde, taban malzemeye bias uygulanmaksızın farklı biriktirme oranlarında 1 µm kalınlığında Cu-O ince filmler biriktirilmiş, taban malzemesinin oluşan yapı üzerindeki etkileri incelenmiştir [8].

4.7 İşlem Parametrelerinin Oluşan Oksit Yapısına Etkileri

Değişen sıcaklık ve oksijen kısmi basınçlarına göre bakırın temel iki oksit yapısı ortaya çıkmaktadır, CuO ve Cu₂O. Şekil 4.5.'de bakır bu farklı oksit yapılarının kararlı olduğu basınç ve sıcaklık aralıkları verilmiştir [7].



Şekil 4.5 Sıcaklık-basınç değişimine göre kararlı bakır-bakır oksit yapıları

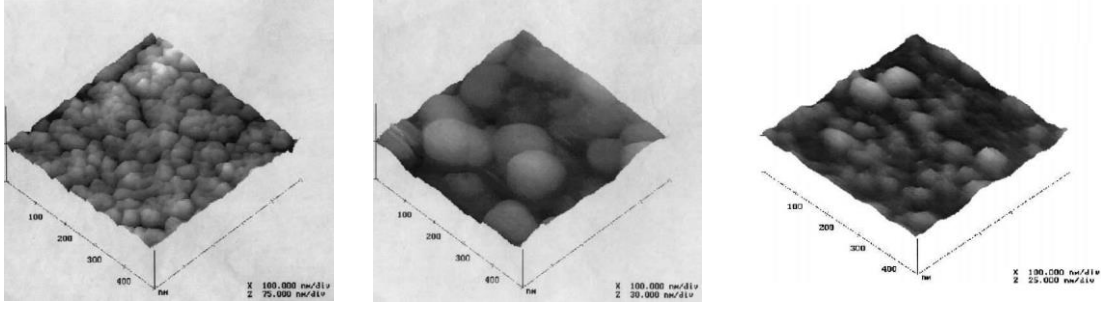
Kullanım alanları açısından elde edilen oksit türünün kükrik oksit (CuO) ve küproz oksit (Cu₂O) olması, bu oksitlerin düşük sıcaklık uygulamalarıyla eldesi, bakır oksit ve oksit yapısının pasivasyonu üzerindeki çalışmalarda büyük önem oluşturmaktadır.

4.7.1 Taban Malzeme Sıcaklığının Etkileri

Oksidasyon miktarı, S. Gosh ve ekibi tarafından yapılan çalışmada da ortaya konduğu gibi, artan taban malzeme sıcaklığı ile birlikte artış göstermektedir. 30 ve 150 °C sıcaklıklarda yapılan çalışmalarda Cu₂O belirgin faz olarak ortaya çıkmıştır. XRD sonuçları, 150°C’de yapılan çalışmalarda daha kuvvetli bir faz yapısının elde edildiğini ortaya koymuştur. Sıcaklık 200°C’ye eriştiğinde ise $2\text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{CuO}$ reaksiyonuna göre CuO dönüşümü başlamaktadır:

Düşük sıcaklıklarda kararlı yapı Cu₂O iken, 200 °C’ye ulaşıldığında Cu₂O oksijen ile reaksiyona girmesiyle CuO yapısı oluşmaya başlamaktadır. 300 °C’ye ulaşıldığında ise [-111] ve [200] CuO yapısı elde edilmektedir. [6].

Düşük ve yüksek sıcaklık uygulamalarıyla elde edilen ince filmlerin AFM (atomic force microscopy) ile elde edilmiş mikro yapı görüntüleri Şekil 4.6.’de verilmiştir. Yapılan analizler sonucu, 30°C yaklaşık 40 nm boyutlarında 8-10 tane bir araya gelerek yaklaşık 120nm boyutlarında aglomere bir yapı, 150 °C’de 120nm boyutlarında taneler gözlenmiştir. Sıcaklık 300 °C’ye çıkıldığında ise tane boyutu yaklaşık 90nm’ye düşmektedir. Bu durum ise Cu₂O-CuO dönüşümü ile açıklanmaktadır [6].



Şekil 4.6 30, 150 ve 300°C taban malzeme sıcaklıklarında elde edile oksit yapıların AFM görüntüleri

Biriktirilen filmin kalınlığı arttıkça, elektriksel iletkenlikte artış gözlenmektedir. 0.15 μm kalınlığındaki Cu_2O ince film, $5 \times 10^{-4} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ elektriksel iletkenlik gösterirken, 400°C azot atmosferinde ısıtılma tabi tutulduğunda $5 \times 10^{-3} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ elektriksel iletkenlik değerlerine ulaşılmaktadır. Isıl işlem hava atmosferinde gerçekleştirildiğinde ise, Cu_2O - CuO dönüşümü gerçekleşmekte ve $7 \times 10^{-3} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ elektriksel iletkenlik değeri elde edilmektedir [10].

4.7.2 Oksijen Kısmi Basıncının Etkileri

İnce film biriktirme işleminde büyüme mekanizması sırasındaki faz dönüşümleri incelendiğinde, Cu_2O fazının kinetik olarak CuO fazına göre daha hızlı oluştuğu belirlenmiştir. $[\text{O}]/[\text{Cu}]$ oranının 0.8 ve altındaki değerlerde olması durumunda tamamen Cu_2O 'den oluşan bir yapı elde edilmesi söz konusu iken, 0.8 değerinin üzerindeki oranlarda $2\text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{CuO}$ reaksiyonuna göre CuO fazı oluşmaya başlamaktadır. Reaksiyonların difüzyon kontrollü olduğu durumlarda, zamana bağlı olarak $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ oranları değişkenlik göstermektedir. Biriktirme hızına da bağlı olarak, kinetik olarak öncelikli oluşan Cu_2O yapısı yeterli oksijen difüzyonuyla birlikte CuO yapısına dönüşmektedir. Farklı oksijen kısmi basınçları altında biriktirilen ince filmlerin mikro yapıları incelendiğinde, farklı sıcaklıkların kullanıldığı uygulamalardakine benzeyen bir mekanizma ile karşılaşılmaktadır. Oksijen kısmi basıncının artışıyla birlikte, oluşan Cu_2O fazları ile tane yapısı limit bir değere kadar büyümekte, Cu_2O - CuO dönüşümünün başladığı noktadan itibaren tane boyutunda düşme olmakta, oksijen kısmi basıncının daha yüksek değerlere çıkması durumunda ise tekrar büyümeye başlamaktadır [30].

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada, yüksek safiyette n-tipi tek kristal silisyum yarı iletken taban malzeme üzerine reaktif DC magnetron sıçratma tekniği ile, yüksek safiyette, yüksek iletkenliğe sahip, oksijen içermeyen bakır hedef malzeme kullanarak, farklı oksijen akış hızı, bias voltajı ve sıcaklıklarda bakır oksit ince film biriktirme işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ince filmlerin faz yapıları x-ışınları difraksiyonu metodu ile belirlenmiştir. Mikro yapı karakterizasyon çalışmaları ise taramalı elektron mikroskobu ile gerçekleştirilmiştir.

5.1 Katot ve Taban Malzemesi ve Hazırlanması

Deneyle sırasında katot malzemesi olarak HEF firmasında temin edilmiş % 99.99 saflıkta 150×7 mm boyutlarında OFHC (oksijen içermeyen yüksek iletkenliğe sahip) bakır plaka kullanılmıştır.

Taban malzemesi olarak yüksek safiyette n-tipi Si tek kristal kullanılmıştır. Yarı iletken uygulamalarında yoğun olarak kullanılan Si tek kristal taban malzemesi, kullanılan dopant elementlere göre n ve p tipi yarı iletken özellik gösterebilmektedir. Bu çalışmada, kaplanacak ince film bakır oksit yapısının p-tipi yarı iletkenlik özelliği göstermesi nedeniyle n-tipi Si tek kristal kullanılmıştır. Ortalama 2×2 cm boyutlarındaki taban malzemelerinin yüzeylerine, kaplama işlemi öncesi, sırasıyla; HF ile temizleme, saf su ile 20 dakika ultrasonik temizleme, aseton ile 20 dakika ultrasonik temizleme, basınçlı hava ile kurutma işlemleri uygulanmıştır. Taban malzemeleri ayrıca, cihazın numune tutucu sistemi ile kaplama cihazına yerleştirilmeden önce, yüksek safiyette asetonla silinmiş, bunu takiben yüzeydeki yağ ve oksit kalıntılarını gidermek için Balzers firmasına ait B1 ve B2 numune temizleyici solüsyonlarıyla temizlenmiştir.

5.2 Kaplama Cihazı

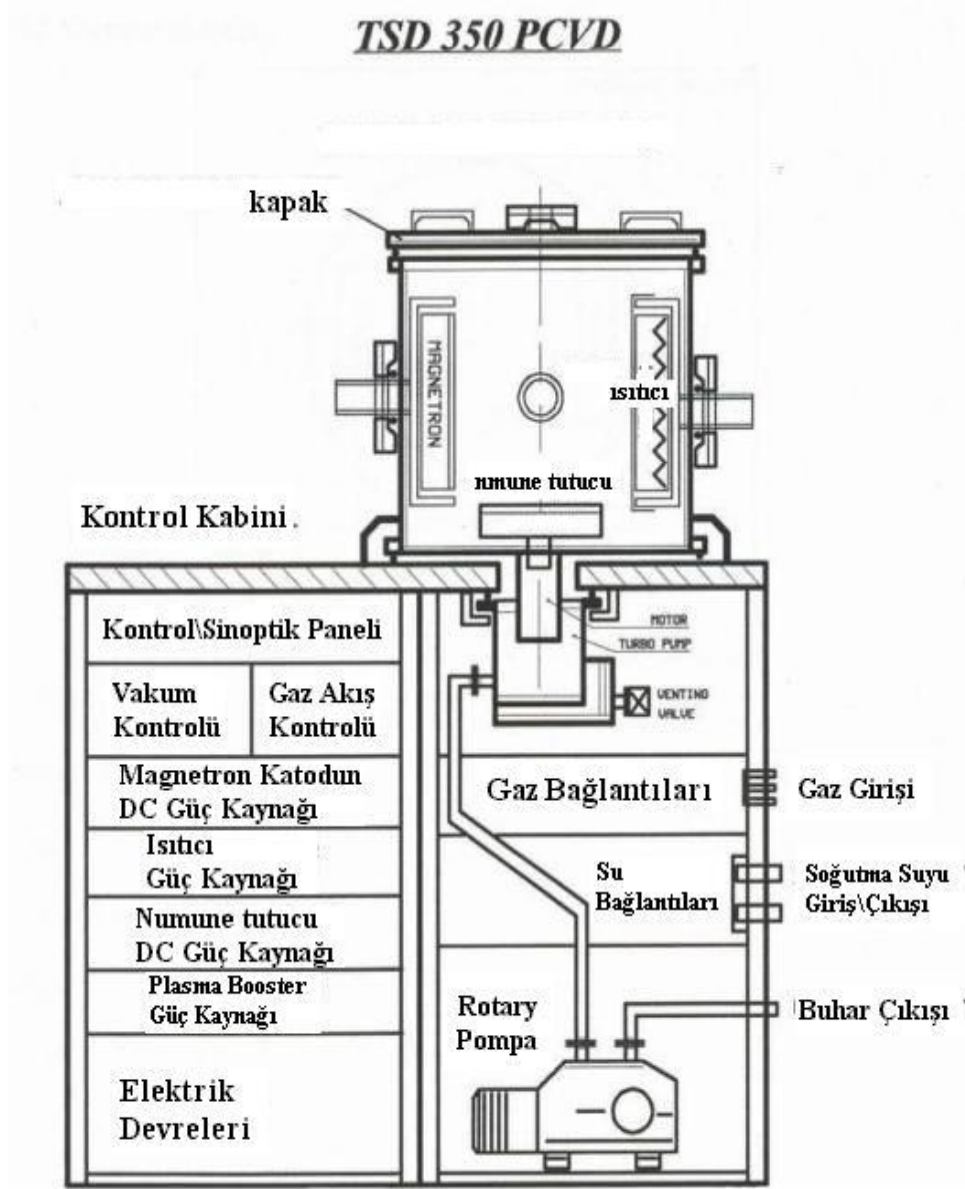
- Deneylerde TSD 350 PCVD (H.E.F., Fransa) model kaplama cihazı kullanılmıştır. Hibrit bir sistemde çalışılabilen cihazda, aynı vakum hücresi içerisinde PVD ve PECVD sistemleri ile kaplamalar biriktirilebilmektedir. Cihazın temel özelliklerini şöyle sıralamak mümkündür,

- PVD ve PECVD modlarında çalışabilme
- Üretim parametrelerinin kontrolü neticesinde tekrarlanabilen kaplamalar
- Damlacıksız ve yoğun kaplamalar elde edebilme imkanı
- Düşük sıcaklıklarda kaplama yapabilme olanağı
- Kolaylıkla modifiye edilebilme özelliği

Cihazın temel bileşenleri ise şu şekilde sıralanabilir;

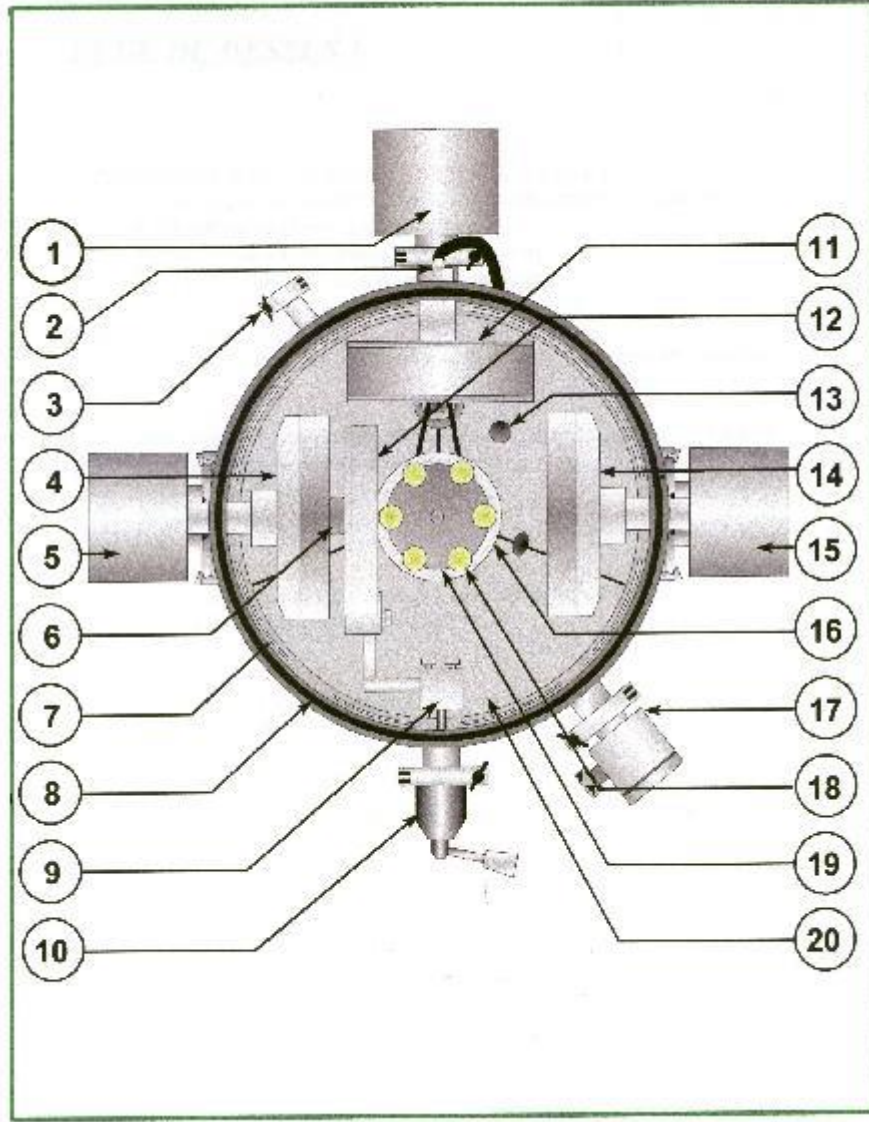
- 350 mm çapında ve 300 mm derinliğe sahip paslanmaz çelik vakum odası
- Su soğutmalı ve değiştirilebilir kılıfla kaplı duvarlar
- 4 m³/saat vakum kapasiteli ROTARY pompa
- Termokupl gage PIRANI 1000 mbar'dan 10⁻³ mbar'a kadar
- Soğuk katot gage PENNING 10⁻³ mbar'dan 10⁻⁹ mbar'a kadar hassas vakum kontrolü
- 125 l/sn vakuma alma kapasiteli Varian marka turbomoleküler pompa
- Plazma booster ve 2500 W DC güç kaynağı ile magnetron sızdırma
- Motora bağlı ve yalıtımlı, 1000 W DC güç kaynağı ile bias uygulanabilen, numune tutucu
- 500 W düşük voltajlı güç kaynağı olan PID kontrollü radyan ısıtıcı
- Termokupl ile sıcaklık kontrolü
- Kanallı Brooks marka gaz akış kontrolörü
- Swagelok marka paslanmaz çelik valfler ve tüp bağlantıları
- Plazma emisyon yoğunluğu ile reaktif gaz akışını kontrol eden optik sistem

- 150 mm çapında ve 7 mm kalınlığında katot için su soğutmalı katot tutucu
- Açılıp kapanabilen gözetleme sistemi
- Sinoptik panelli kontrol kabini
- Otomatik vakuma alma sistemi



Şekil 5.1 Kaplama cihazının önden şematik görünüşü

Yukarıda, Şekil 5.1.'de cihazın önden görünüşü, Şekil 5.2.'de ise vakum odasının üstten görünüşü şematik olarak verilmiştir. Şekillerde cihazın temel yapısı detaylı olarak açıklanmış ve bileşenlerin konumu belli edilmiştir.



Şekil 5.2 Kaplama cihazının üstten görünüşü

1. Isıtıcı bağlantıları kutusu	11. Isıtıcı
2. Su girişi	12. Katot kalkanı
3. Opsiyonel ölçüm girişleri	13. Termokupl koruyucusu
4. CMP-150 magnetron katot	14. Plazma jeneratörü
5. Katot bağlantı kutusu	15. Plazma jeneratörü bağlantı kutusu
6. Optik regülasyon penceresi	16. Numune tutucu
7. Vakum odası kılıfı	17. Gözlem penceresi
8. Conta	18. Numuneler
9. Katot kalkanı bağlantısı	19. Numune tutucu sistemi
10. Katot kalkanı kolu	20. Vakum odası taban kılıfı

5.3 Kaplama İşleminin Aşamaları

5.3.1 Kaplama Cihazının Hazırlanması

Solüsyonlarla temizlik işlemleri tamamlanmış taban malzemeleri, elektrik iletkenliği ve numunelerin hedef malzeme karşısındaki konumları gözönüne alınarak özel olarak dizayn edilmiş numune tutucuya yerleştirilmiştir.

Kaplama cihazındaki vakum sistemi, kapak üzerinde bulunan anahtar sisteminin yerine oturması ile devreye girmektedir. Kapaktaki sızdırmazlığı sağlayan o-ring'in kapağa uygun şekilde oturup oturmadığı kontrol edildikten sonra kapak, sızdırmazlık sağlayacak şekilde kapatılıp vakum sistemi devreye alınmıştır.

Vakum sistemi hazneyi iki aşamada vakuma almaktadır. İlk aşamada Rotary pompa, ortam basıncı 10^{-2} mbar değerlerine ulaştığında ise turbomoleküler pompa devreye girmektedir. Vakum değerleri 10^{-3} mbar'a kadar PIRANI, 10^{-3} mbar'dan daha yüksek vakum değerleri ise PENNING cihazlarıyla takip edilmektedir.

Kaplama işlemi belli bir değere ısıtılmış ortamda gerçekleştirilecek ise ısıtma işlemi 10^{-4} mbar vakum seviyelerinde başlamaktadır. Isıtma işlemi sırasında soğutmayı su ile sağlayan kapalı devre soğutma sisteminin açık olması gerekmektedir. Numuneler ısıtılmayacak olsa dahi, sıçratma ve bias etkisi ile meydana gelebilecek ısınma olayları gözönünde bulundurularak katot ve booster su soğutmalı olarak dizayn edilmiştir. Soğutma suyunun sıcaklığı ve debisi bu noktada etkin parametre olarak karşımıza çıkmaktadır.

Ortamın ısıtılmasının numunenin özelliklerine yaptığı etkinin yanısıra vakumda olmadığı dönemde cihaz içerisinde birikmiş oksijen ve su buharının tahliyesi açısından da fayda sağlamaktadır. Ancak ısıtma işlemiyle birlikte yüzeyden desorbe olan gazlar vakum değerlerinin düşmesine sebep olmaktadır. İstenilen sıcaklığa ulaşılmış ortamda kaplama işleminin başlayabilmesi için uygun vakum değeri 10^{-5} mbar olarak belirlenmiştir.

Uygun sıcaklık ve vakum değerlerine ulaşıldığında kaplama işlemi sırasında kullanılacak gazların (reaktan ve plazma oluşumu için kullanılan gazlar) açılması ile cihaz kaplama işlemine başlamaya uygun hale getirilir.

Gazlar sisteme verildikten sonra turbomoleküler pompa üzerindeki kapak manuel olarak kontrol edilerek basınç istenilen değerde sabit tutulur.

5.3.2 Bias ile Dağlama

Bias ile dağlama kısaca, argon plazması altında malzeme yüzeyine argon atom ve iyonlarını çarptırarak numune yüzeyini vakum altında nihai bir temizlik işlemine tabi tutmak olarak açıklanabilir. İşlem aynı zamanda katot yüzeyinin de hava ile temastan kaynaklanan çeşitli tabakalardan temizlenmesine olanak sağlamaktadır.

Bias ile dağlama işlemi argon plazması altında gerçekleşmektedir. Turbomoleküler pompanın üzerinde bulunan ve ortam basıncının istenilen değerlerde tutulmasını sağlayan kapak kapatıldıktan sonra sisteme dakikada 10 cm^3 akış hızıyla argon gazı verilmiş, plazma içimdeki iyonik yoğunluğun sabit kalmasını sağlayan plazma booster devreye alınıp 3.7 A'lık bir akım uygulanmıştır. Bu işlemi takiben 1800W'lık güç kaynağı devreye alınarak numune tutucuya sırasıyla 10 dakika -50V, 5 dakika -150V ve yine 5 dakika -200V bias uygulanıp bias etching tabir edilen kaplama öncesi nihai temizlik işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu işlem sırasında hedef malzeme önünde bulunan kalkan kapalı halde tutularak hedef malzemedan taban malzeme üzerine herhangi bir sıçratma olması önlenmiştir.

5.3.3 Kaplama İşlemi

Bias ile dağlama işleminden sonra cihaz kaplama için uygun koşullara getirilerek kaplama işlemine başlanmıştır. Kaplama sırasında uygulanacak değerler 1.8 kW, 1000 V ve 3.12 A olarak seçilmiştir. İnce film kaplama işlemi onucunda oluşması muhtemel CuO ve Cu₂O yapıları, farklı sıcaklık ve oksijen kısmi basıncı şartlarında kararlılık göstermekte, oluşan faz ve mikroyapılar, ince filmlerin elektriksel özelliklerine etkimektedir. Kaplama işlemleri sırasında, farklı sıcaklık, oksijen akış hızı ve bias voltajı şartlarına göre biriktirilen ince filmlerdeki yapıların belirlenmesi amacıyla 8, 12 ve 16 cm³/dakika oksijen akış hızı, 0, -125 ve -250 V bias voltajı, 150, 200 ve 250°C sıcaklık değişkenleri uygulanmıştır. Sisteme akış hızları Brooks marka flowmetre ile otomatik olarak kontrol edilen argon ve oksijen gazları verilmiştir. Oksijen reaktan gaz olarak kullanılırken argon plazma oluşturmakta kullanılmış, inert bir gaz olduğu için herhangi bir şekilde tepkime vermesi söz konusu olmamıştır. Sistemde uygun koşulların sağlanması ve plazmanın stabilizasyonunun ardından katot önündeki kalkan kaldırılarak kaplama işlemine başlanmıştır. Bakırın düşük sıcaklıklardaki yüksek oksidasyon eğilimi ve SiO₂ içine difüzyonu ihtimali göz önünde bulundurularak, n-tipi Si üzerine öncelikle bakır ince

film kaplanmış, böylelikle Si yapının bakır oksit ince filmlerden difüzyon yoluyla oksidasyona uğramasının ve bakırın SiO₂ içine difüzyonunun önüne geçilmiştir. 5 dakikalık bakır ince film kaplama işleminin ardından sisteme yüksek safiyette oksijen gazı verilerek bakır oksit ince film biriktirme işlemine geçilmiştir. Bakır oksit kaplama süresi 30 dakika olarak belirlenmiştir. Kaplama işlemi tamamlandığında kalkan katodu kapatacak şekilde kapatılmış, ilerleyen adımlarda DC jeneratörü, plazma güç kaynağı ve gazlar kapatılmıştır. Sıcaklığın 90°C'nin altına düşmesinden sonra pompalar devreden çıkarılmış, ortam basıncına ulaşıldığında numuneler dışarı alınmıştır. Elde edilen numunelerin faz tayini ve mikroyapı çalışmaları tamamlandıktan sonra, 500°C'de 1 saat süre ısıtılma işlemi tabii tutulmuştur. Bant aralığı tespiti için kullanılan numunelerde taban malzeme olarak mikroskop camı kullanılmıştır. Cam taban malzemelerin temizlik işlemi pamuk ile yüzeye uygulanan temizliğin ardından saf su ile ultrasonik temizleme, ardından aseton ile ultrasonik temizleme ve yüzeyde lekelenmeyi engellemek amacıyla basınçlı hava ile hızlı kurutma şeklinde tamamlanmıştır. Tek taraflı kaplama gerçekleştirmek için, temizliği tamamlanmış mikroskop camlarının bir yüzeyleri sıcaklıktan etkilenmeyen bant ile kapatılmıştır. Bütün ön hazırlık işlemleri tamamlandıktan sonra cam taban malzemeler, n-tipi Silisyum taban malzemelerle aynı şekilde sisteme yerleştirilmiştir.

5.4 Elde Edilen İnce Filmlerin Karakterizasyonu

İnce filmlerin mikroyapı görüntüleri taramalı elektron mikroskobu (Philips XL30 SFEG) ile elde edilmiş, faz tayinleri de X-Işın difraktometresi (RIGAKU Dmax 2200 XRD) ile gerçekleştirilmiştir.

6. SONUÇLAR VE İRDELEME

Reaktif DC magnetron sıçratma yöntemiyle biriktirilmiş ince filmlerin biriktirme koşulları Tablo 6.1.'de verilmiştir.

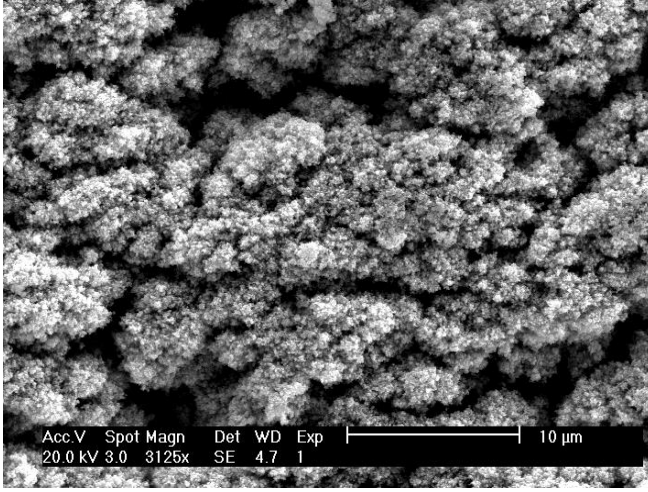
Tablo 6.1 Kaplama koşulları

Sıcaklık (°C)	Bias Voltajı (V)	Oksijen Akış Hızı (cm ³ /dakika)
150	250	8
150	250	12
150	250	16
150	125	8
150	125	12
150	125	16
150	0	8
150	0	12
150	0	16
200	250	8
200	250	12
200	250	16
200	125	8
200	125	12
200	125	16
200	0	8
200	0	12
200	0	16
250	250	8
250	250	12
250	250	16
250	125	8
250	125	12
250	125	16
250	0	8
250	0	12
250	0	16

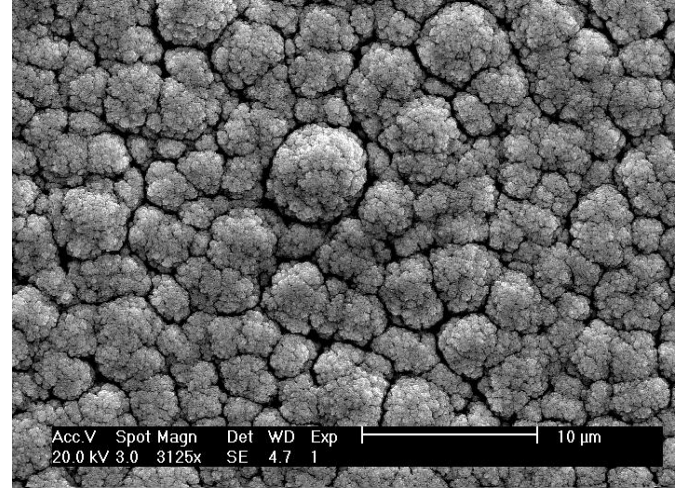
6.1 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Çalışmalarının Sonuçları

İnce film kaplamalar üzerinde yapılan SEM çalışmalarında kaplama koşullarının biriktirilen ince filmlerin yapıları üzerindeki etkileri belirlenmiştir. **Şekil 6.1.**ve **Şekil 6.2.**'de (a) 250°C sıcaklık, 0V Bias voltajı, 8 cm³/dakika oksijen akış hızı,(b) 250°C

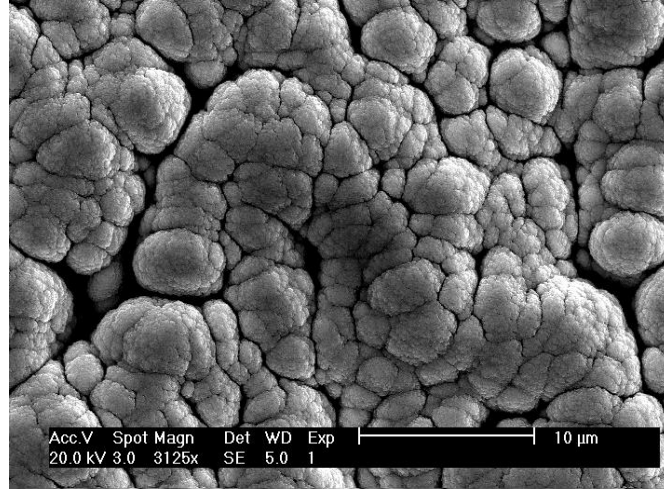
sıcaklık, 0V Bias voltajı, 12 cm³/dakika oksijen akış hızı, (c) 250°C sıcaklık, 0V Bias voltajı, 16 cm³/dakika oksijen akış hızı altında biriktirilmiş ince filmlere ait 50000× ve 3125× büyütme mikrogramları görülmektedir. Mikrogramlar incelendiğinde, sabit sıcaklık ve bias voltajı altında artan oksijen akış hızıyla birlikte yoğunlukta artış ve kümelerin boyutlarında büyüme gözlemlenmiştir. Düşük oksijen akış hızlarında anizotropik taneler gözlemlenirken, artan oksijen akışı ile birlikte izotropik yapı oluşmaktadır.



(a)

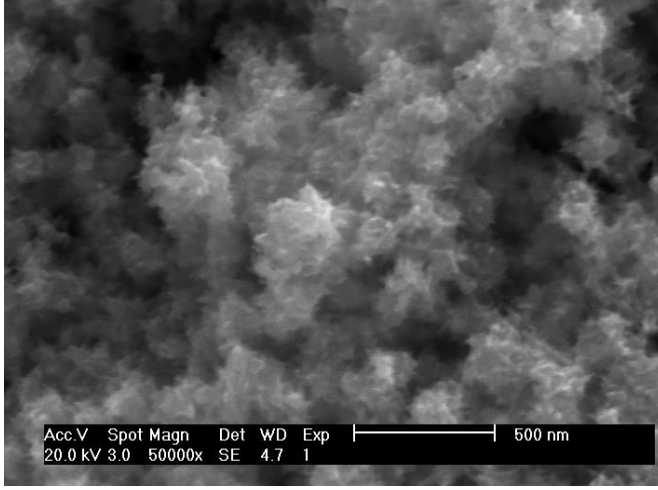


(b)

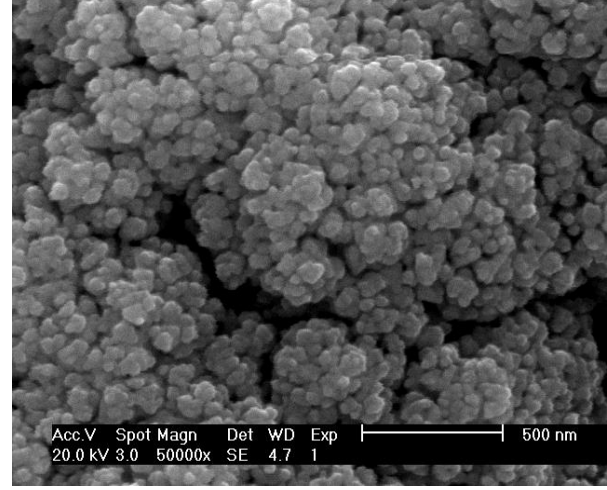


(c)

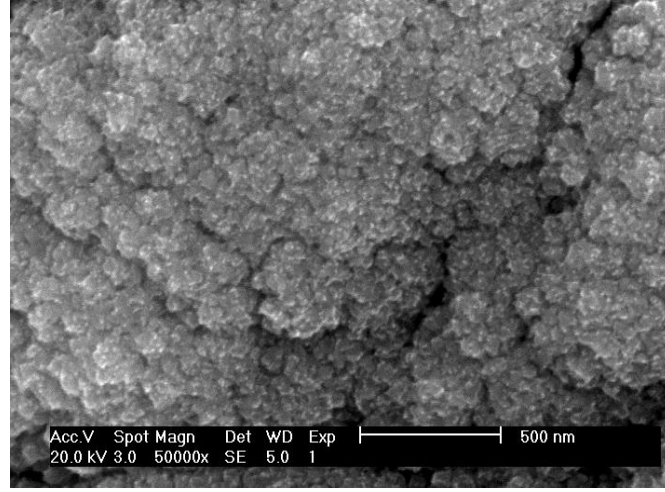
Şekil 6.1 (a) 250°C sıcaklık, 0V Bias voltajı, 8 cm³/dakika oksijen akış hızı, (b) 250°C sıcaklık, 0V Bias voltajı, 12 cm³/dakika oksijen akış hızı, (c) 250°C sıcaklık, 0V Bias voltajı, 16 cm³/dakika oksijen akış hızı altında biriktirilmiş ince filmlere ait 3125× büyütme mikrogramları



(a)



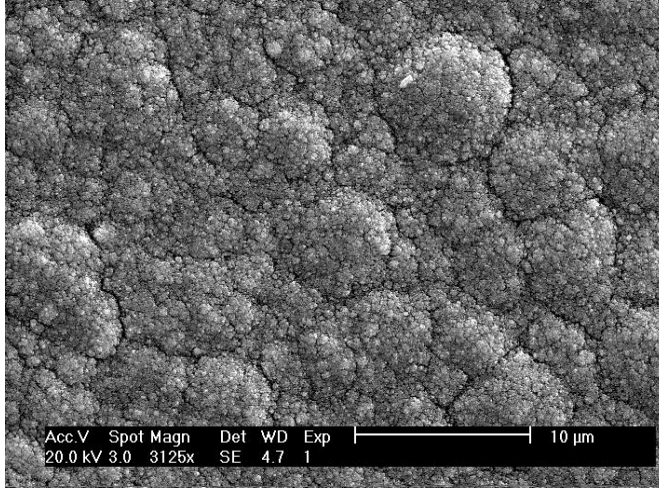
(b)



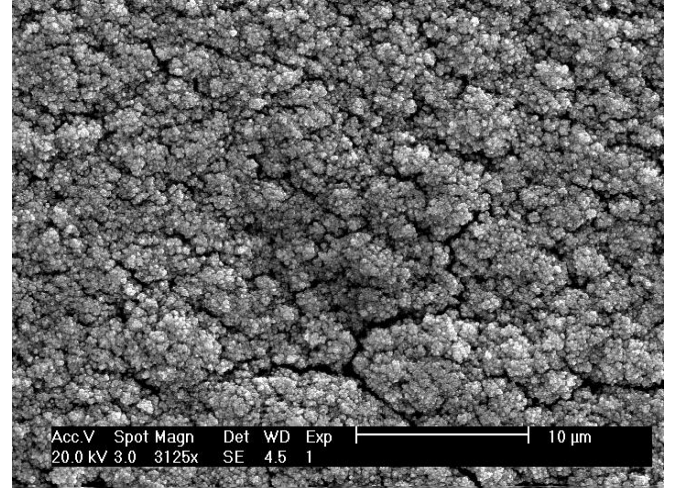
(c)

Şekil 6.2 (a) 250°C sıcaklık, 0V Bias voltajı, 8 cm³/dakika oksijen akış hızı, (b) 250°C sıcaklık, 0V Bias voltajı, 12 cm³/dakika oksijen akış hızı, (c) 250°C sıcaklık, 0V Bias voltajı, 16 cm³/dakika oksijen akış hızı altında biriktirilmiş ince filmlere ait 50000 büyütmeli mikrograflar

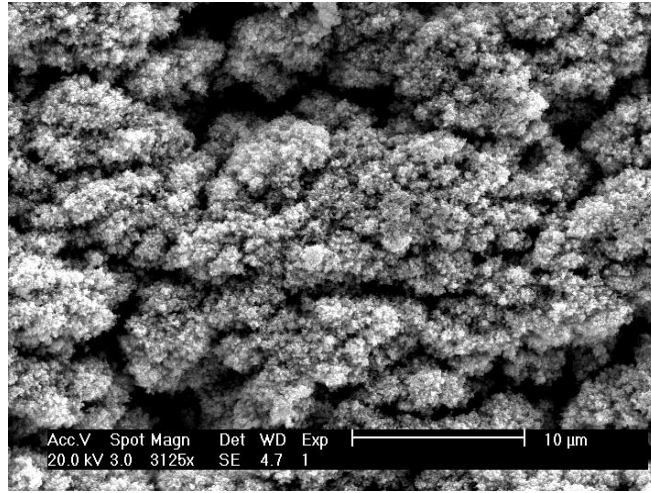
Bias ve oksijen akış hızının sabit, sıcaklığın değişken olduğu biriktirme koşullarında, sıcaklığın artışıyla meydana gelen değişimler incelendiğinde ise, artan sıcaklığın, ince filmlerin tane boyutu ile birlikte yoğunluğunu ve ince filmlerdeki kümelerin boyutlarını düşürdüğü gözlenmektedir. **Şekil 6.3.**'de verilen; 8 cm³/dakika oksijen akış hızı, 0 V bias ve (a) 150°C, (b) 200 °C, (c) 250 °C sıcaklık koşullarında biriktirilen ince filmlere ait mikrograflar incelendiğinde, artan sıcaklık ile birlikte yoğunlukta düşüş gözlenmektedir.



(a) 3125×



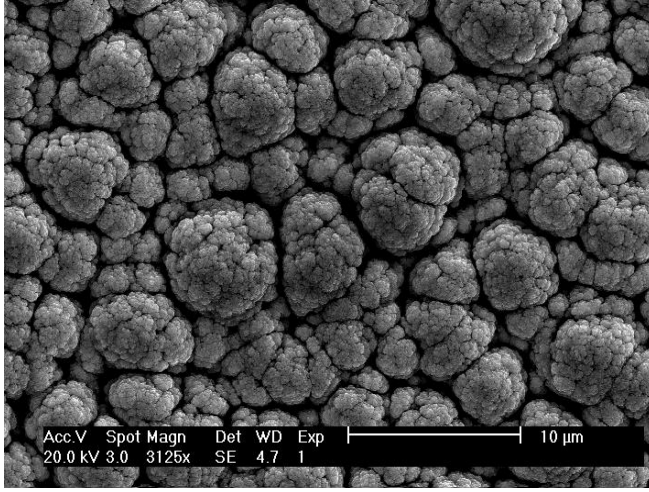
(b) 3125×



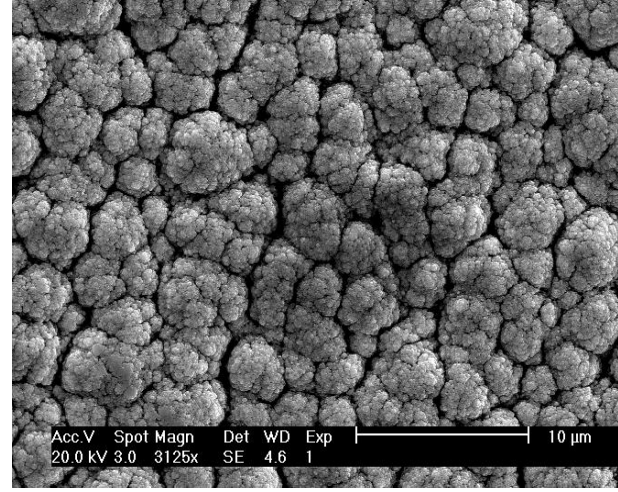
(c) 3125×

Şekil 6.3 Sabit bias voltajı (0 V), oksijen akış hızı ($8 \text{ cm}^3/\text{dakika}$) ve (a)150, (b)200, (c)250°C değişken sıcaklık koşullarında biriktirilen ince filmlere ait mikrograflar

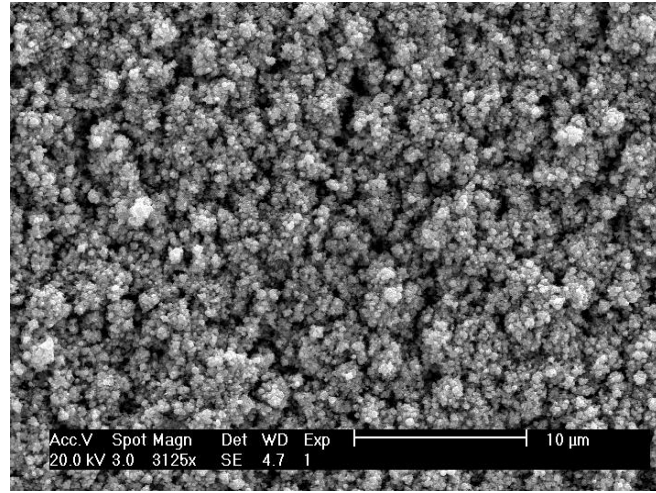
(a) 250 V bias voltajı, $12 \text{ cm}^3/\text{dakika}$ oksijen akış hızı, 150 °C sıcaklık, (b) 250V bias voltajı, $12 \text{ cm}^3/\text{dakika}$ oksijen akış hızı, 200 °C sıcaklık ve (c) 250V bias voltajı, $12 \text{ cm}^3/\text{dakika}$ oksijen akış hızı, 250 °C sıcaklık koşullarında biriktirilen ince filmlerde sıcaklık artışıyla birlikte tane ve küme boyutlarında küçülmeler gözlenmektedir. **Şekil 6.4**'de verilen 50000 büyütmedeki mikrograflar incelendiğinde, artan sıcaklıkla birlikte tanelerin incelendiği anlaşılmaktadır. **Şekil 6.5**'de verilen 3125 büyütmedeki mikrograflardan ise artan sıcaklıkla birlikte daha küçük boyutlardaki kümelerin oluştuğu görülmektedir.



(a) 3125×

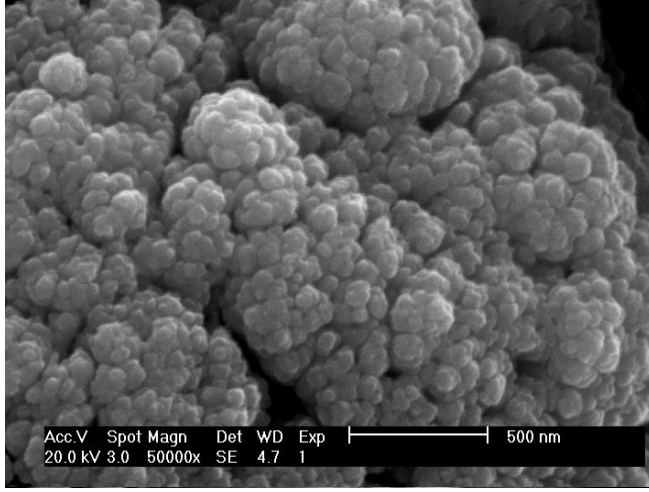


(b) 3125×

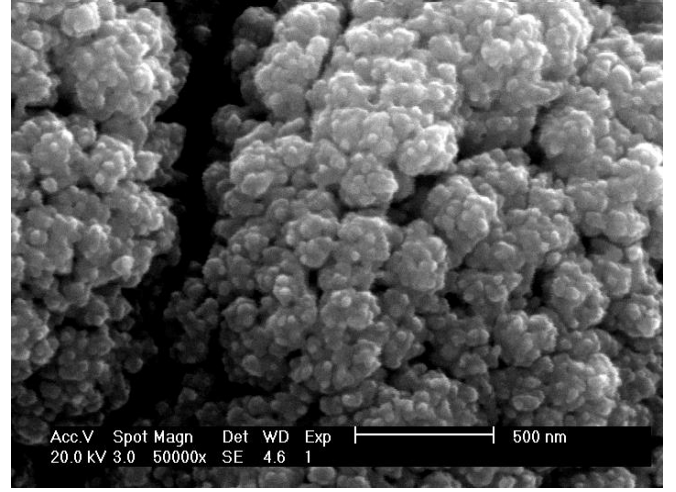


(c) 3125×

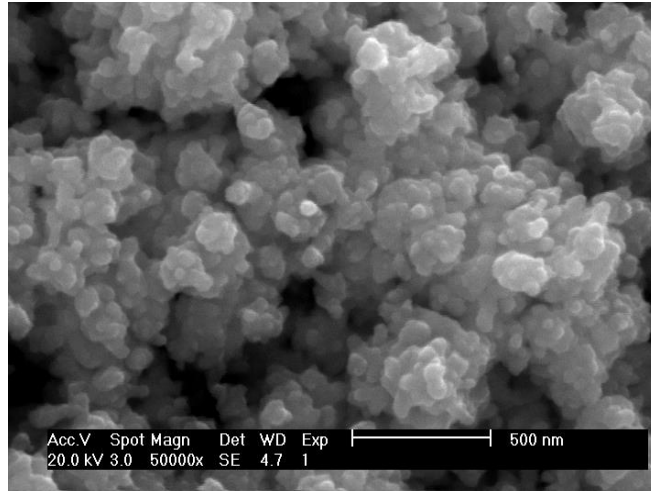
Şekil 6.4 (a) 250 V bias voltajı, 12 cm³/dakika oksijen akışı, 150 °C sıcaklık, (b) 250V bias voltajı, 12 cm³/dakika oksijen akış hızı, 200 °C sıcaklık ve (c) 250V bias voltajı, 12 cm³/dakika oksijen akış hızı, 250 °C sıcaklık koşullarında biriktirilen ince filmlere ait 3125 büyütmedeki mikrograflar



(a) 50000×



(b) 50000×

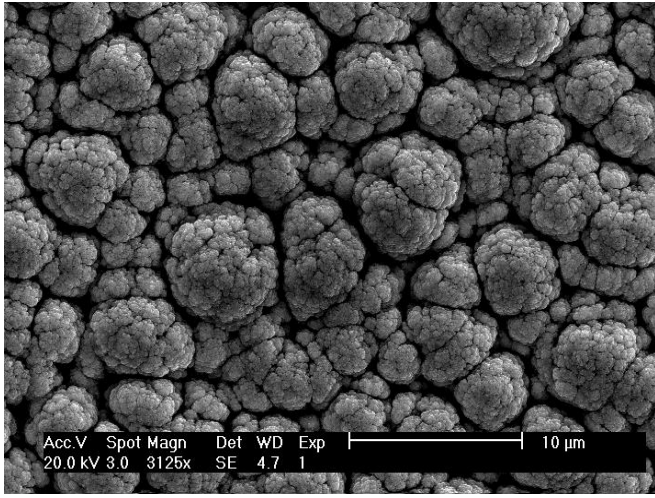


(c) 50000×

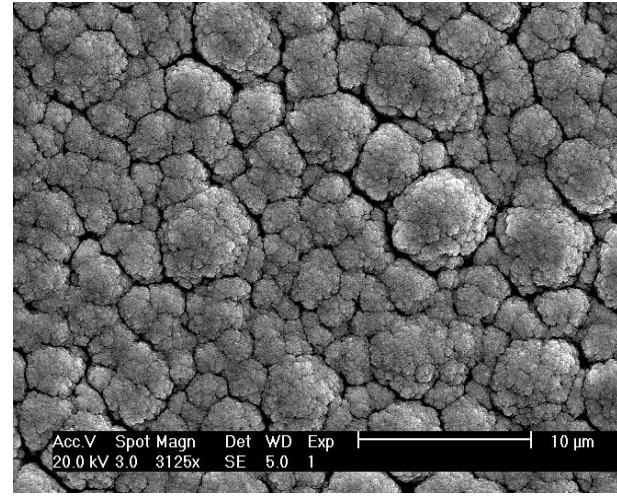
Şekil 6.5 (a) 250 V bias voltajı, 12 cm³/dakika oksijen akışı, 150 °C sıcaklık, (b) 250V bias voltajı, 12 cm³/dakika oksijen akış hızı, 200 °C sıcaklık ve (c) 250V bias voltajı, 12 cm³/dakika oksijen akış hızı, 250 °C sıcaklık koşullarında biriktirilen ince filmlere ait 50000× büyütmedeki mikrograflar

Bias'ın biriktirilen ince filmler üzerindeki etkisi ise, tane boyutunu küçültüp yoğunluğunu artırması şeklindedir. Uygulanan bias voltajındaki artış, biriktirme hızının, dolayısıyla da oluşan çekirdek sayının artmasına neden olmaktadır. Artan çekirdek sayısı ile birlikte tane boyutu küçülmekte, yoğunluk ise artmaktadır. **Şekil 6.6**.ve **Şekil 6.7**'de verilen (a) 150°C sıcaklık 8 cm³/dakika oksijen akış hızı, 0V bias, (b) 150°C sıcaklık 8 cm³/dakika oksijen akış hızı, 125V bias, (c) 150°C sıcaklık 8

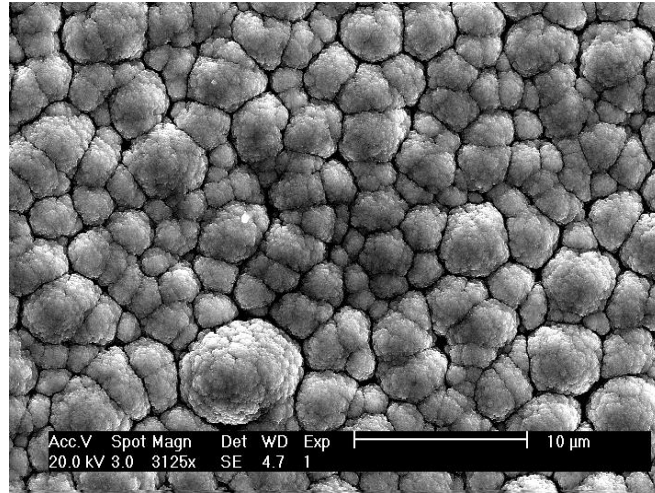
$\text{cm}^3/\text{dakika}$ oksijen akış hızı, 250V bias koşullarında biriktirilen numunelerde, sabit sıcaklık, oksijen akış hızı ve değişken bias voltajının etkileri görülmektedir.



(a)

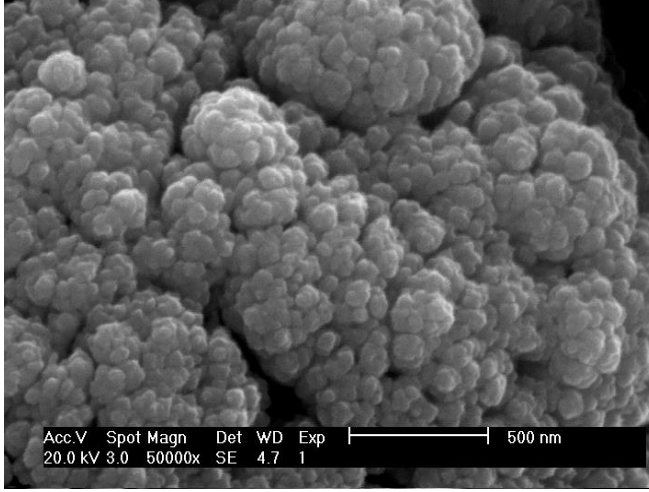


(b)

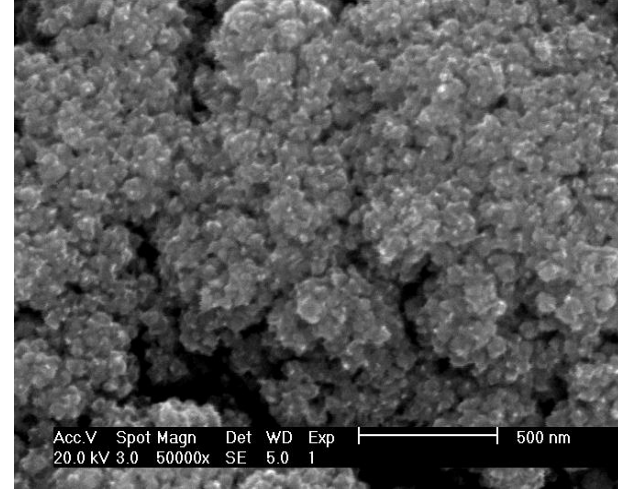


(c)

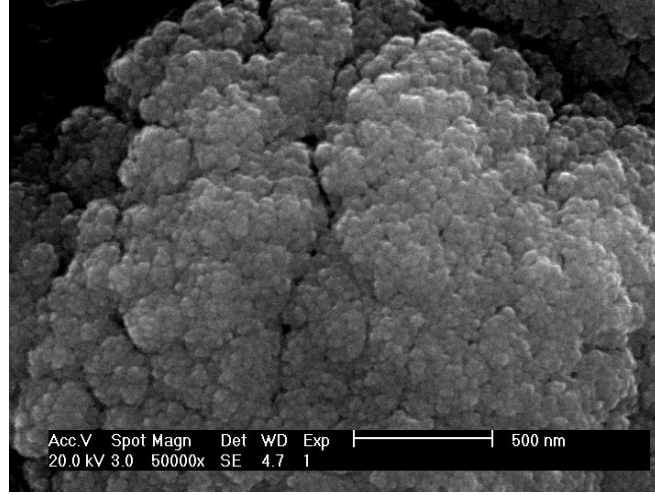
Şekil 6.6 (a) 150°C sıcaklık, 8 $\text{cm}^3/\text{dakika}$ oksijen akışı, 0V bias, (b) 150°C sıcaklık, 8 $\text{cm}^3/\text{dakika}$ oksijen akış hızı, 125V bias, (c) 150°C sıcaklık, 8 $\text{cm}^3/\text{dakika}$ oksijen akışı, 250V bias şartlarında biriktirilen ince filmlerin 3125× büyütmedeki SEM mikrografları



(a)



(b)



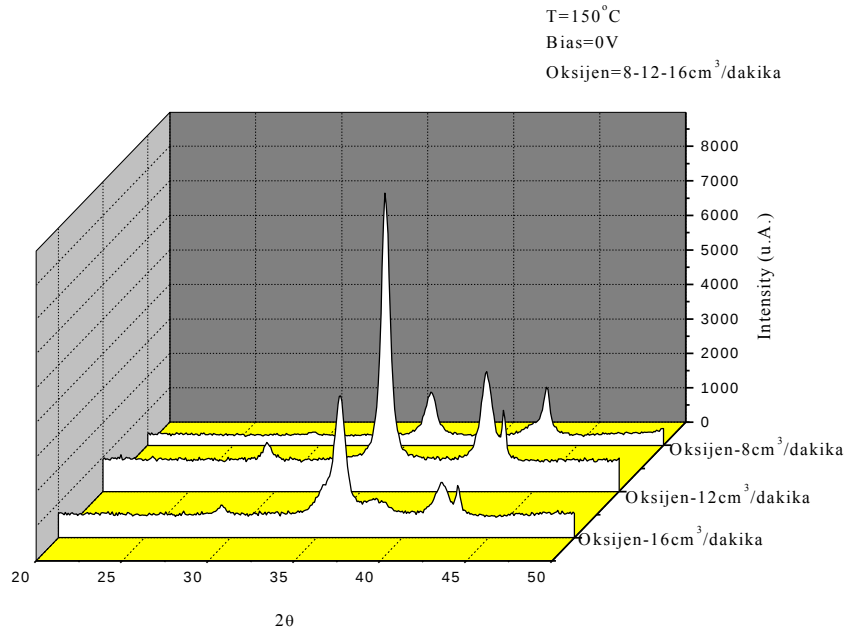
(c)

Şekil 6.7. (a) 150°C sıcaklık, 8 cm³/dakika oksijen akışı, 0V bias, (b) 150°C sıcaklık, 8 cm³/dakika oksijen akışı, 125V bias, (c) 150°C sıcaklık, 8 cm³/dakika oksijen akış hızı, 250V bias şartlarında biriktirilen ince filmlerin 50000× büyütmedeki SEM mikrografları

6.2 X-Işını Difraksiyonu Çalışmaları

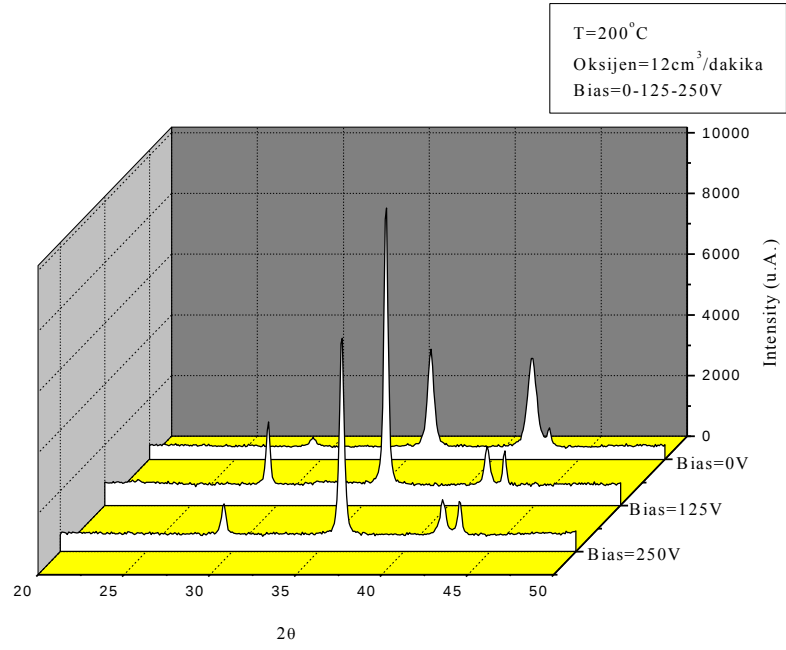
Farklı koşullar altında biriktirilen ince filmlerde oluşan fazları belirlemek amacıyla x-ışını difraksiyonu metodu kullanılmıştır. Yapılan faz tayini çalışmalarıyla, biriktirme işlemleri sırasında uygulanan sıcaklık, Bias voltajı ve oksijen akış hızı değişkenlerinin oluşan yapı üzerindeki etkileri ortaya konulmuştur. Bu etkiler Şekil 6.8-Şekil 6.21.'de karşılaştırılmalı olarak gösterilmiştir.

Şekil 6.8.'de verilen 150°C sıcaklık, 0V Bias ve 8-12-16 cm³/dakika oksijen akış hızı koşullarında biriktirilen numunelerin x-ışını difraksiyonları incelendiğinde artan oksijen akışıyla birlikte oksidasyon miktarının artışına bağlı olarak Cu₂O oluşumunun arttığı, bununla birlikte yapıdaki Cu oranının azaldığı görülmektedir.

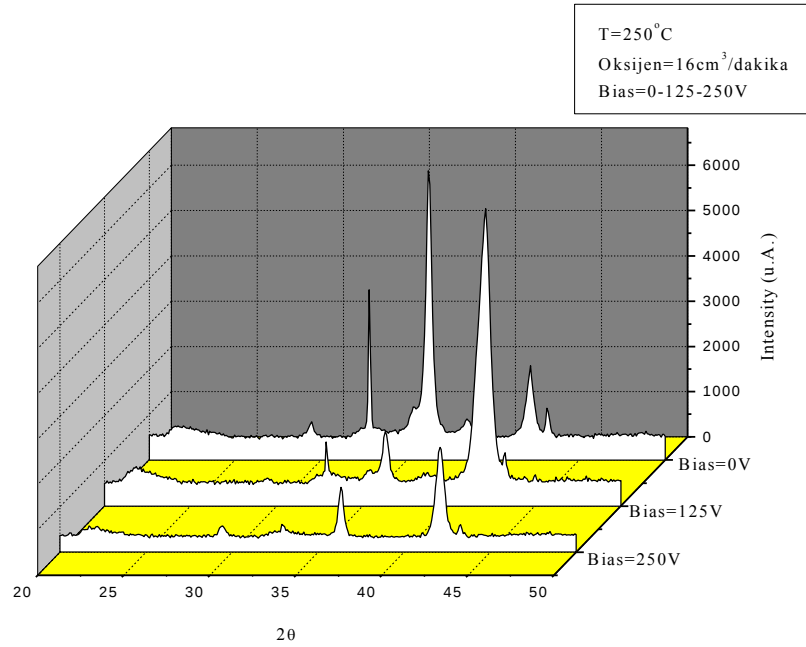


Şekil 6.8 150°C sıcaklık, 0V Bias ve 8-12-16 cm³/dakika oksijen akış hızı koşullarında biriktirilen numunelere ait x-ışını difraksiyonları

Artan Bias voltajı ile biriktirme hızı artmakta, bu durumda da O₂-Cu oranı düşmektedir. Azalan Cu-O₂ oranı ise Cu₂O oluşumuna olumsuz etkimektedir. Artan biriktirme hızıyla birlikte oksijen kısmi basıncı da düşmekte, düşük oksijen miktarlarında da öncelikli olarak Cu₂O oluşumu gerçekleşmektedir. Şekil 6.9. ve Şekil 6.10.'da Bias voltajının oluşan film yapılarına etkisi görülmektedir.

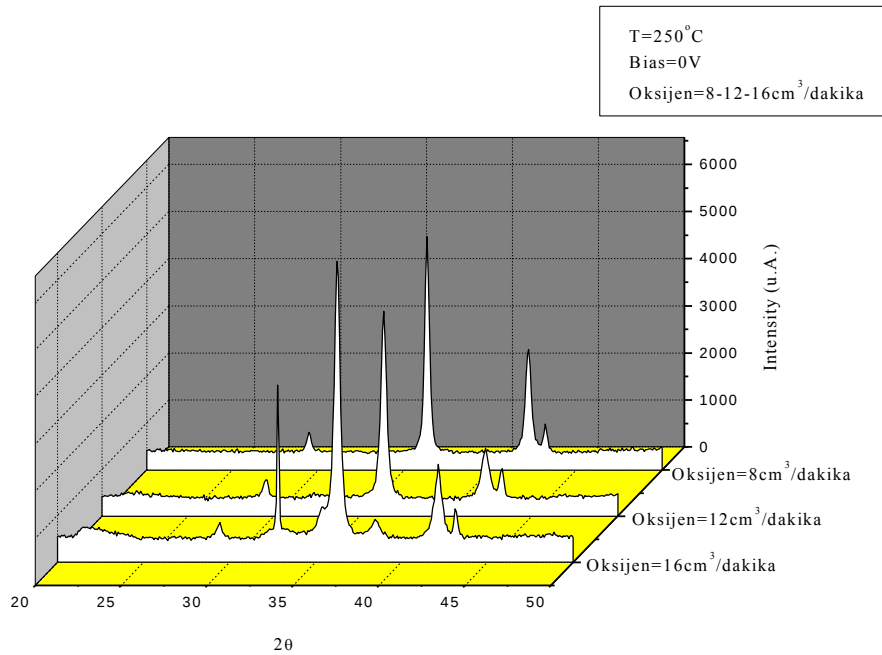


Şekil 6.9 200°C , $12\text{cm}^3/\text{dakika}$ oksijen akış hızı, 0-125-250 V Bias voltajı şartlarında biriktirilen ince filmlere ait x-ışını difraksiyonları



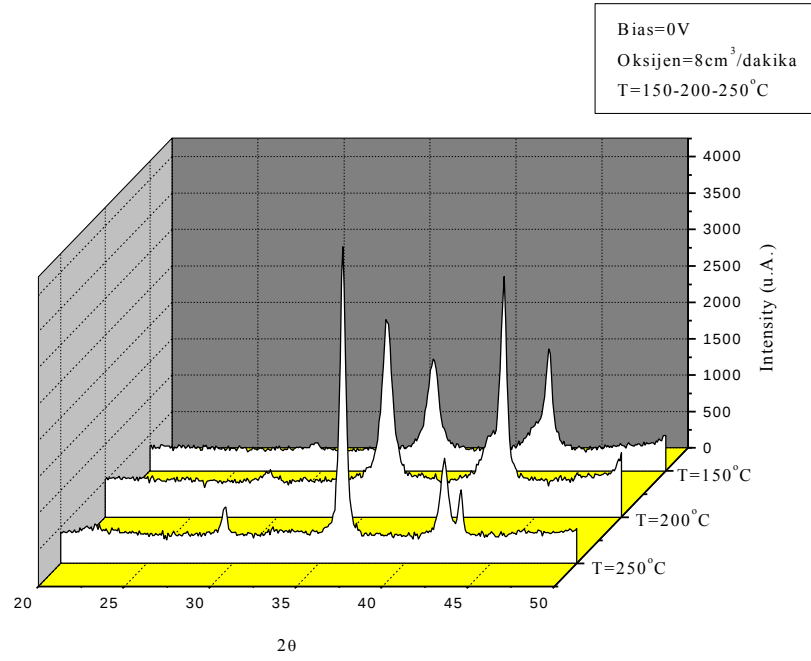
Şekil 6.10 250°C , $16\text{cm}^3/\text{dakika}$ oksijen akış hızı, 0-125-250 V Bias voltajı koşullarında biriktirilen ince filmlere ait x-ışını difraksiyonları

Sıcaklık ve oksijen akışında uç değerler uygulandığında CuO oluşumu başlamaktadır. Sıcaklık ve oksijen miktarındaki artışla birlikte ince filmlerdeki Cu miktarı azalmakta, böylelikle Cu₂O miktarında artış ve CuO oluşumu gözlenmektedir. Artan sıcaklık değerleriyle birlikte film yapısındaki birincil fazın Cu₂O'den CuO yapısına doğru geçiş gösterdiği yapılan literatür çalışmalarından belirlenmiştir. Uygun sıcaklık ve oksijen miktarına ulaşıldığında $\text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CuO}$ reaksiyonuna göre yapıdaki CuO oksijen ile birleşerek CuO oluşturmaya başlamaktadır. **Şekil 6.11.**'de verilen 250°C, 0V Bias voltajı, 8-12-16 cm³/dakika oksijen akış hızında biriktirilen ince filmlere ait x-ışın difraksiyonlarında bahsi geçen durum gözlenmektedir. Bununla birlikte oksijen akış hızı ve Bias voltajının aynı miktarda tutulduğu düşük sıcaklık uygulamalarında CuO oluşmamasının sebebi ise, yeterli sıcaklığa ulaşılamaması olarak açıklanabilir.

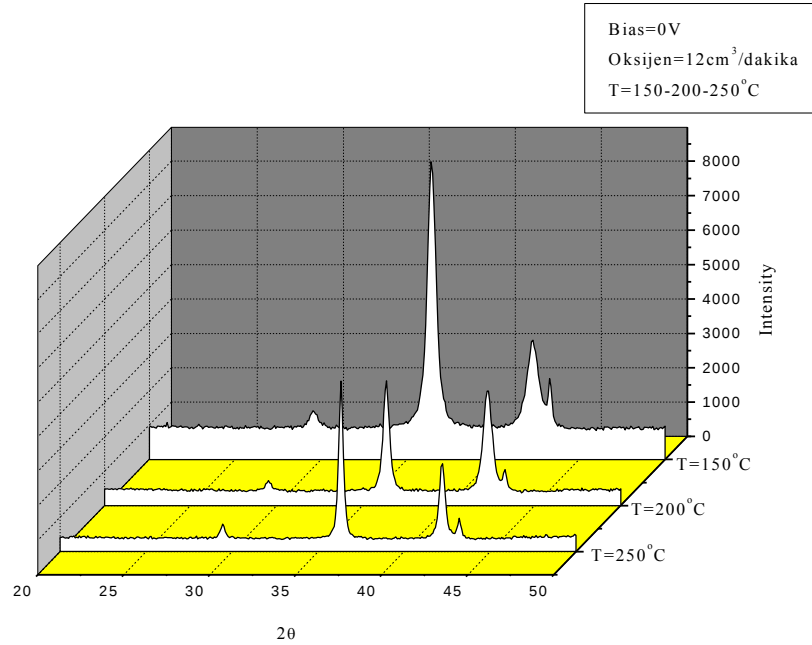


Şekil 6.11 250°C, 0V Bias voltajı, 8-12-16cm³/dakika oksijen akış hızında biriktirilen ince filmlere ait x-ışını difraksiyonları

Düşük oksijen miktarlarında sıcaklık, oksidasyona yardımcı olup Cu₂O miktarının artışı yönünde rol oynarken, oksijen miktarının artışıyla birlikte oksidasyonda etkin parametre olmaktan çıkmaktadır. **Şekil 6.12.** ve **Şekil 6.13.**'de farklı oksijen miktarlarında sıcaklığın oksidasyon üzerindeki etkisi gözlenebilmektedir.

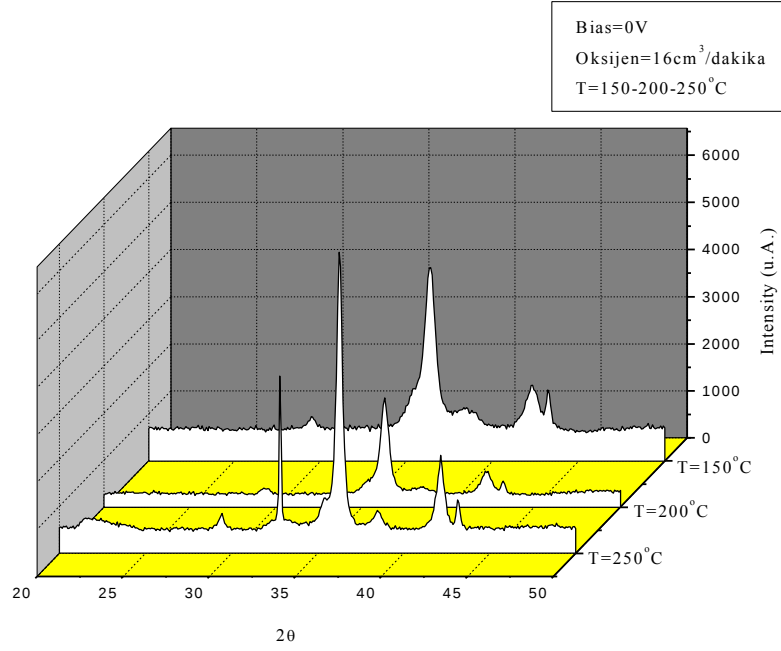


Şekil 6.12 0V Bias voltajı, 8cm³/dakika oksijen akış hızı, 150-200-250°C sıcaklık koşullarında biriktirilmiş ince filmlere ait x-ışını difraksiyonları



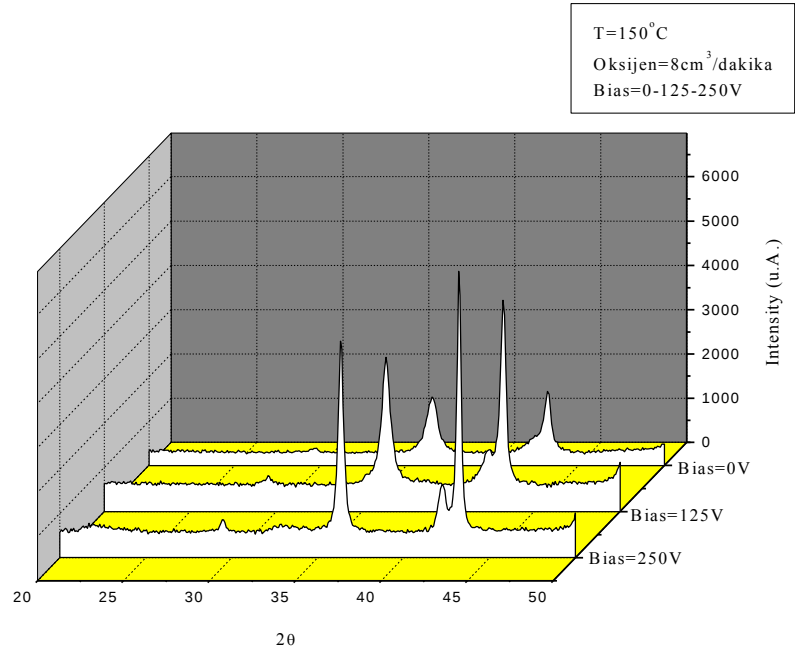
Şekil 6.13 0V Bias voltajı, 12cm³/dakika oksijen akış hızı, 150-200-250°C sıcaklık koşullarında biriktirilmiş ince filmlere ait x-ışını difraksiyonları

0V Bias voltajıyla birlikte oksijen akış hızında uç değerlerin uygulandığı biriktirme işlemlerinde ise artan sıcaklığın oksidasyonu daha da hızlandırdığı ve CuO oluşumuna olanak sağladığı görülmektedir. Şekil 6.14.'de 0V Bias voltajı, 16cm³/dakika oksijen akış hızı ve 150-200-250°C sıcaklık koşullarının uygulandığı biriktirme koşullarında elde edilen ince filmlere ait x-ışını difraksiyonları verilmiştir.

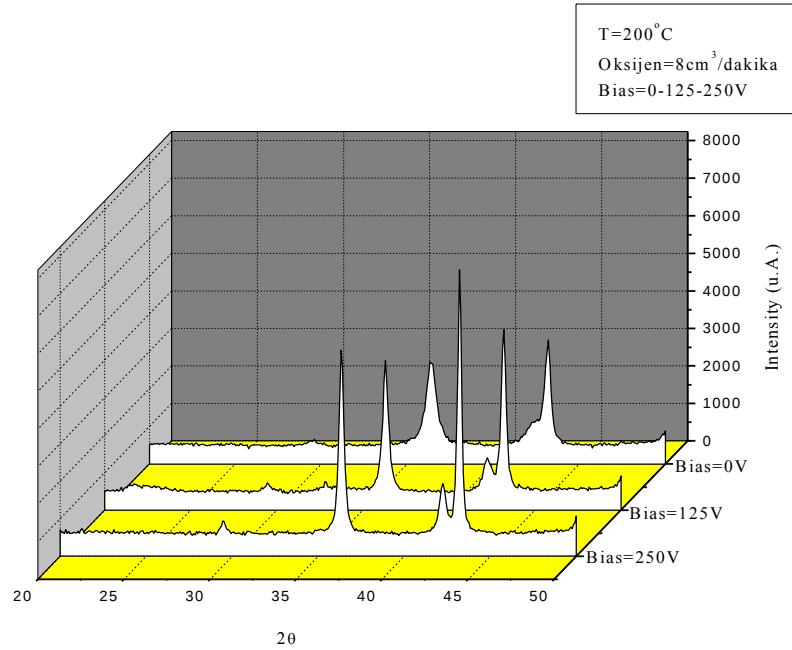


Şekil 6.14 0V Bias voltajı, 16cm³/dakika oksijen akış hızı ve 150-200-250°C sıcaklık şartlarının uygulandığı biriktirme koşullarında elde edilen ince filmlere ait x-ışını difraksiyonları

Sabit oksijen akışının uygulandığı biriktirme şartlarında, artan sıcaklıklara rağmen Bias voltajının etkisi oksitlenme miktarını azaltan yönde olmaktadır. Şekil 6.15. ve Şekil 6.16.'da farklı sıcaklık şartlarında Bias voltajının etkileri görülmektedir. Yüksek Bias voltajlarında biriktirme hızıyla orantılı olarak Cu miktarı da artmakta, yetersiz kalan oksijen miktarı sebebiyle düşük oksidasyon oranları sağlanabilmektedir. Sıcaklık, düşük oksijen miktarlarında, Bias voltajının uygulanmadığı şartlarda oksidasyon hızını artırıcı etki gösterirken, yüksek bias voltajlarında bu şekilde bir etki gösterememektedir.

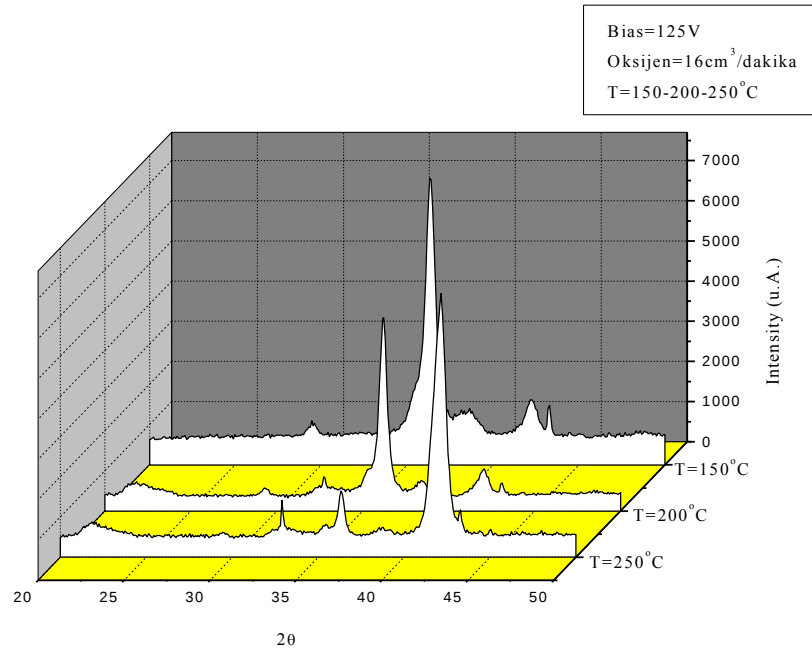


Şekil 6.15 150°C, 8cm³/dakika oksijen akış hızı, 0-125-250V b,Bias voltajı koşulları altında biriktirilmiş ince filmlere ait x-ışını difraksiyonları



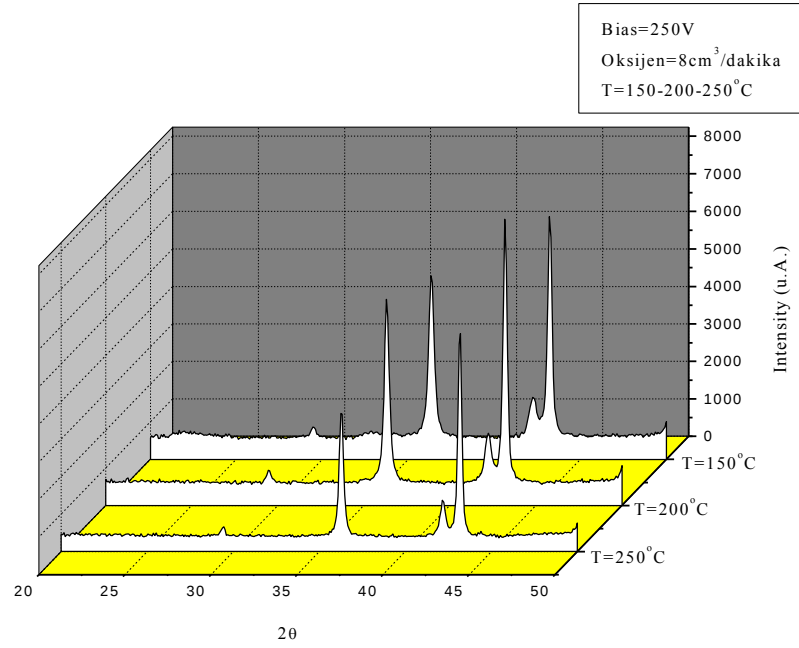
Şekil 6.16 200°C, 8cm³/dakika oksijen akış hızı, 0-125-250V Bias voltajı koşulları altında biriktirilmiş ince filmlere ait x-ışını difraksiyonları

125V Bias voltajı, oksijen akış hızı için uç değer olan $16\text{cm}^3/\text{dakika}$ akışı ve değişken sıcaklık uygulanarak biriktirilen ince filmlerde sıcaklığın artışıyla birlikte CuO oluşumunun başladığı gözlenmektedir. Düşük sıcaklıklarda Cu_2O için 100 piki 36° , ikincil pik 42° iken, CuO yapının olduğu yüksek sıcaklık ve yüksek oksijen akışı şartlarında, 42° piki 100 piki, 36° piki ise ikincil pik haline gelmektedir. **Şekil 6.17.**'de 125V Bias voltajı, $16\text{cm}^3/\text{dakika}$ oksijen akış hızı ve $150\text{-}200\text{-}250^\circ\text{C}$ sıcaklık koşullarında gerçekleştirilen biriktirme işlemi sonucunda elde edilen ince filmlere ait x-ışın difraksiyonları verilmiştir.

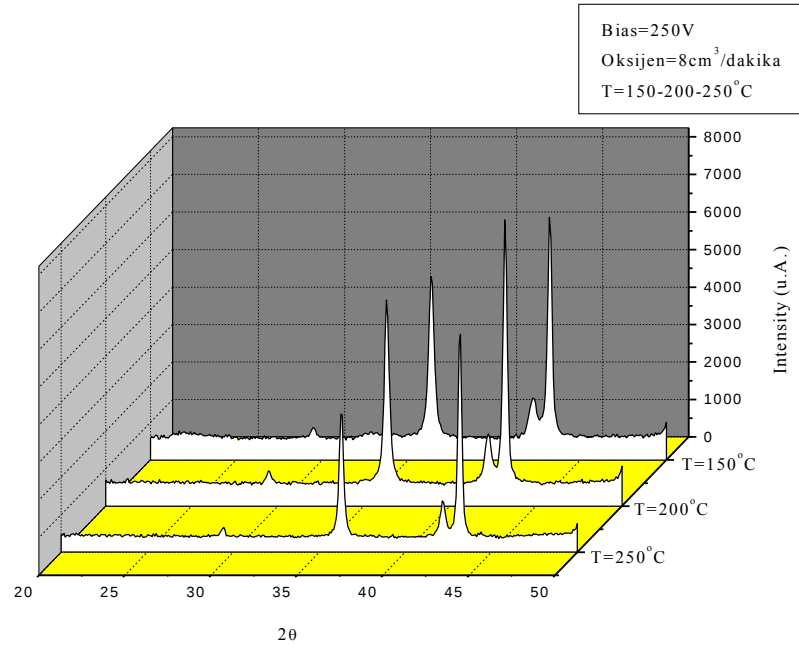


Şekil 6.17 125V Bias voltajı, $16\text{cm}^3/\text{dakika}$ oksijen akış hızı ve $150\text{-}200\text{-}250^\circ\text{C}$ sıcaklık koşullarında gerçekleştirilen biriktirme işlemi sonucunda elde edilen ince filmlere ait x-ışını difraksiyonları

Yüksek Bias voltajlarında oksijen akış hızı ile birlikte sıcaklığın artması durumunda ise, Cu piki şiddetinde artan oksijen miktarına bağlı olarak düşüş gözlenmektedir. Düşük oksijen miktarlarında Cu_2O için 100 piki 36° , ikincil pik 42° iken, yine artan oksijen ve sıcaklıkla birlikte 36° piki ikincil pik, 42° ise 100 piki haline gelmektedir. **Şekil 6.18.** ve **Şekil 6.19.**'da Bias voltajının sabit, oksijen akış hızı ve sıcaklığın değişken olduğu şartlarda biriktirilen ince filmlere ait x-ışını difraksiyonları verilmiştir.

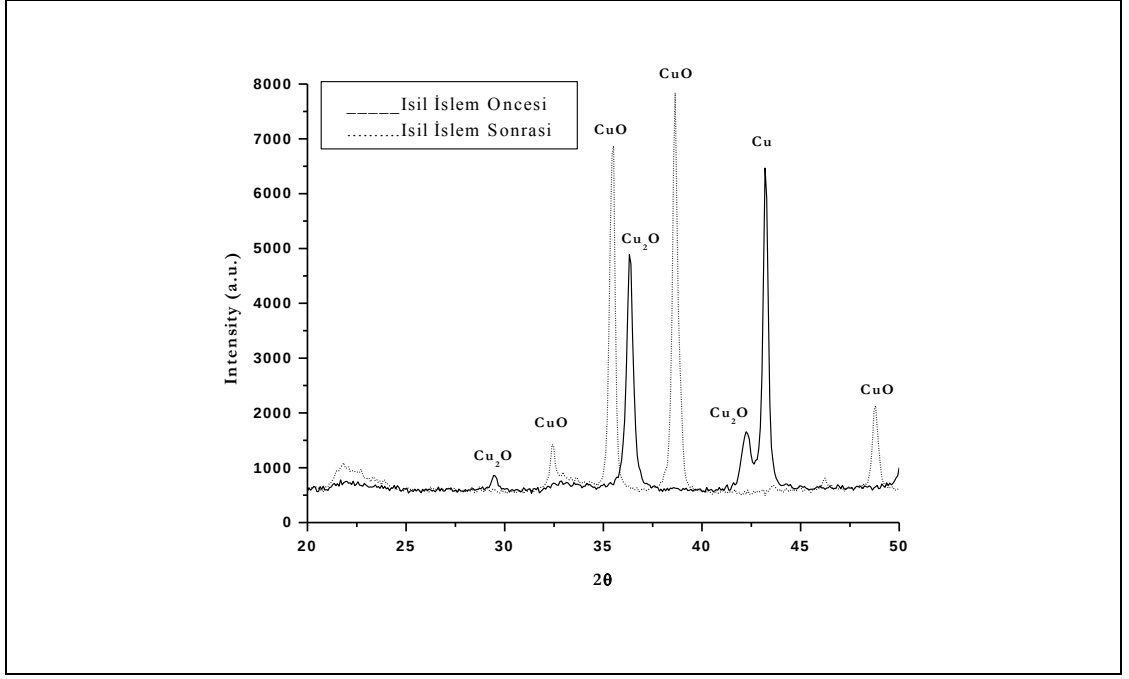


Şekil 6.18 250V Bias voltajı, 8cm³/dakika ve 150-200-250°C sıcaklık koşullarında biriktirilmiş ince filmlere ait x-ışını difraksiyonları

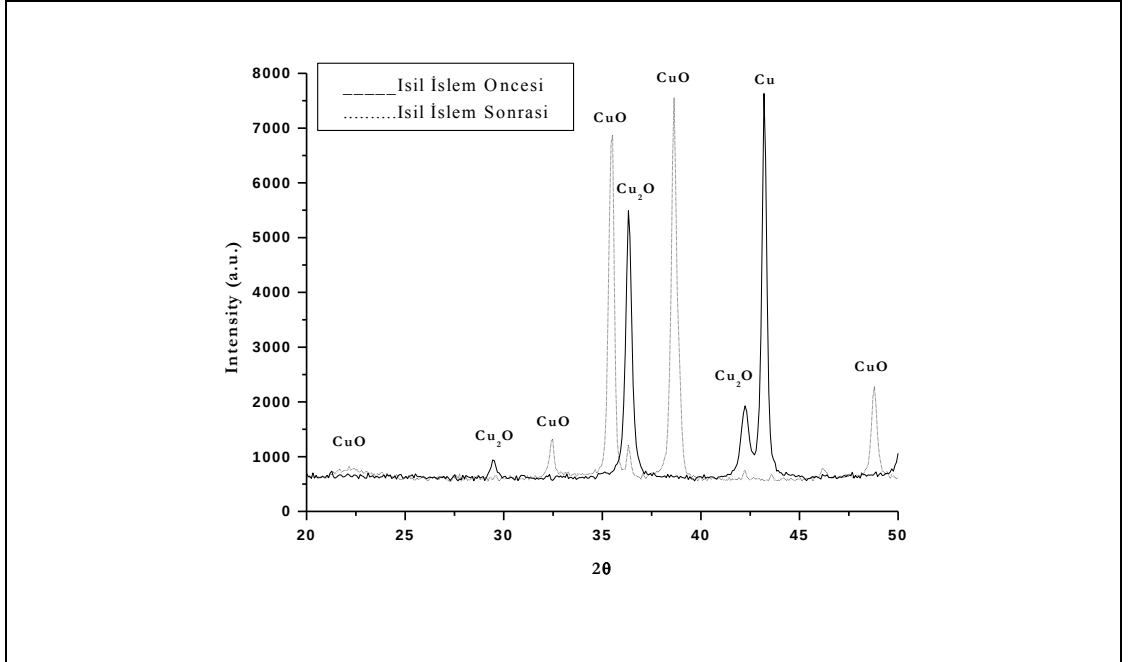


Şekil 6.19 250V Bias voltajı, 12cm³/dakika ve 150-200-250°C sıcaklık koşullarında biriktirilmiş ince filmlere ait x-ışını difraksiyonları

150°C sıcaklık, 250V Bias voltajı, 8cm³/dakika oksijen akış hızı ve 200°C sıcaklık, 250V Bias voltajı, 8cm³/dakika oksijen akış hızı koşulları altında biriktirilen ince filmler, sıcaklığa bağlı Cu₂O-CuO stabilitelerini tesbit etmek amacıyla hava atmosferi ortamında 500°C sıcaklıkta 1 saat süre ile ısıtılma işlemine tabi tutulmuştur. Isıl işlem öncesi Cu ve Cu₂O'den oluşan yapı, ısıtılma işlemi ile birlikte CuO yapısına dönüşmüştür. Cu₂O yapısının kinetik olarak CuO yapısına göre öncelikli olarak oluşmasından dolayı, 200°C sıcaklık, 250V Bias voltajı, 8cm³/dakika oksijen akış hızı şartları altında biriktirilen ince filmlerde ısıtılma işlemi öncesi görülen Cu yapısı, ısıtılma işlemi ile birlikte Cu₂O'ye dönüşmüş, ısıtılma işlemi süresinin yapının tamamının CuO'ye dönüşmesi için yeterli olmaması sebebiyle ısıtılma işlemi sonrası yapıda kalıntı Cu₂O bulunmaktadır. Biriktirme işlemi sonrası yapılan x-ışın difraksiyonu çalışmaları sonrası, 200°C sıcaklık, 250V Bias voltajı, 8cm³/dakika oksijen akış hızı koşulları altında biriktirilen ince filmlerdeki Cu/Cu₂O oranının 150°C sıcaklık, 250V Bias voltajı, 8cm³/dakika oksijen akış hızı koşulları altında biriktirilen ince filmlerdeki Cu/Cu₂O oranına göre daha büyük olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle, 150°C sıcaklık, 250V Bias voltajı, 8cm³/dakika oksijen akış hızı koşulları altında biriktirilen ince filmlerde kalıntı Cu₂O'ye rastlanmazken, 200°C sıcaklık, 250V Bias voltajı, 8cm³/dakika oksijen akış hızı koşulları altında biriktirilen ince filmlerde kalıntı Cu₂O görülmektedir. **Şekil 6.20.**'de 150°C sıcaklık, 250V Bias voltajı, 8cm³/dakika oksijen akış hızı koşulları altında biriktirilen ince filmlere, **Şekil 6.21.**'de ise 200°C sıcaklık, 250V Bias voltajı, 8cm³/dakika oksijen akış hızı koşulları altında biriktirilen ince filmlere ait ısıtılma işlemi öncesi ve sonrası yapıları gösteren x-ışın difraksiyonları verilmiştir.



Şekil 6.20 150°C sıcaklık, 250V Bias voltajı, 8cm³/dakika oksijen akış hızı koşulları altında biriktirilen ince filmlerin ısıtıl işlem öncesi ve sonrası x-ışını difraksiyonları



Şekil 6.21 200°C sıcaklık, 250V Bias voltajı, 8cm³/dakika oksijen akış hızı koşulları altında biriktirilen ince filmlerin ısıtıl işlem öncesi ve sonrasına ait x-ışını difraksiyonları

7. GENEL SONUÇLAR

Yüksek safiyette n-tipi tek kristal silisyum yarı iletken taban malzeme üzerine reaktif DC magnetron sıçratma tekniği ile, yüksek safiyette, yüksek iletkenliğe sahip, oksijen içermeyen bakır hedef malzeme kullanarak, farklı oksijen akış hızı, bias voltajı ve sıcaklıklarda bakır oksit ince film biriktirme işlemi sonucunda elde edilen bakır oksit ince film kaplamalar üzerinde yapılan x-ışını difraksiyonu ve taramalı elektron mikroskobu çalışmaları sonucunda aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir ;

- Sabit sıcaklık ve bias voltajı altında artan oksijen akış hızıyla birlikte yoğunlukta artış ve kümelerin boyutlarında büyüme gerçekleşmektedir.
- Düşük oksijen akış hızlarında anizotropik taneler gözlemlenirken, artan oksijen akışı ile birlikte izotropik yapı oluşmaktadır
- Artan sıcaklık, ince filmlerin tane boyutu ile birlikte yoğunluğunu ve ince filmlerdeki kümelerin boyutlarını düşürmektedir.
- Bias'ın biriktirilen ince filmler üzerindeki etkisi ise, tane boyutunu küçültüp yoğunluğunu arttırması şeklindedir. Artan Bias voltajı ile tane boyutu küçülmekte yoğunluk ise artmaktadır.
- Artan oksijen akış hızı oksidasyon miktarını arttırmakta, bu artışa bağlı olarak da Cu_2O oluşumu artmakta, bununla birlikte yapıdaki Cu oranının azalmaktadır.
- Artan Bias voltajı ile biriktirme hızı artmakta, bu durumda da O_2 -Cu oranı düşmektedir. Azalan Cu- O_2 oranı ise Cu_2O oluşumuna olumsuz etkimektedir
- Sıcaklık ve oksijen miktarındaki artışla birlikte ince filmlerdeki Cu miktarında azalma, Cu_2O miktarında artış ve CuO oluşumu gözlenmektedir.
- Düşük Bias voltajı, düşük sıcaklık yüksek oksijen akış hızı uygulamalarında ise, sıcaklık yetersiz geldiği için CuO oluşumu gerçekleşmemektedir.

- Düşük oksijen miktarlarında sıcaklık, oksidasyona yardımcı olup Cu_2O miktarının artışı yönünde rol oynarken, oksijen miktarının artışıyla birlikte oksidasyonda etkin parametre olmaktan çıkmaktadır.
- 0V Bias voltajıyla birlikte oksijen akışında uç değerlerin uygulandığı biriktirme işlemlerinde ise artan sıcaklığın oksidasyonu daha da hızlandırdığı ve CuO oluşumuna olanak sağlamaktadır.
- Yüksek Bias voltajlarında biriktirme hızıyla orantılı olarak Cu miktarı da artmakta, yetersiz kalan oksijen miktarı sebebiyle düşük oksidasyon oranları sağlanabilmektedir
- Hava atmosferi ortamında 500°C sıcaklıkta 1 saat süre ile ısıtıl işlem sonrası Cu_2O yapısı CuO yapısına dönüşmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] **Hovel, H. J.**, 1975. Semiconductors and Semimetals volume II, Solar Cells
- [2] **Messenger, R., Ventre, J.**, 2000. Photovoltaic System Engineering
- [3] **Maissel, L.I., Glang, R.**, Handbook of Thin Film Technology
- [4] **Yoon, K.H., Choi, W.J., Kang, D.H.**, 2000. Photoelectrochemical properties of copper oxide thin films coated on an *n*-Si substrate, Thin Solid Films 372, 250-256
- [5] **Von Richthofen, A., Domnick, R., Cremer, R.**, 1996. Preparation of cuprite (Cu_2O), paramelaconite ($\text{Cu}_3^{2+}\text{Cu}_2^{1+}\text{O}_4$) and tenorite (CuO) with magnetron sputtering ion plating: characterization by EPMA, XRD, HEED and SEM, Fresenius Anal. Chem.
- [6] **Ghosh, S., Avasthi, D.K., Shah, P., Ganesan, V., Gupta, A., Sarangi, D., Bhattacharya, R., Assman, W.**, 2000. Deposition of thin films of different oxides of copper by RF reactive sputtering and their characterization, Vacuum, vol. 57, 377-385
- [7] **Gao, W., Gong, H., He, J., Thomas, A., Chan, L., Li, S.**, 2001. Oxidation behaviour of Cu thin films on Si wafer at 175-400°C, Materials Letters, 51, 78-84
- [8] **Nancheva, N., Docheva, P., Misheva, M.**, 1999. Defects in Cu and Cu-O films produced by reactive magnetron sputtering, Materials Letters, vol. 39, 81-85
- [9] <http://www.webelements.com/webelements/elements/text/Cu/Key.html>
- [10] **Nair, M.T.S., Guerro, L., Arenas, O.L., Nair, P.K.**, 1999. Chemically deposited copper oxide thin films: structural, optical and electrical characteristics, Applied surface sciences, vol. 150, 143-151
- [11] **Markvart, T.**, 1994., Solar Electricity
- [12] **Roberts, S.**, 1991. Solar Electricity
- [13] **Möller, H.J.** 1993. Semiconductors For Solar Cells
- [14] **(Ed.) John Wiley and Sons**, 1984. Encyclopedia of Semiconductor Technology, New York
- [15] **Mathew, X., Mathews, N.R., Sebastian, P.J.**, 2001. Temperature dependence of the optical transitions in electrodeposited Cu_2O thin films Solar Energy Materials & Solar Cells 70, 277-286
- [16] **Klein, L.C.**, 1988. Sol-Gel Technologie For Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics and Specialty Shapes
- [17] **Arpaç, E., Avcı, G., İnan, O.**, 1996. Özel Amaçlı Alüminyum Folyolarda Kompozit Kaplama, Tübitak Raporu
- [18] **Klein, L.C.**, 1994. Sol-Gel Optics: Processing and Application
- [19] **Pérez-Robles, J.F., García-Rodríguez, F. J., Yáñez-Limón J. M., Espinoza-Beltrán, F. J., Vorobiev, Y. V., González-Hernández, J.**, 1999. Characterization of sol-gel glasses with different copper concentrations treated under oxidizing and reducing conditions, Journal of Physics and Chemistry of Solids, Volume 60, Issue 10, 1729-1736

- [20] **Morosanu, C. E.**, 1990. Thin Films By Chemical Vapour Deposition
- [21] **Chopra, K. L.**, 1969. Thin Film Phenomena
- [22] **George, J.**, 1992. Preparation of Thin Films
- [23] **Anderson, J.C.**, 1966. The Use Of Thin Films In Physical Investigations, London, England
- [24] **Musa, A.O., Akomolafe, T., Carter, M. J.**, 1998. Production of cuprous oxide, a solar cell material, by thermal oxidation and study of its physical and electric properties, Solar Energy Materiasl and Solar Cells, 51, 305-316
- [25] **Stuart, R.V.**, 1983. Vacuum Technology., Thin Films And Sputtering, Orlando, Florida
- [26] **Townsend, P.D., Kelly, J.C., Hartley, N.E.W.**, 1976. Ion Implantation, Sputtering and Their Applications
- [27] **Richardt, A., Durant, A. M.**, 1994. LE VIDE Les couches minces Les couches dures, Editions IN FINE, Paris, France
- [28] **Smith, D. L.**, Thin-film deposition, 1995.
- [29] **Ohring, M.**, 1992. The Materials Science of Thin Films, Academic Press, U.S.A.
- [30] **Muthe, K. P., Vyas, J. C., Narang, Savita N., Aswal, D. K., Gupta, S. K., Bhattacharya, Debarati, Pinto, R., Kothiyal, G. P. and Sabharwal, S. C.**, 1998. A study of the CuO phase formation during thin film deposition by molecular beam epitaxy, Thin Solid Films, Volume 324, Issues 1-2, 37-43

ÖZGEÇMİŞ

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa No
Şekil 2.1 Bakır oksit yapıları; (a) küproz oksit (b) küprik oksit	3
Şekil 3.1 Çok katlı güneş pili yapısı	7
Şekil 3.2 (a) Yalıtkan silisyum yapısı, (b) Bir bağı koparılmış silisyum yapısı	9
Şekil 3.3 (a) <i>n</i> -tipi dopanta sahip silisyum, (b) <i>p</i> -tipi dopanta sahip silisyum	10
Şekil 3.4 (a) Homojen, (b) heterojen, (c) schottky, (d) metal-yalıtkan-yarıiletken jonksiyon yapıları	12
Şekil 3.5 <i>p-n</i> jonksiyon yapısı; (-)toplayıcı iyon, (+)donör iyon, ○boşluk, ●elektron	13
Şekil 3.6 Işık tarafından oluşturulan elektron boşluğu çiftleri	14
Şekil 4.1 Elektron demeti destekli buhar biriktirme sistemi ekipmanı	17
Şekil 4.2 İyon demeti destekli buhar biriktirme sistemi ekipmanı	18
Şekil 4.3 RF sıçratma cihazı	24
Şekil 4.4 DC magnetron sıçratma sistemi	25
Şekil 4.5 Sıcaklık-basınç değişimine göre kararlı bakır-bakır oksit yapıları	26
Şekil 4.7 30, 150 ve 300°C taban malzeme sıcaklıklarında elde edile oksit yapıların AFM görüntüleri	27
Şekil 5.1 Kaplama cihazının önden şematik görünüşü	30
Şekil 5.2 Kaplama cihazının üstten görünüşü	31
Şekil 6.1 (a) 250°C sıcaklık, 0V Bias voltajı, 8 cm ³ /dakika oksijen akış hızı,(b) 250°C sıcaklık, 0V Bias voltajı, 12 cm ³ /dakika oksijen akış hızı, (c) 250°C sıcaklık, 0V Bias voltajı, 16 cm ³ /dakika oksijen akış hızı altında biriktirilmiş ince filmlere ait 3125× büyütme mikrogramflar	36
Şekil 6.2 (a) 250°C sıcaklık, 0V Bias voltajı, 8 cm ³ /dakika oksijen akış hızı,(b) 250°C sıcaklık, 0V Bias voltajı, 12 cm ³ /dakika oksijen akış hızı, (c) 250°C sıcaklık, 0V Bias voltajı, 16 cm ³ /dakika oksijen akış hızı altında biriktirilmiş ince filmlere ait 50000 büyütme mikrogramflar	37
Şekil 6.3 Sabit bias voltajı (0 V), oksijen akış hızı (8 cm ³ /dakika) ve (a)150, (b)200, (c)250°C değişken sıcaklık koşullarında biriktirilen ince filmlere ait mikrogramflar	38
Şekil 6.4 (a) 250 V bias voltajı, 12 cm ³ /dakika oksijen akışı, 150 °C sıcaklık, (b) 250V bias voltajı, 12 cm ³ /dakika oksijen akış hızı, 200 °C sıcaklık ve (c) 250V bias voltajı, 12 cm ³ /dakika oksijen akış hızı, 250 °C sıcaklık koşullarında biriktirilen ince filmlere ait 3125 büyütmedeki mikrogramflar	39

- Şekil 6.5** (a) 250 V bias voltajı, 12 cm³/dakika oksijen akışı, 150 °C sıcaklık, (b) 250V bias voltajı, 12 cm³/dakika oksijen akış hızı, 200 °C sıcaklık ve (c) 250V bias voltajı, 12 cm³/dakika oksijen akış hızı, 250 °C sıcaklık koşullarında biriktirilen ince filmlere ait 50000× büyütmedeki mikrograflar 40
- Şekil 6.6** (a) 150°C sıcaklık, 8 cm³/dakika oksijen akışı, 0V bias, (b) 150°C sıcaklık, 8 cm³/dakika oksijen akış hızı, 125V bias, (c) 150°C sıcaklık, 8 cm³/dakika oksijen akışı, 250V bias şartlarında biriktirilen ince filmlerin 3125× büyütmedeki SEM mikrografları 41
- Şekil 6.7.** (a) 150°C sıcaklık, 8 cm³/dakika oksijen akışı, 0V bias, (b) 150°C sıcaklık, 8 cm³/dakika oksijen akışı, 125V bias, (c) 150°C sıcaklık, 8 cm³/dakika oksijen akış hızı, 250V bias şartlarında biriktirilen ince filmlerin 50000× büyütmedeki SEM mikrografları 42
- Şekil 6.8** 150°C sıcaklık, 0V Bias ve 8-12-16 cm³/dakika oksijen akış hızı koşullarında biriktirilen numunelere ait x-ışını difraksiyonları 43
- Şekil 6.9** 200°C, 12cm³/dakika oksijen akış hızı, 0-125-250 V Bias voltajı şartlarında biriktirilen ince filmlere ait x-ışını difraksiyonları 44
- Şekil 6.10** 250°C, 16cm³/dakika oksijen akış hızı, 0-125-250 V Bias voltajı koşullarında biriktirilen ince filmlere ait x-ışını difraksiyonları 44
- Şekil 6.11** 250°C, 0V Bias voltajı, 8-12-16cm³/dakika oksijen akış hızında biriktirilen ince filmlere ait x-ışını difraksiyonları 45
- Şekil 6.12** 0V Bias voltajı, 8cm³/dakika oksijen akış hızı, 150-200-250°C sıcaklık koşullarında biriktirilmiş ince filmlere ait x-ışını difraksiyonları 46
- Şekil 6.13** 0V Bias voltajı, 12cm³/dakika oksijen akış hızı, 150-200-250°C sıcaklık koşullarında biriktirilmiş ince filmlere ait x-ışını difraksiyonları 46
- Şekil 6.14** 0V Bias voltajı, 16cm³/dakika oksijen akış hızı ve 150-200-250°C sıcaklık şartlarının uygulandığı biriktirme koşullarında elde edilen ince filmlere ait x-ışını difraksiyonları 47
- Şekil 6.15** 150°C, 8cm³/dakika oksijen akış hızı, 0-125-250V b,Bias voltajı koşulları altında biriktirilmiş ince filmlere ait x-ışını difraksiyonları 48
- Şekil 6.16** 200°C, 8cm³/dakika oksijen akış hızı, 0-125-250V Bias voltajı koşulları altında biriktirilmiş ince filmlere ait x-ışını difraksiyonları 48
- Şekil 6.17** 125V Bias voltajı, 16cm³/dakika oksijen akış hızı ve 150-200-250°C sıcaklık koşullarında gerçekleştirilen biriktirme işlemi sonucunda elde edilen ince filmlere ait x-ışını difraksiyonları 49
- Şekil 6.18** 250V Bias voltajı, 8cm³/dakika ve 150-200-250°C sıcaklık koşullarında biriktirilmiş ince filmlere ait x-ışını difraksiyonları 50
- Şekil 6.19** 250V Bias voltajı, 12cm³/dakika ve 150-200-250°C sıcaklık koşullarında biriktirilmiş ince filmlere ait x-ışını difraksiyonları 50
- Şekil 6.20** 150°C sıcaklık, 250V Bias voltajı, 8cm³/dakika oksijen akış hızı koşulları altında biriktirilen ince filmlerin ısıtılma işlem öncesi ve sonrası x-ışını difraksiyonları 52

Şekil 6.21 200°C sıcaklık, 250V Bias voltajı, 8cm³/dakika oksijen akış hızı koşulları altında biriktirilen ince filmlerin ısıt işlem öncesi ve sonrasına ait x-ışını difraksiyonları 52

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Bakır oksit yapıları, düşük maliyetli güneş pili uygulamalarında kullanım alanları bulmaktadır. Düşük maliyetin yanı sıra, toksik olmaması, yüksek teorik güneş pili verimi, kolay elde edilebilirliği ve oksit tabaka oluşumunun kolaylığı, bakır oksit yapıların tercih edilmesinin nedenleri olarak gösterilmektedir.

Küproz oksit, yani Cu_2O , 2.2 eV band aralığına sahip p-tipi bir yarıiletken ve güneş pili uygulamalarında kullanılmaktadır. Küprik oksit, yani CuO ise, yüksek güneş emiciliği ve düşük ısı yayılım özellikleri nedeniyle, güneş ısı enerjisi kollektörlerinde seçici-emici yüzey olarak kullanılmaktadır. Farklı bakır oksit yapılarını metalik bakırın termal oksidasyonu, elektroliz, kimyasal oksidasyon ve sıçratma teknikleri ile elde etmek mümkündür. Reaktif sıçratma tekniği, ince film üretiminde uzun zamandır uygulanmaktadır. Bu teknikte, elementel hedef malzemeler kullanılmakta, biriktirme koşulları film özelliklerinin belirlenmesinde büyük rol oynamaktadır [1,2,3].

Bu çalışmada, solar fotovoltaik uygulamalara yönelik olarak, yüksek safiyette n-tipi tek kristal silisyum yarı iletken taban malzeme üzerine reaktif DC magnetron sıçratma tekniği ile, yüksek safiyette, yüksek iletkenliğe sahip, oksijen içermeyen bakır hedef malzeme kullanarak, farklı oksijen akış hızı, bias voltajı ve sıcaklıklarda bakır oksit ince film biriktirme işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ince filmlerin faz yapıları x-ışınları difraksiyonu metodu ile belirlenmiştir. Mikro yapı karakterizasyon çalışmaları ise taramalı elektron mikroskobu ile gerçekleştirilmiştir.

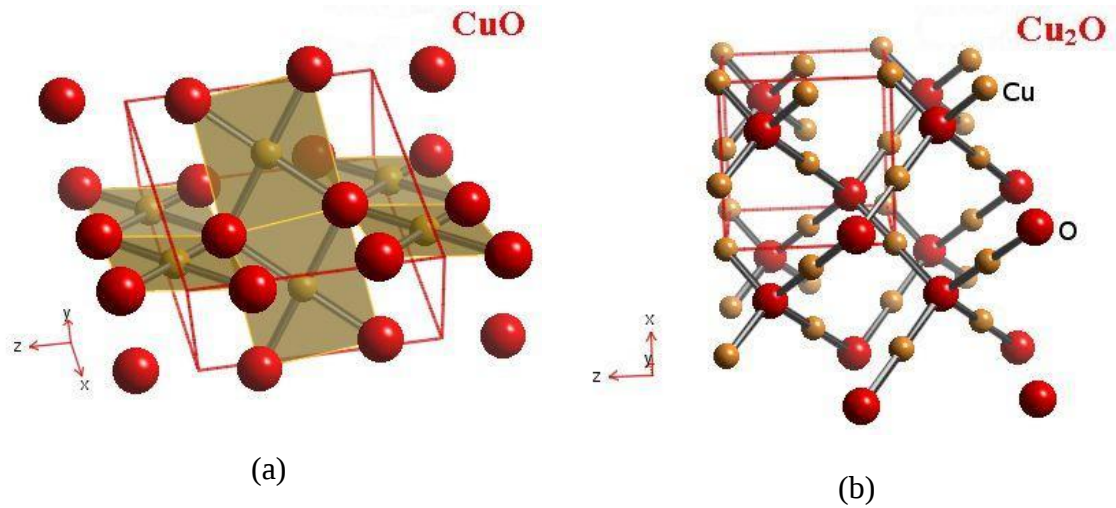
2. BAKIR OKSİT YAPILAR

Fotoelektro kimyasal hücreler, efektif birer güneş enerjisi konvertörü olarak kabul edilmektedirler. Güneş enerjisinin en kolay ulaşılabilen enerji olması, çevre kirleticisi sonuçları olmaması gibi özelliklerinden dolayı, bu enerji türüne olan ilgi hayli yükündür. Fotoelektrokimyasal hücreler güneş enerjisini, suyun foto elektrolizle ayrıştırılmasıyla elde edilen hidrojen gibi, depolanabilir kimyasal enerjiye çevirmekte kullanılmaktadırlar. Bu hücrelerde yaşanan temel problem efektif ve kalıcı yarıiletken fotoelektrot hücre üretimidir [4]. Bakır oksit yapıları, düşük maliyetli güneş pili uygulamalarında kullanım alanları bulmaktadır. Düşük maliyetin yanı sıra, toksik olmaması, teorik güneş pili verimi %18 olması, kolay ulaşılabilirliği ve oksit tabaka oluşumunun kolaylığı da, bakır oksit yapıların tercih edilmesinin diğer nedenleri olarak gösterilebilmektedir. Cu_2O esaslı heterojonksiyonlar üzerine yapılan ilk denemelerde umut verici sonuçlara ulaşılmasıyla konu üzerinde araştırmalar yoğunlaştırılmıştır. CuO/Cu yapısının selektif solar termal adsorban olarak kullanılması fikri ilk olarak Roots tarafından ortaya atılmıştır. Bakır oksit yapıların kullanıldığı diğer bir sistem ise yüksek sıcaklık malzemeleridir. Bakır oksit yapılar günümüzde yüksek sıcaklık süper iletken teknolojilerinde yer almaktadır [5].

Farklı bakır oksit yapılarını metalik bakırın termal oksidasyonu, elektroliz, kimyasal oksidasyon ve sıçratma teknikleriyle elde etmek mümkündür [5]. Elementel hedef malzemeler kullanarak ince film üretiminde kullanılan reaktif sıçratma tekniği uzun zamandır bilinmektedir. Bu teknikte, biriktirme koşulları film özelliklerinin belirlenmesinde en büyük rolü oynamaktadır [6].

Bakır, yüksek iletkenlik ve elektriksel difüzyona karşı direncinden dolayı ultra-büyük ölçekli entegre teknolojisinde alüminyumun yerini almaya adaydır. Ancak bir takım bulgular bakır üzerinde yoğun çalışmalar yapılması gerektiğini ortaya koymuştur. Örneğin bakırın düşük sıcaklıklardaki yüksek oksidasyon eğilimi ve SiO_2 içine difüzyonu, bakır bazlı bağlantılı uygulamalarda iki önemli engel teşkil etmektedir.

Daha ileri oksidasyonu engelleyen ince ve yoğun bir oksit tabakası oluşturan alüminyumun tersine, bakır oksitler düşük pasif oksit tabakasına sahiptir. Bakır oksitlerde oksit tabakası ihmal edilemeyecek derecede ilerleyip interconnection'a ciddi hasar verebilmektedir. Bu sebeple bakır filmlerin oksidasyon ve pasivasyon özelliklerini ortaya çıkarmak, orta ve düşük sıcaklıklarda kullanılan bakır filmlerin fabrikasyon ve entegre devre uygulamaları açısından önemlidir. Her ne kadar elementel bakırın oksidasyonu üzerindeki çalışmalar orta ve yüksek sıcaklık aralıkları için yoğunlaşmış olsa da, sonuçlar hala netlik kazanmamıştır. Bakırın kükrik oksit (CuO) ve küproz oksit (Cu_2O) olmak üzere iki temel oksiti bulunmaktadır. Bu oksitlerin oluşumu oksidasyonun meydana geldiği koşullara bağlıdır [7]. Metalik bakır, CuO ve Cu_2O farklı kristal yapılara sahiptir. CuO elektriksel olarak nötr davranıp Cu_2O filmi içindeki elektriksel aktif bakır iyon boşluklarının yerini alırken, Cu_2O bakır boşluklarından dolayı p-tipi iletkenlik göstermektedir. CuO 'ın Cu_2O 'ya kolay redüksiyonu ve Cu_2O 'nun yüksek stabilitesi, Cu_2O 'deki oksijen bağ enerjisinin CuO 'dekenden çok daha yüksek olmasına bağlıdır. Bununla beraber CuO , 1,5 eV gibi daha küçük bir bant boşluğuna sahip olmasından dolayı, Cu_2O 'dan daha yüksek solar absorpsiyona sahiptir [8]. Cu_2O ve CuO yapıları Şekil 2.1.'de gösterilmiştir [9].



Şekil 2.1 Bakır oksit yapıları; (a) küproz oksit (b) kükrik oksit

Bakır oksit (Cu_2O) 2 eV bant aralığına sahip p-tipi yarı iletkenidir. Polikristalin ince ve kalın filmler, bakırın termal ve kimyasal oksidasyonu, elektrodopolama ve reaktif sıçratma gibi birçok teknikle hazırlanabilmektedir. Ham bakır seçici yüzeyler hazırlamak için de benzer teknikler uygulanabilir. Hemen hemen bütün bu

uygulamalarda oksit tabaka, metal altlık üzerinde oluşturulmuştur. Cam altlık üzerinde depolama için uygulanan teknikler vakum buharlaştırma ve reaktif sıçratmadır.

Ristol ve ekibi, 1985 yılında kimyasal depolama yöntemi ile cam altlık üzerinde Cu_2O ince film oluşturmaya yönelik metodu ortaya koymuşlardır. Metod, altlığın bakır iyonları içeren sıcak NaOH çözeltisi içerisine 5-40 defa daldırılmasıyla farklı kalınlıklarda bakır kaplanması şeklinde uygulanmaktadır. Bu teknik aynı zamanda ZnO ince film depolamak içinde kullanılmaktadır [10].

3. SOLAR FOTOVOLTAİK HÜCRELER

Güneş pilleri genel anlamda fotovoltaiik hücreler aracılığı ile enerji dönüşümü işlemlerinde kullanılan sistemler olarak tanımlanabilir. Güneş pili sistemleri yarı iletken malzemelerden oluşmaktadır. En yaygın kullanım alanı olarak modüller gösterilebilir.

Günümüzde bir çok türde güneş pili pazardaki yerini almışken bir çok türün de araştırma geliştirme çalışmaları halen devam etmektedir. Bu çalışmalardaki amaç en düşük maliyetli ve en yüksek enerji dönüşüm verimine sahip malzeme üretmek ve uygun yapıya ulaşmaktır [11].

Güneş pillerinin büyük bir çoğunluğu silisyum esaslıdır. Farklı türde malzemeler kullanmak da söz konusudur, ancak silisyum en iyi sonuç veren ve en ucuz malzeme olarak tercih edilmektedir [12].

Uygun malzemelerin fotovoltaiik özelliklerini kullanarak güneş ışığını doğrudan elektriğe çevirmek, uygulanabilecek en başarılı enerji dönüşüm prosesidir. Güneş enerjisi üzerine yapılan çalışmalar yüzyılı aşkın bir süredir devam etmektedir. Son otuz yıllık periyotta ise bu konu üzerinde olağan üstü gelişmeler sağlanmıştır. İlk uygulama alanı olarak uzay araçları düşünülmüşken, günümüzde kara uygulamaları için de çalışmalar ve uygulamalar devam etmektedir. Fosil yakıt kaynaklarının kısıtlı oluşu, çevre üzerindeki olumsuz etkileri gibi sebepler, fosil yakıtlar dışındaki enerji kaynaklarının ortaya çıkarılmasının gerekliliğini ortaya koymaktadır. Doğurduğu çevresel problemler sebebiyle de nükleer enerji de uzun vadede terk edilmesi gereken bir enerji kaynağı olarak görülmektedir. Bu çerçeveden bakıldığında dünya çapında enerji problemlerini çözmek için en akla yakın alternatif olarak görülmektedir.

Solar hücreler 1839 yılında, katıların elektrolitler içindeki davranışları üzerine araştırmalar yapan Becquerel tarafından icad edilmiştir. Becquerel çalışmalarında, uygun çözeltiliye daldırılan metal bir plakanın güneş ışığına maruz bırakıldığında düşük miktarda akım ve voltaj oluştuğu sonucunu ortaya çıkarmıştır. Önemli sayılabilecek sonuç veren ilk malzemeler (1876) günümüzde de halen yarı iletken

teknolojisinde yoğunlukla kullanılmakta olan selenyum ve daha sonra da küproz oksit olmuştur. Teknolojik açıdan gelişim 1954 yılında silisyum p-n jonksiyonların geliştirilmesi ile başlamıştır. Bu çalışmalar sonucu geliştirilen silisyum güneş pilleri sayesinde güneş ışığının yüksek bir verimlilikle elektriğe çevirilmesi sağlanmıştır. Silisyum güneş pillerinin geliştirilmesini bakır sülfür/kadmiyum sülfür heterojonksiyonların geliştirilmesi takip etmiştir. Bu araştırmalar ince film güneş pilleri üzerine yapılan çalışmaların temelini oluşturmaktadır. Bu çalışmaları takip eden uygulamalar uzay araştırmalarına değin küçük çaplı kalmıştır. Dayanıklı ve güvenilir enerji kaynakları olmaları, güneş pillerinin bu çalışmalarda tercih edilmelerini sağlamıştır. 1958 yılında ilk silisyum güneş pili, uzay aracında kullanılmıştır.

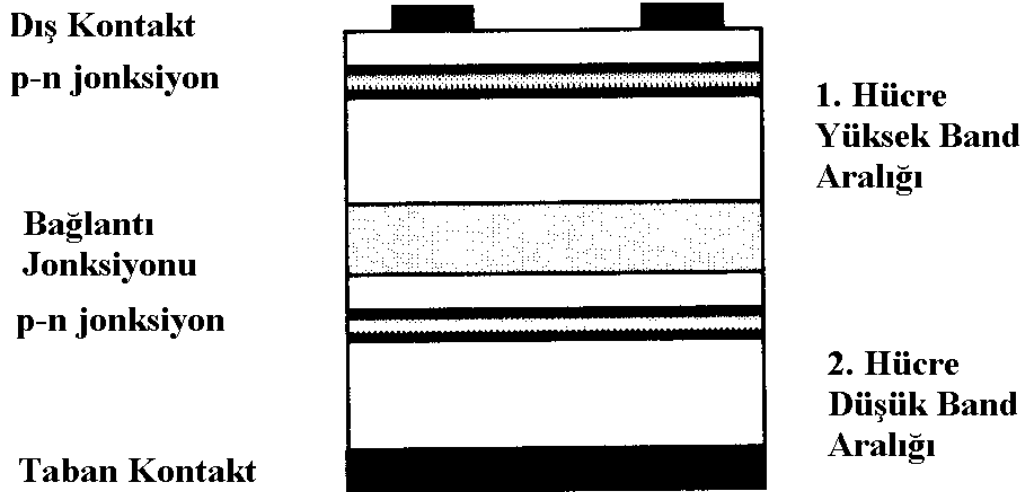
Güneş pillerinin kara uygulamalarında alternatif enerji kaynağı olarak ortaya çıkışı, 1970'lerde Orta Doğu'da yaşanan politik kriz ve bu krizin bir sonucu olarak ortaya çıkan yakıt ambargosu, aynı zamanda da fosil yakıt kaynaklarının yakın zamanda tükenebileceğinin belirlenmesini takiben gerçekleşmiştir. Güneş pilleri üzerine yapılan araştırmalardaki artış silisyum güneş pillerinin veriminin artıp üretim maliyetlerinin düşürülmesiyle kalmamış, aynı zamanda da yeni fotovoltaiik malzeme ve cihazların geliştirilmesini sağlamıştır.

1980'lerin başından itibaren yeni güneş pili malzemeleri ve yeni nesil cihazlar pilot ölçülerde kullanılmaya başlanmıştır. Beklenen verimliliğin sadece laboratuvar ölçülerinde sağlanabilmesi nedeniyle, güneş pili teknolojisi pazardaki istenilen rekabet ölçeklerine ulaşamamıştır. Fosil yakıtların ve nükleer enerjinin pahalı olmayışı da fotovoltaiik enerjinin önündeki diğer bir engeldir. Ancak günümüzde kullanılan enerji kaynaklarının yan etkileri ve üretim koşulları göze alındığında, fotovoltaiik enerji kaynaklarının yaygın kullanımı kaçınılmaz olacaktır. Fotovoltaiik enerji teknolojileri üzerine yapılan çalışmalar ve teknolojinin hızlı bir şekilde gelişmesi göz önüne alındığında, fotovoltaiik teknolojinin geleceğin enerji kaynağı olduğu yadsınamaz bir gerçektir [13].

3.1 Güneş Pili Türleri

3.1.1 Çok Katlı Yapılar

Hetero yapıdaki güneş pillerinin ortaya çıkışından itibaren, güneş ışığı spektrumundan, farklı bant açıklıklarına sahip yarı iletkenler kullanılarak daha efektif yararlanılabilmesi, araştırma çevrelerinde tartışma konusu olmuştur [13]. Heterojonksiyon güneş pillerinde en üst tabakadaki yapı en yüksek bant aralığına sahip malzemeden oluşmaktadır. Böylelikle yüksek enerjili fotonlar bu yapı tarafından absorblanmakta, bu yapıyı daha düşük enerjili fotonları efektif olarak absorbe edebilecek daha küçük bant aralığına sahip bir yapı takip etmektedir. Junctionlar seri halinde tasarlanmışsa, eşit akımlar oluşturmak zorundadırlar. Çok katlı güneş pili yapısı Şekil 3.1.'de verilmiştir [11].



Şekil 3.1 Çok katlı güneş pili yapısı

3.1.2 Toplayıcı Sistemli Güneş Pilleri

Güneş ışıklarını ayna ve lensler yardımıyla toplamanın ilk önemli sebebi, güneş pili maliyetlerini düşürmekte oynadığı önemli roldür. Bu sistemin hayata geçmesi içinde güneş ışınlarını toplamakta kullandığımız sistemin, aynı boyutlardaki güneş pilinden düşük maliyetli olması gerekmektedir. İkinci sebep ise, yüksek verime sahip sofistike tasarlanmış sistemlerde, kollektör kullanmadan istenilen verime ulaşmanın mümkün olmamasıdır. Son yıllarda yapılan çalışmalar, güneş ışığı toplayıcılarıyla birlikte

kullanılan sistemlerin, bu toplayıcılar olmadan kullanılan sistemlere göre çok daha verimli çalıştığını ortaya çıkarmıştır [11].

3.1.3 İnce Film Güneş Pilleri

İnce film güneş pilleri, cam, seramik, metal, plastik veya başka bir yarı iletken üzerine biriktirilmiş polikristalin ya da amorf haldeki aktif yarı iletkenlerden oluşmaktadır. Buharlaştırma, CVD, PVD gibi tekniklerle farklı özellik ve bileşimde ince film güneş pili biriktirmek söz konusudur. Bu tür hücrelerde istenen önemli nokta film kalınlığıdır. İnce film, güneş ışıklarını absorblayabilmek için, güneş ışığının yüksek dalga boylarından daha yüksek absorpsiyon katsayısına sahip olmalıdır. Böylelikle ışığın büyük bir çoğunluğu absorbe edilir. İkinci önemli nokta ise difüzyon mesafesinin film kalınlığından büyük olmasıdır. Böylelikle ışık kaynakları toplanmış olur. Bu sebeplerle ince film güneş pilleri, yüksek absorpsiyon kapasitesine ve direkt bant aralığına sahip yarı iletkenlerden oluşur.

İnce film tekniği sayesinde, diğer yollarla üretilmesi çok zor veya pahalı olan komplike yapıları oluşturmak mümkün hale gelmiştir. Amorf veya polikristalin yapıya sahip ince film güneş pillerinin dezavantajları, tek kristal yapılara göre, yüksek hata yoğunluğunun yol açtığı düşük verim ve kararlılıklarıdır [13].

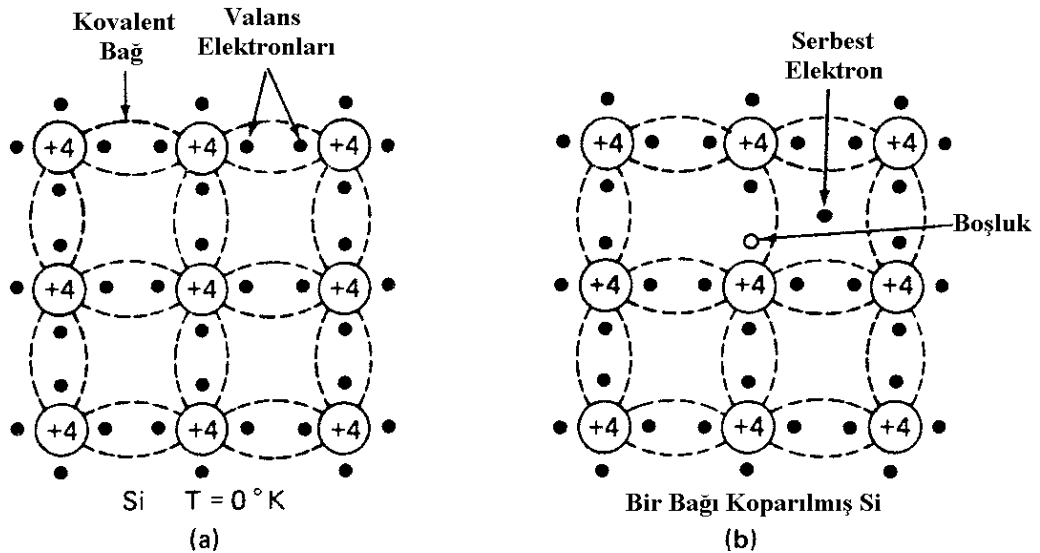
3.2 Fotovoltaik Hücrelerin Kimyası

Güneş pilleri içinde ticari olarak bulunabilen en yaygın tip kristalin silisyum *p-n* jonksiyonlardır. Silisyum güneş piline güneş ışığı düştüğünde, hücrede voltaj oluşmakta ve hücre ile bağlantılı harici bir devre üzerinden geçmektedir. Silisyum kristalinde latisteki her bir atom eşit uzaklıktaki dört adet komşu atom ile bağ yapmış haldedir. Silisyum atomunun en dıştaki elektron tabakasında dört adet valans elektronu bulunmaktadır. Bu dört elektronun herbiri dört komşu atomla paylaşım halindedir. Komşu atomlar arasında bu şekilde oluşan kovalent bağ sağlam bir yapıya sahiptir. 0 K'de bütün valans elektronlarının paylaşılıp serbest elektron kalmaması halinde silisyum yalıtkan hale gelmektedir. Bununla birlikte kovalent bağlar, termal uyarım veya benzeri yollarla parçalanabilmektedirler. Kovalent bağı parçalamak için gerekli enerji, bağ enerjisi veya enerji bantı olarak adlandırılmaktadır. Silisyum için bağ enerjisi 1.1 eV'tur.

Kovalent bağ içerisinde elektron boşluğu oluşmasıyla birlikte, komşu elektron kovalent bağdaki yerini terk edip elektron boşluğunu doldurur. Bu sırada komşu elektronun terk ettiği yerde elektron boşluğu oluşur. Bu boşluğun da başka bir elektron tarafından doldurulmasıyla yeni bir boşluk daha oluşur ve bu olay böylelikle sürer. Valans elektronlarının hareketiyle sistemde akım oluşmaktadır. Elektrik alan altında elektronlar ve elektron boşlukları ters yönde hareket etmektedir

Işığın sahip olduğu enerji de silisyum valans elektronlarının bağlarını koparmaya yetecek güçtedir. Her bir foton, plank sabiti ve ışığın frekansına bağlı olarak değişkenlik gösteren enerjiye sahiptir. $E = h \times \nu$ ile gösterilen bağıntıda E foton enerjisini, h Planck sabitini, ν ise ışığın frekansını göstermektedir. UV solar fotonların 0.5 eV ile 4 eV arasında enerjiye sahip oldukları bilinmektedir.

Fotonun sahip olduğu enerjinin bağ enerjisinden büyük veya bağ enerjisine eşit olması durumunda foton silisyum kristali tarafından absorplanmakta ve kovalent bağı parçalayarak bir elektronu valans bandından iletkenlik bandına sıçratıp aynı zamanda da bir boşluk oluşturmaktadır. Negatif yüklü bir taşıyıcı haline gelen elektron, arkasında hareketli bir boşluk bırakmakta, böylelikle foton hareketli serbest bir elektron-boşluk çifti oluşturmaktadır. Şekil 3.2.'de yalıtkan ve elektro-boşluk çiftine sahip silisyum yapısı verilmiştir [14].



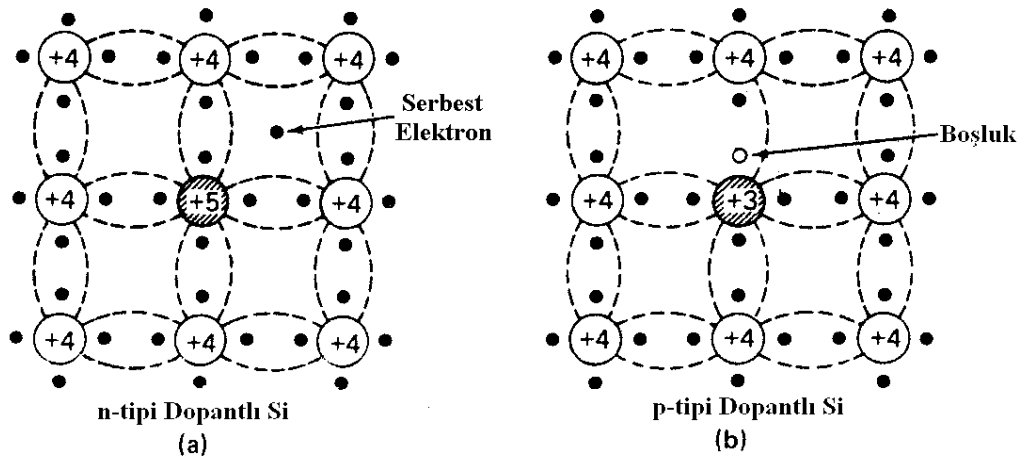
Şekil 3.2 (a) Yalıtkan silisyum yapısı, (b) Bir bağı koparılmış silisyum yapısı

Elektron ve boşluk çiftinin, kristal dışındaki bir devreye aktarılması halinde devrede akım oluşmakta, aksi durumda ise kristal içinde düşük oranlarda termal enerji

meydana gelmekte ve akım sağlanamamaktadır. Güneş pilleri, fotonlar yoluyla üretilmiş elektron ve boşlukları ayırmaya yarayan dahili bölgeler olarak işleyen bariyer veya jonksiyonlarla donatılmışlardır. p - n jonksiyon güneş pilleri jonksiyonlarla birbirinden ayrılmış boşlukça zengin olup p -tipi olarak adlandırılan ve elektronca zengin olup n -tipi olarak adlandırılan, farklı elektrik yüküne sahip iki alan içermektedir. Adı geçen bölgeler silisyum kristalinin doğal yapısında bulunmamakta ancak dopantlar aracılığı ile elde edilmektedir.

Silisyum kristaline, valans bandında dörtten fazla elektron içeren fosfor veya arsenik gibi dopantların ilavesi serbest elektronların artışına katkıda bulunmakta ve donör dopantlar olarak adlandırılmaktadır. Donör atomun latise dahil olması durumunda, dört elektron kovalent bağ yaparken, beşinci elektron zayıf bir şekilde bağlanmakta ve bu bağ 0.03 eV gibi enerji seviyelerinde parçalanabilmektedir. Koparılmış elektron, taşıyıcı görevi görerek akım oluşturmaktadır. Donör dopantlar vasıtasıyla taşıyıcı elektronlarca zenginleştirilmiş silisyum, n -tipi veya negatif silisyum olarak adlandırılmaktadır.

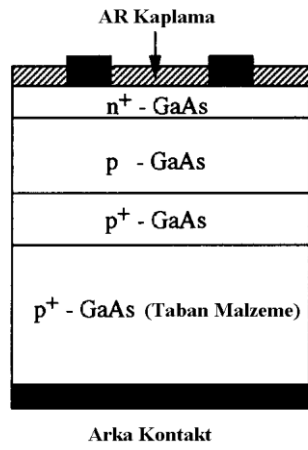
Bor veya galyum gibi üç valans elektronuna sahip dopant ilavesi durumunda ise, sadece üç valans elektronu kovalent bağ yapabilmekte, bununla birlikte bir boşluk oluşmaktadır. Oluşan boşluklar pozitif yüklü taşıyıcılar olarak işlev görmektedir, bu tip dopantlara da alıcı veya toplayıcı dopantlar adı verilmektedir. Bu türde dopantların kullanıldığı silisyuma ise p -tipi veya pozitif silisyum adı verilmektedir. **Şekil 3.3.**'de n ve p tipi dopanta sahip silisyum yapıları verilmiştir [14].



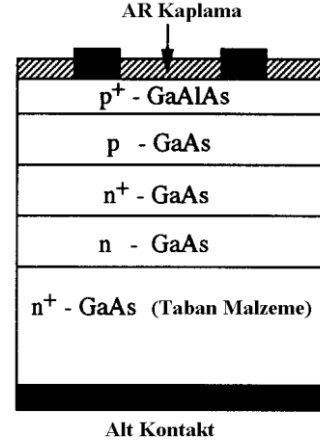
Dopant içeren silisyum kristallerinde iletkenlik ilave edilen taşıyıcıların özelliklerine göre belirlenmektedir. *n*-tipi silisyumlarda elektronlar majör, boşluklar ise minör taşıyıcılardır. Yüksek miktardaki elektron oranının yol açtığı yeni kombinasyonlar sebebiyle *n*-tipi silisyumlarda, dopantsız silisyumlara göre daha fazla elektron boşluğu bulunmaktadır. *p*-tipi silisyumlarda ise boşluklar majör, elektronlar minör taşıyıcıları oluşturmaktadır. Artan boşlukla birlikte yeniden kombinasyona uğrayan elektronlar nedeniyle, *p*-tipi silisyumlarda, dopant içermeyen silisyumlardan daha az sayıda elektron bulunmaktadır [14].

3.3 Jonksiyonlar

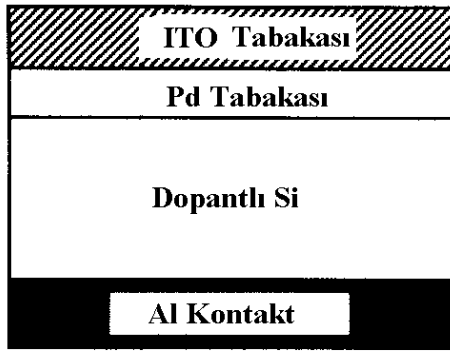
Fotovoltaik hücrelerde dört farklı jonksiyon tipi bulunmaktadır. Homojonksiyon olarak adlandırılma türde *n* ve *p*-tipi karakter gösteren yapı aynı malzemeden oluşmaktadır. Homojonksiyon *p-n* silisyum güneş pili bu türe örnek olarak verilebilmektedir. İkinci tür olarak adlandırılabilen heterojonksiyon yapılarda ise *p-n* jonksiyon yapısı farklı malzemelerin bir araya gelmesiyle oluşmaktadır. Silisyum taban malzeme üzerine metal sülfür veya oksit ince filmler bu tür yapıları meydana getirmektedir. Schottky jonksiyonlarında ise hücre metal ve yarı iletken malzemenin biraraya gelmesi ile oluşmaktadır. Metal ve yarıiletken arasında genellikle 0.003 nm'den ince oksit tabakasından oluşan sistem ise metal-yalıtkan-yarıiletken jonksiyonu olarak adlandırılmaktadır. **Şekil 3.4.**'de farklı türlerdeki jonksiyonlar verilmiştir [14].



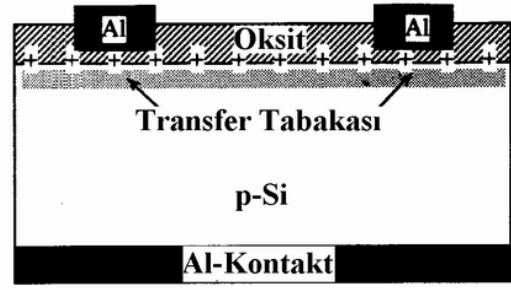
(a)



(b)



(c)



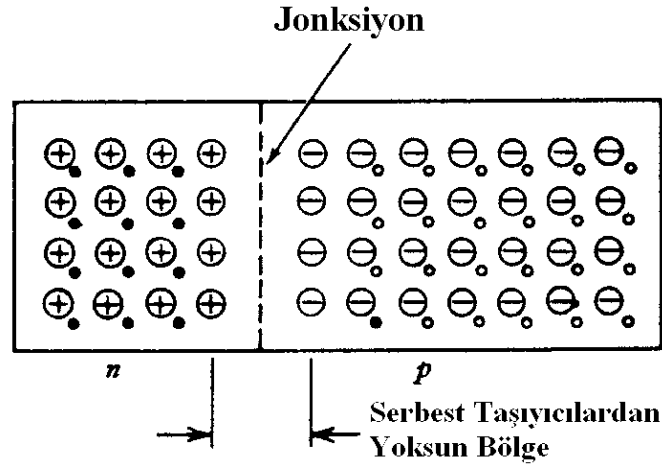
(d)

Şekil 3.4 (a) Homojen, (b) heterojen, (c) schottky, (d) metal-yalıtkan-yarıiletken jonksiyon yapıları

3.3.1 Jonksiyonları Çalışma Prensipleri

n -tipi ve p -tipi iki silisyum parça kontaklandığında n -tarafı sadece elektron taşıyıcı p -tarafı ise boşluk taşıyıcı özellik göstermektedir. Bu yük dengesi jonksiyon boyunca elektrostatik yük yoğunluğunda büyük farklar meydana getirmektedir. İki malzemenin kontaklanmasıyla birlikte jonksiyon üzerinden elektronların ve boşlukların zıt yönlerde difüzyonu meydana gelmektedir. n - p jonksiyon hücrede elektron-boşluk dağılımı **Şekil 3.5.**'de gösterilmiştir. Bağlantı bölgesinin dışındaki alanlarda kristal latise elektron fazlası sağlayan donör ve boşluk fazlası sağlayan toplayıcı iyonlar, serbest taşıyıcıların etkisiyle nötralize olmaktadır. Bahsedilen boşluk-elektron hareketi sebebiyle bağlantı bölgesinin hemen yanında serbest

taşıyıcılardan yoksun bir alan oluşmaktadır. Bu bölgenin genişliği dopant miktarına bağlı olarak değişmekle birlikte genellikle 10^{-4} cm'den daha küçüktür. Serbest taşıyıcılardan yoksun bu bölgede nötralize edilmemiş donör ve toplayıcı atomlardan kaynaklanan elektrik alan oluşturmaktadır. Bu elektrik alan jonksiyon boyunca elektrostatik potansiyel veya engel potansiyeli (V_b) oluşturmaktadır. V_b , major taşıyıcıların jonksiyonda bulunmaları gereken yeri belirleyen elektrostatik potansiyel ölçüsüdür [14].



Şekil 3.5 p - n jonksiyon yapısı; (-)toplayıcı iyon, (+)donör iyon, ○boşluk, ● elektron

Normal operasyon sıcaklıklarında n -tarafındaki hemen hemen bütün donör atomların elektronları zayıf bağların kopmasıyla birlikte valans bandından iletkenlik bandına geçerek serbest taşıyıcı haline gelir. p -tarafındaki boşluklar da taşıyıcı haldedir. genellikle dopant miktarına bağlı olan majör taşıyıcı sayısı ışık ve termal uyarıma karşı çok fazla hassas değildir. Bununla birlikte n -tarafındaki boşluklar ve p -tarafındaki elektronlardan oluşan minör taşıyıcılar termal ve de ışık uyarımlarına karşı aşırı hassas olup bu hassasiyet güneş pili uygulamalarına önemli şekilde etkimektedir.

Karanlıkta, n ve p tarafındaki bütün minör taşıyıcılar termal uyarım yoluyla oluşmaktadır. p -tarafındaki minör taşıyıcılar olan serbest elektronlar p -tarafından serbest taşıyıcıdan yoksun bölgeye difüze olup buradan da V_b vasıtasıyla n -tarafına, aynı şekilde n -tarafındaki minör taşıyıcılar olan boşluklar da p -tarafına geçmektedir.

Kısa devre p - n jonksiyon güneş piline güneş ışığı geldiğinde V_b 'ye bağlı majör elektrik akışı gerçekleşmekte, bununla birlikte fotonların etkisiyle ortaya çıkan minör taşıyıcılar n ve p bölgeleri tarafından absorbe edilmektedir. Bu sırada da oluşan

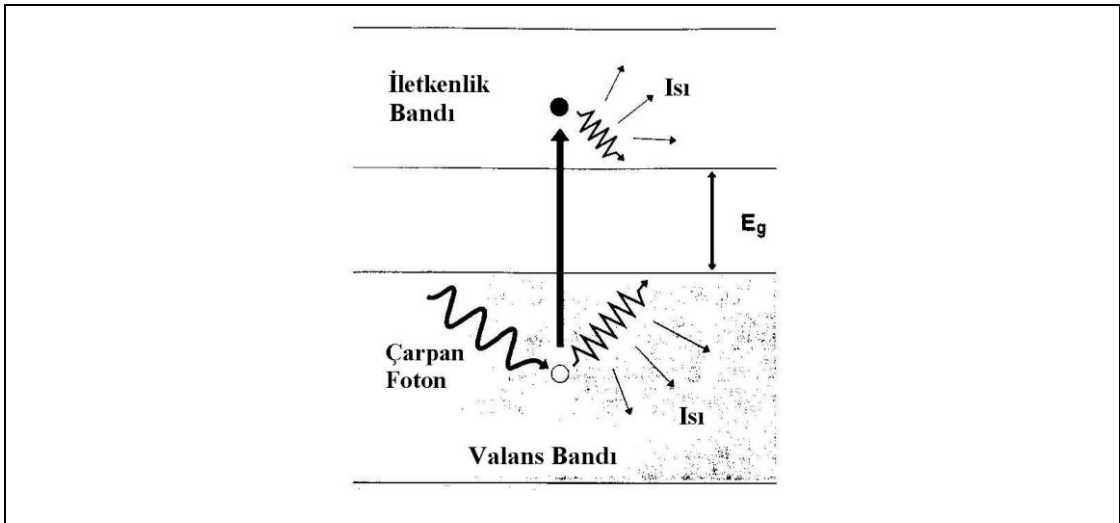
minör taşıyıcılara bağlı akım oluşmaktadır. Açık devre sistemde ise ağ akımı yerine major ve minör taşıyıcılar arasında bir akım oluşur. Her iki durumda da oluşan akım güneş pilinden elektrik eldesinde kullanılamaz. Oluşan bu akımlar sadece içsel ısınmalara yol açmaktadır. Güneş ışığı altında elektrik üretimi için rezistif bir bağlantının yapılması, dolayısıyla da major ve minör taşıyıcıların oluşturduğu akımın bu bağlantı üzerinden geçmesi gerekmektedir [14].

3.4 Yarı İletkenlerde Işık Absorpsiyonu

Fotovoltaik enerji ışığın quantum yapısı esasına dayanmaktadır. Bu noktada ışığın enerji yüklü parçacıklar olan fotonlardan oluştuğunu kabul etmekteyiz. Fotonun enerjisini aşağıdaki şekilde tarif edebiliriz;

$$E_{ph}(\lambda) = hc/\lambda \quad (3.1)$$

h planck sabitini, c ışık hızını, λ ise ışığın dalga boyunu göstermektedir. Havanın açık olduğu bir günde yeryüzüne saniyede yaklaşık santimetre kareye $4,4 \times 10^{17}$ foton çarpmaktadır. Bu fotonlardan yalnızca bant aralığına uygun enerjiye sahip olanları güneş pilleri tarafından elektriğe çevirilebilmektedir. Bu tür etki yaratabilecek bir foton, yarı iletken malzeme tarafından absorbe edilir ve valans bandından bir elektronu iletkenlik bandına sıçratır. Valans bandında oluşan elektron boşluğu ile birlikte absorpsiyon prosesi elektron boşluğu çifti oluşturur. Her yarı iletken, güneş spektrumunun belli bir bölümünü elektriğe çevirebilecek özelliktedir. Şekil 3.6.'da ışık tarafından oluşturulan elektron boşluğu çiftleri gösterilmiştir [11].



Şekil 3.6 Işık tarafından oluşturulan elektron boşluğu çiftleri

4. BAKIR OKSİT KAPLAMA TEKNİKLERİ:

4.1 Elektro-Biriktirme

Hücre içinde elektroliz yoluyla katot üzerinde ince film biriktirme yöntemi, en eski ince film biriktirme yöntemlerinden biridir. Yöntem, çözelti içerisindeki iyonların elektrik alan sayesinde katot üzerinde toplanması ve nötr hale gelip yüzey ile bağ yapması prensibine dayanmaktadır [14].

Elektroliz yöntemiyle bakır oksit ince film biriktirme üzerine yapılan çalışmalarda bakırlı bileşikler içeren çözeltilerden potansiyostatik olarak bakır ince filmler biriktirilmiştir. X. Mathew ve ekibinin yaptığı çalışmada 0,4 M küprik sülfat, 2,7 M laktik asit ve 4 M sodyum hidroksit içeren çözeltiden 9 pH, 60°C’de bilgisayar destekli potansiyostat/galvanostat kullanılarak Cu₂O ince filmler elde edilmiştir. Çalışmalar sırasında taban malzeme olarak çok ince molibden ve bakır folyolar kullanılmıştır. Taban malzemelerin yüzey temizliği deterjan esaslı temizleme çözeltisi içerisinde ultrasonik yöntemle bunu takiben de sülfirik asitli çözeltide gerçekleştirilmiştir. Sürekli karıştırmalı bir sistemde 3-4 saatlik biriktirme işlemi sonucunda 3-7 µm kalınlığında (200) düzlemine sahip Cu₂O ince filmler üretilmiştir. Oluşan Cu₂O yapısı taban malzemesi, çözeltinin pH değerleri ve de kompozisyonuna göre değişim göstermektedir [15].

4.2 Sol-Jel Tekniği

Sol-jel tekniğine ilişkin ilk çalışma 1846 yılında silisik asitin hidroliz ve polikodenzasyonundan silikat camları sentezi üzerine yapılmıştır. Bu yöntem kullanılarak yapılan ilk oksit çalışmalar 1939 yılında SiO₂ tabakaları oluşturularak gerçekleştirilmiş, İkinci Dünya Savaşı’nı takiben endüstriyel anlamdaki önemli boyuttaki üretim otomobil dikiz aynalarının üretimiyle hayata geçmiş ve günümüzde de halen devam etmektedir [16]. 1968-1988 döneminde sol-jel konusundaki çalışmalar daha çok prosesin ardındaki kimyasal olayları aydınlatmaya yönelmiştir.

Sol-jel yöntemi, nm boyutlarında molekül ve partikülleri içeren çözelti, yani sol üzerinden iki fazlı jel yapısına geçmeyi sağlayan yöntem olarak tanımlanmaktadır. [17]. Sol-jel yönteminde reaksiyon su veya organik çözücü ortamında gerçekleşmektedir. Sol, bir fazın majör bir sıvı faz içinde süspansiyon halinde bulunan küçük parçacıkları olarak tanımlanabilir. Eğer sol, jel halinde değilse, sol'u oluşturan parçacıklar çok küçük olduğundan yer çekimi kuvvetlerinden etkilenmez ve genellikle çözelti şeklinde kararlı halde bulunurlar. Sol agregası içindeki parçacıklar ağırlaştıklarında, herhangi bir kalıba ihtiyaç duymadan şekillerini koruyabilir hale gelmektedir. Bu da sol'ul jel formuna girdiği anlamına gelmektedir [18].

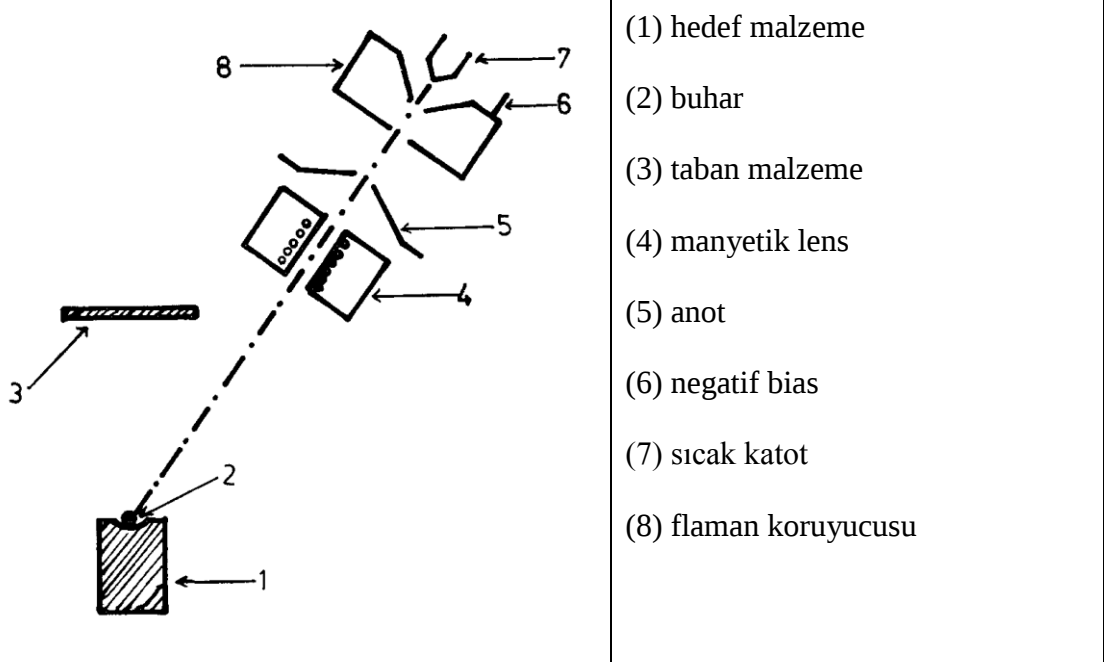
Sol-jel yöntemi ile klasik yöntemlerle eldesinin imkansız veya çok zor olduğu ürünlerin üretimi mümkün hale gelmektedir. Reaksiyonların küçük hücrelerde gerçekleşmesi mümkündür. Düşük viskoziteye sahip sıvılar kullanılarak kısa sürelerde moleküler düzeyde homojen sıvılar hazırlanabilmekte, mineral yerine sentetik kimyasallar kullanarak yüksek safiyette ürün eldesi kolaylaşmaktadır. Mineraller yerine sentetik kimyasalların kullanımı jellerin ısıtılmasında kimyasal reaksiyonları daha hızlı yürütmesi ve bu işlemlerin düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesini sağlamaktadır. Düşük sıcaklık uygulamaları sayesinde de yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen faz dönüşümleri engellenebilmekte, bu da klasik yöntemlerle üretilmeyen cam ve seramiklerin üretimine olanak sağlamaktadır. Bahsedilen avantajlarının yanı sıra, jelin kurutma işlemi sırasında büzülmeğe uğraması, çok gözenekli olması, istenmeyen hidroksillerin bünyeden uzaklaştırılması, malzemelerin pahalılığı ve uzun proses sürelerine ihtiyaç duyulması da sol-jel tekniğinin dezavantajları olarak sıralanabilir [17].

J. F. Pérez-Robles ve ekibinin gerçekleştirdiği çalışmada, sol-jel yöntemiyle ürettikleri numunelerde tetraetil ortosilikat (TEOS), su, etanol ve bakır nitratlarından oluşan bir karışım kullanmıştır. Benzer üretim koşullarına başka çalışmalarda da rastlanmaktadır. Yapılan çalışmada karışım 4:1 etanol-TEOS, 11.67:1 su-TEOS molar oranına göre hazırlanmıştır. Nihai ürünün tamamen metal oksitlerden oluşacağı kabul edilerek ağırlıkça 1.0, 5.0, 10.0, 20.0, 30.0, 60.0 nominal metal oksit konsantrasyonu oluşturacak şekilde $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ nitrat, karışıma ilave edilmiştir. Hidroliz yoğunlaşma reaksiyonunda kataliz olarak düşük miktarda nitrik asit kullanılmıştır. Bakır nitrat, suda çözündürüldükten sonra TEOS ve etanol ilave

edilmiş, manyetik karıştırıcıda 15 dakikalık bir karıştırma işlemi sonucunda homojen bir karışım elde edilmiştir. Bu işlemi takiben karışım paslanmaz çelik bir kaba alınmış ve 35°C sabit sıcaklıktaki banyoya yerleştirilmiştir. Kaplama işleminde taban malzeme olarak cam kullanılmıştır. Cam taban malzemeler 5 cP viskoziteye sahip çözeltiye daldırılarak kaplanmıştır. Daldırma ve çıkarma işlemi, taban malzemelerinin çözelti içerisinde 20 saniye kalmasını sağlayacak şekilde 0.17 cm/s sabit hızda gerçekleşmiştir. Bu işlem sonucunda yaklaşık 500 nm kalınlığında kaplamalar elde edilmiş ve oda sıcaklığında kurutulmuştur. Kurutma işlemini takip eden ısıtma işlemleri 350-500°C aralığında hava atmosferinde gerçekleştirilmiştir [19].

4.3 Elektron Demeti Destekli Buhar Biriktirme (Electron Beam Evaporation)

Bu biriktirme tekniğinde küçük bir alanda plazma oluşturmak için elektron demeti kullanılmaktadır. MO (metal oksit) veya inorganik reaktan gazlar taban malzeme üzerine gelecek şekilde beslenmekte ve biriktirme işlemi doğrudan ısıtılmış (150-500°C) taban malzeme yüzeyinde gerçekleşmektedir. Elektron demeti destekli buhar biriktirme sistemi ekipmanı Şekil 4.1.'de verilmiştir [20].



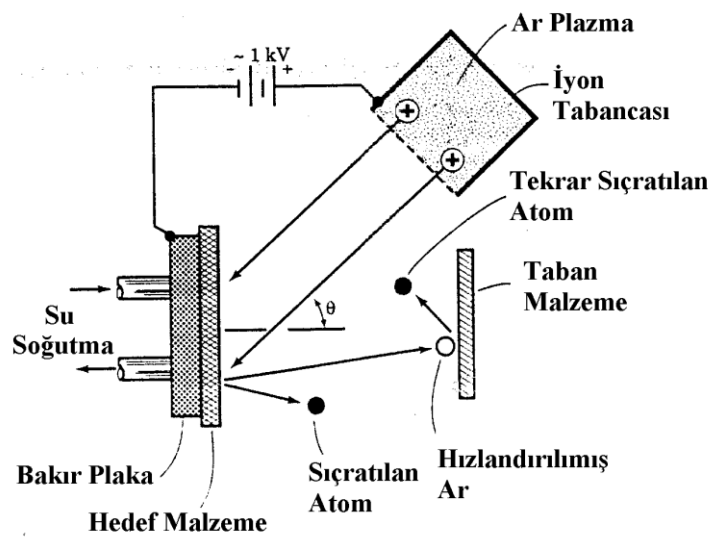
Şekil 4.1 Elektron demeti destekli buhar biriktirme sistemi ekipmanı

Bu tekniğin diğer bir uygulama alanı olan Elektron Demeti Destekli MOCVD yönteminde ise elektron demeti, yüzeyi MO buharı ile çevrelenmiş taban malzeme üzerine gönderilmekte, dolayısıyla bu bölgede MO buharının parçalanması ve taban

malzeme üzerinde film oluşumu gerçekleşmektedir. Bu tekniğin temel avantajı çok küçük alanlarda maskeleme gerekmeksizin mikro elektrik devreleri oluşturulmasına olanak sağlamasıdır [20].

4.4 İyon Demeti Destekli Sıçratma (Ion Beam Sputtering)

İyon demeti destekli sıçratma yöntemi, hedef malzeme yüzeyinden iyon demeti sayesinde sıçratma ve sıçratılan iyonların taban malzeme üzerinde biriktirilmesi esasına dayanmaktadır. Sistem, 10^{-3} Torr altındaki basınçlarda iyonların yetersiz kalması sebebiyle inefektif hale gelmektedir. Bu nedenle iyon demeti destekli sıçratma işlemlerinde Duoplasmatron adı verilen sistemler kullanılmaktadır. Bu sistemde iyonların oluşturulması işlemi bir yüksek basınç haznesinde gerçekleşmekte, daha sonra iyonlar uygun elektron ve iyon optiklerine göre çalışan açıklıklar kullanılarak vakum haznesindeki hedef malzemeye yönlendirilmektedir [21]. Sistemin en büyük dezavantajlarından biri, iyonların oluşturulduğu ortamdaki yüksek basınç sebebiyle biriktirilen filmlerdeki gaz moleküllerinden oluşan inkülyasyonlardır. Hedef malzemenin istenilen bölgesinden sıçratma olağanağı sağlayarak taban malzeme için izolasyon sağlanabilmektedir. İyon demetinin odaklanabilmesi sayesinde hedef malzemeden istenen açıda sıçratma ve taban malzeme üzerinde belirli açılarda biriktirme mümkün olmaktadır. Sisteme ait genel görüntü Şekil 4.2.'de verilmiştir [22].



Şekil 4.2 İyon demeti destekli buhar biriktirme sistemi ekipmanı

Sistemin diğ er avantajları şu şekilde sıralanabilir;

- İyon demetleri üzerindeki enerji farklılıkları sıçratma veriminin iyon enerjisinin bir fonksiyonu olarak belirlenmesine imkan tanımaktadır.
- Proses iyon demetinin odaklanması ve taramasına olanak sağlamaktadır.
- İyon demet enerjisi ve akımın birbirinden bağımsız kontrolu mümkündür
- İyon demeti karakteristiğini değiştirmeden hedef malzeme ve taban malzemeyi değiştirmek mümkün olmaktadır [22].

İyon demeti destekli sıçratma tekniği kullanılarak K. H. Yoon ve ekibi tarafından gerçekleştirilen çalışmada *n*-tipi Si taban malzeme üzerine *p*-tipi bakır oksit yapılar biriktirilmiş, elde edilen filmlerin kompozisyon, kimyasal bileşim ve geçirgenliğinin fotoelektrokimyasal özellikleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Yaklaşık 10 Ω cm rezistansa sahip *n*-tipi Si (100) tek kristal HCl/HNO₃/HF (3:1:2)  z ltisinde 5 dakika, %48'lik HF  z ltisinde 5 dakika dağlama işlemine tabi tutulduktan sonra sırasıyla trikloretilen, aseton, izopropil alkol ve saf su ile yıkanmıştır. Daha sonra yüksek safiyete sahip bakır hedef malzeme ve oksijen tabancası kullanılarak saf oksijen atmosferinde iyon destekli sıçratma işlemiyle 0.1  /s hızda biriktirme işlemi gerçekleştirilmiştir. Optimum şartları yakalamak amacıyla kaplama sıcaklıkları 25-400 C arasında seçilmiştir. *n*-Si ile bakır iletken arasında omik kontak sağlamak amacıyla In-Ga alaşımı kullanılmıştır. Elde edilen fotoelektrot, elektrolitle temas eden kısım dışında epoksi reçine ile kaplanmıştır. Fotoelektrokimyasal  zelliklerin tayininde kullanılan hücre Pt karşıt elektrot, kalomel referans elektrot, 150-W tungsten halojen lamba ve 0.1-N NaOH elektrolit  z ltisinden oluşmaktadır [4].

4.5 Termal Oksidasyon

Termal aktivasyon mekanizmasıyla işleyen sistemde reaktörün tamamının ısındığı (sıcak duvarlı reaktör) ve sadece numunenin ısıtıldığı reaktör (soğuk duvarlı reaktör) olmak üzere iki farklı reaktör tipi mevcuttur. Biriktirme verimi genel olarak gaz akış şartlarına bağlı olarak değişmektedir. Taban malzemenin yüzey geometrisi de kaplamaya etkileyen parametreler arasındadır. Biriktirme miktarları gazın akışı ve gaz içerisinde taşınan moleküllere bağlı olarak belirlenmektedir. Biriktirme oranının basınç, sıcaklık, gaz kompozisyonu ve akışına bağlı olarak farklı kinetik modellerini oluşturmak mümkündür. Yüzeydeki kimyasal reaksiyonun aktivasyonu laser aracılığı

ile lokal olarak da sağlanabilmektedir. Laser destekli kaplama işlemi sayesinde yüzeyde paternler oluşturmak ve aynı yüzey üzerinde farklı karakterde kaplamalar yapmak mümkün olmaktadır [23].

Termal oksidasyon yoluyla Cu_2O üretimi ve karakterizasyonuna ilişkin A.O. Musa ve ekibi tarafından yapılan çalışmada %30'luk nitrik asit çözeltisiyle 20 saniye temizlenmiş %99.99 safiyette 0.1 mm kalınlığında $4\text{cm} \times 2\text{cm}$ boyutlarında bakır folyolar kullanılmıştır. Asitle temizleme sonrası folyolar destile su ile yıkanmış, ince ve yumuşak kağıt ile kurulanmıştır. Oksidasyon işlemi atmosferik basınç altında yüksek sıcaklık tüp fırınında gerçekleştirilmiştir. Numune tutucu olarak seramik krozelere kullanılmıştır. Oksidasyon zamanı ve sıcaklığı, numunelerin total oksidasyon ve kısmi oksidasyona uğramalarını sağlayacak şekilde değişken olarak seçilmiştir. Bazı numuneler HCl buharı altında oksidasyona uğratılmıştır. Oksidasyon işleminin hemen sonrası numuneler destile suda ıslah ısıl işlemine tabi tutulmuştur. Bunu takiben fırın sıcaklığı $500\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye düşürülerek 90 dakika temperleme işlemi uygulanmış, numuneler bu işlem sonrasında da destile suda soğutulmuştur. Yapıdaki CuO 'i uzaklaştırmak için FeCl, HCl ve 8 M HNO_3 içeren NaCl çözeltisi ile dağlama yapılmıştır [24].

4.6 Sıçratma (Sputtering) Yöntemi

Bir yüzeyin yüksek enerjili iyonlar tarafından bombardıman edilmesi durumunda o yüzeyden atomların sıçratılabildiği uzun zamandır bilinmekte ve katot sıçratma olarak tanımlanmaktadır. Sıçratılan atomların bir taban malzemesi üzerinde film oluşturmaları söz konusu olmaktadır.

Malzeme yüzeyi bombardıman edildiğinde yüzeyden nötr ve de yüklü parçacıklarla birlikte elektronlar sıçratılmaktadır. Sıçratılmış nötr atomlar, anot görevi gören taban malzeme üzerinde film şeklinde yoğunlaşmaktadır. Sıçratma verimi, yüzeye çarpan iyon başına sıçratılan atom sayısı ile belirlenmektedir [22].

Sıçratma tekniği ilk olarak 1852 yılında W.R. Grove tarafından gazların elektriksel iletkenliği üzerine yaptığı çalışmada cam üzerine metalik yapıların birikmesi üzerine gerçekleştirilmiştir[25].

Sıçratma tekniğine ilişkin ilk endüstriyel üretim 1877'de Wright tarafından aynaların kaplanmasıyla birlikte gerçekleştirilmiştir.

Von Hippel'in katodik sıçratma mekanizmasıyla ilgili çalışmasında, hedef malzeme üzerinde iyonlarla yapılan bombardıman sonucu oluşan bölgesel yüksek ısı sayesinde mikroskopik derece küçük bölgesel buharlaşma gerçekleştirmiştir. Von Hippel, bu çalışmalardan yola çıkarak sıçratılan malzemenin kütlesi ile yüzeye gelen iyon enerjisi arasında $m = k(V_i - V_0)$ şeklinde bir bağlantı olduğunu formüle etmiştir. V_0 ve k malzeme sabitleri olarak tanımlanmıştır.

Sıçratma tekniğinin ince film biriktirme yöntemi olarak kullanılmasının getirdiği avantajlar;

- Film kalınlığındaki yüksek üniformluk oranı
- Taban malzeme üzerine iyi yapışma
- Film kalitesinin tekrarlanabilir oluşu
- Kullanılan hedef malzemeye bağlı olarak farklı yapılarda film üretilebilmesi
- Film kalınlığı kontrolünün kolay oluşu olarak sıralanabilmektedir [22].

4.6.1 Sıçratma Mekanizması

Atomların buharlaştırma yoluyla malzeme yüzeylerinden ayrılması sıçratma olarak tanımlanmaktadır. Uygun enerjiye sahip bir atomik bir parçacık da malzeme yüzeyine çarparak yüzeyden atom sıçratabilmektedir. Bir iyonun yüzeyle etkileşmesi, yüzeydeki bir atoma çarpması şeklinde gerçekleşmektedir. Sıçratma olayının gerçekleştiği çarpışma durumlarında, yüzeye çarpan iyon ve yüzey atomu arasındaki enerji değişimi, latislerin bağ enerjileri ile kıyaslandığında çok daha yüksek bir enerjidir. Sonuç olarak, komşu atomlar birincil çarpışma olayına dahil olmamakta, dolayısıyla da birincil çarpışma ikili bir sistemde gerçekleşmektedir. En yaygın olarak yüzeyi bombardıman eden iyonların yüzey normaline paralel olduğu sistem kullanılmaktadır. Bu sistemde, yüzeye çarpan iyonların kütlelerinin yüzey atomlarının kütlesinden düşük olması durumunda, iyonun yüzey atomuna çarpıp geri sıçraması veya iyonla birlikte iyonun çarptığı atomun yüzeyin alt tabakalarına doğru sıkışması şeklinde bir sonuç ortaya çıkabilmektedir [25] .

Sıçratma verimi, yüzeye çarpan iyon başına sıçratılan hedef atomu olarak belirlenmektedir. Yüzeye çarpan bir iyonun neden birden fazla hedef atomu sıçrattığı bir takım teorilerle açıklanmaya çalışılmıştır. [26]. Sıçratma mekanizması ile ilgili olarak ortaya atılan pek çok hipotezden üç tanesi dikkat çekmektedir. Bu üç

mekanizma da sıçratma işlemine müdahale etmekte ve şartlara bağlı olarak, bir ya da ikisi birlikte ağır basmaktadır. Bu üç mekanizma incelendiğinde;

- Moment Transferi: Bu yorum 1908’de Stark tarafından ileri sürülmüştür. Bu hipoteze göre katodik sıçratma yüzeye gelen iyon ile kristal yapısındaki bir atomun yer değiştirmesi ile ortaya çıkmaktadır.
- Sıcaklığın Lokal Olarak Artması: Van Hippel tarafında 1908’de ortaya atılan bu hipoteze göre ise, gelen iyon enerjisini, atomik boyutlarda çapı olan yarım küre şeklindeki çok küçük bir alana bırakmakta ve böylece yüzeyin çok küçük bir kısmının olokal olarak gaz fazına geçmesi sağlanmaktadır. Bu düşünceden yola çıkarak Van Hippel, sıçratılan malzemenin kütlesi ile yüzeye gelen iyon enerjisi arasında $m = k(V_i - V_0)$ şeklinde formüle edilen bir doğru orantı olduğu kabul edilmektedir. Burada k ve V_0 malzeme sabitleridir.
- Moment Teorisi: 1950 yılında Wehner yaptığı bir seri deney sonucunda, gözlemlenen olayları yalnızca moment teorisinin açıklayacağını göstermiştir. Moment teorisinin temelleri aşağıdaki şekilde açıklanabilir;
 - Sıçratma oranı iyonların kütlesine olduğu kadar enerjilerine de bağlıdır. Bombardıman yapılan iyonların yüzeye gelme açısı ile de çok hassas ölçülerde değişebilmektedir.
 - Sıçratmanın başladığı minimum bir başlangıç enerjisi söz konusudur.. Bu enerjinin altında sıçratma olayı gerçekleşmemektedir.
 - Sıçratma işlemi ile serbest kalan atomlar termel buharlaştırma ile serbest kalan atomlara göre daha fazla enerjiye sahiptirler.
 - Tek kristalli malzemeler kullanılarak gerçekleştirilen sıçratma işlemlerinde atomlar, atomk yoğunluğun en fazla olduğu yönlerden çıkmaktadır.
 - Sıçratma oranı yüksek enerjilerde azalmaktadır, bunun sebebi gelen iyonların hedef malzemede çok derinlere penetre olabilmesidir.
 - İyon çarpışması neticesinde ikincil yayınma oranı azdır.
 - Elektronik etkiden kaynaklanan sıçratma yoktur (çok yüksek enerjiler haricinde).

Kinetik enerji transferi olayını daha detaylı incelemek gerekirse,

M_i kütlesine sahip bir parçacık (gelen iyon kütlesi) V_i hızıyla, durgun halde M_t kütlesine sahip hedef metalin bir partikülüne doğrudan çarpmaktadır. İlk önce M_i 'den M_t 'ye doğru olacak olan enerji transferi, M_t 'yi hedef metalin içine doğru itecektir. Dolayısıyla hedef metalden partikül fırlatılabilmesi için malzeme içerisinde seri bir çarpışma olması gerekmektedir.

Çarpışma olayında, gelen partikülün kinetik enerjisinin bir kısmı hedef partiküle transfer olmaktadır. Bu enerji,

$$\varepsilon = \frac{4M_i M_t}{(M_i + M_t)^2} \quad (4.1)$$

Şeklinde yazılabilir. Buradan gelen iyon tarafından fırlatılan atom sayısı ile belirlenen sıçratma randımanını ortaya koyacak bir bağıntı çıkarılabilir. Bu bağıntı hedefe dik olarak çarpan iyonlar için geçerlidir. Bağıntı,

$$S = (C_{ste}) \varepsilon \frac{E}{U} \alpha (M_t / M_i) \quad (4.2)$$

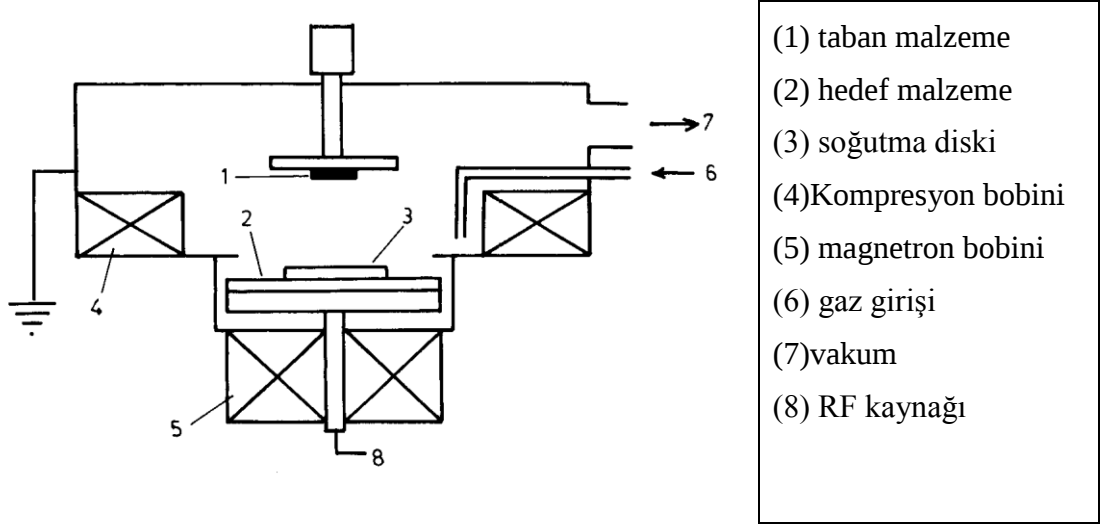
Şeklinde yazılır. Bağıntıda ε , enerji transferi, $\alpha (M_t/M_i)$, (M_t/M_i) değerinin lineer bir fonksiyonu, E , gelen iyonun kinetik enerjisi ve U , hedef malzemenin süblimasyon sıcaklığıdır.

Pratikte kullanılan malzemeler için, hedefe gelen iyonların argon gazından elde edildiği göz önüne alındığında, $\varepsilon \alpha$ kütlesinin değişimi, bir malzemeden diğerine büyük farklılıklar göstermektedir. Bu noktada en önemli faktör süblimasyon sıcaklığıdır [27].

4.6.2 RF Sıçratma

Gazların iyonizasyonu RF, x-ışınları ve γ -ışınları gibi elektro manyetik radyasyonlar aracılığıyla da gerçekleştirilebilmektedir. Yalıtkan malzemelerin yüzeylerinde oluşan pozitif şarjlar sebebiyle enerji yüklü iyonların yüzeyden itilmesi söz konusu olmakta, bu olay da yalıtkan malzemelerde doğru akım kaynağı ile sıçratmayı imkansız hale getirmektedir. Ancak yalıtkan hedef malzemeyle metal bir plaka aracılığıyla bağlanan standart bir RF ısıtma ekipmanı ile sıçratma işlemi mümkün hale gelmektedir. Uygulanan manyetik alan desteğiyle, yüksek-frekans deşarjının stabilizasyonu daha kolay hale gelmekte, bu da operasyonların çok düşük basınçlarda

yapılmasına olanak sağlamaktadır. RF ekipmanının metal hedef malzemeye kapasitif olarak bağlanması durumunda, kapasitör devre üzerinde doğru akım sağlamakta, böylelikle de sıçratma işlemini gerçekleştirmeyi sağlayacak negatif bir bias oluşturmaktadır. Yalıtkan bir taban malzemenin arkasında RF potansiyeli oluşturulması durumunda ise, malzeme yüzeyinde bias voltajı oluşmakta ve sıçratma yöntemiyle yüzey temizliği mümkün olabilmektedir. RF sıçratma tekniği sayesinde reaktif gazların kullanıldığı sistemlerde yüksek verimle çalışmak da mümkün olmaktadır. DC sıçratma tekniğinin kullanıldığı sistemlerde ise reaktif gazlar hedef malzeme yüzeyinde yalıtkan bir tabaka oluşturabilmekte ve bunun gibi durumlarda düşük verimle çalışma durumu söz konusu olmaktadır [21,28]. Rf sıçratma sistemi Şekil 4.3.'de verilmiştir [22].

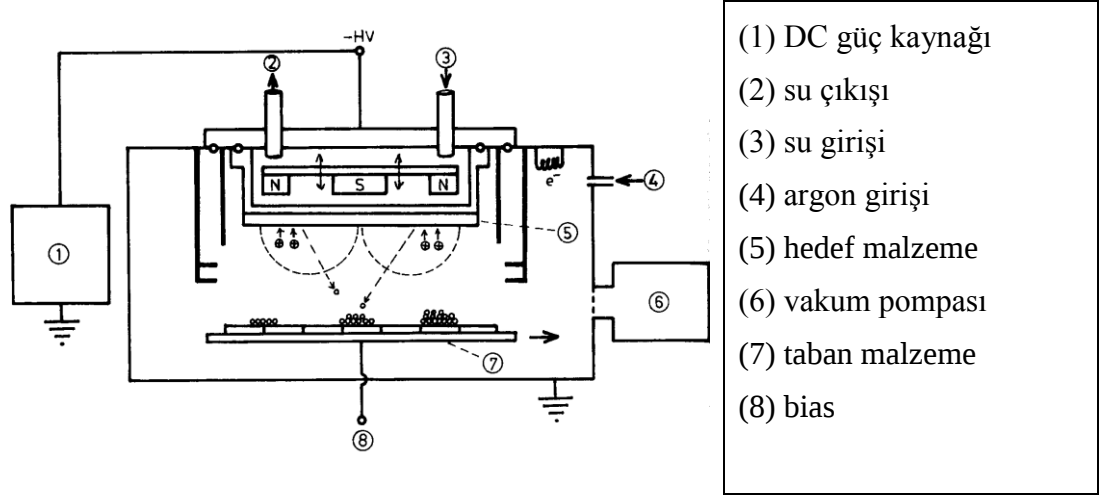


Şekil 4.3 RF sıçratma cihazı

S. Ghosh ve ekibi tarafından RF reaktif sıçratma tekniği kullanılarak bakır oksit ince film üretimi ve karakterizasyonu üzerine yapılan çalışmada, paslanmaz çelik 40 cm çapında vakum haznesi, 10 cm çapında yüksek safiyette bakır hedef malzemesi, 13.56 MHz. frekansa sahip RF jeneratörü difüzyon pompası (500 l/s) ve rotary pompadan (200 l/dakika) oluşan sistem kullanılmıştır. RF, katoda kapasitif olarak monte edilmiş ve katoda 200 W güç uygulanmıştır. Hazne basıncı 4×10^{-6} T değerine ulaştıktan sonra sisteme yüksek safiyette oksijen beslenmiştir. Biriktirme işlemi sırasındaki basınç değeri yaklaşık 5×10^{-2} T olarak ölçülmüştür. 30, 150 ve 300°C'lik üç ayrı sıcaklıkta cam taban malzeme üzerine 15 dakika biriktirme işlemi yapılmıştır. Kaplama işlemi sonrası numunelerin optik, morfolojik ve stokiometrik özellikleri incelenmiştir [6].

4.6.3 DC Sıçratma

Magnetron katodu, manyetik alanın bir elektron tuzağı oluşturarak Elektrik×Manyetik alanların birbiri üzerine kapandığı diyet tipindeki katotlar olarak tanımlamak mümkündür. Elektronların hareket doğrultusu hem manyetik hem de elektrik alan diktir. Dolayısıyla bu yöntemde elektronlar, doğru akımla çalışan diyet tekniğine göre daha büyük enerjiler elde etmekte ve çok daha büyük mesafeler katedebilmektedirler. İyonlaştırıcı çarpışmalar çok daha fazla sayıda olmakta ve bununla beraber hedef üzerindeki iyonik akım yoğunluğu da çok daha yüksek değerlere çıkmaktadır. Bu şekilde yaratılan yoğun plazmalar, düşük basınçlar altında yüksek sıçratma hızlarının elde edilmesini sağlamaktadır [27,29]. **Şekil 4.4.**'de DC sıçratma cihazı verilmiştir [22].

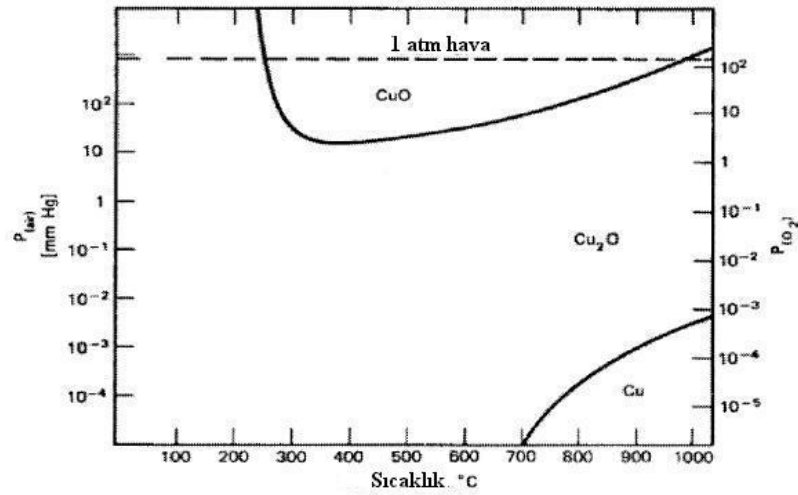


Şekil 4.4 DC magnetron sıçratma sistemi

Nancheva ve ekibi tarafından yapılan çalışmada %99.99 safiyete bakır hedef malzemesi kullanılarak 1mm kalınlığında ısıtıl işlem görmüş bakır ve yaklaşık 0.5 mm kalınlığında yüksek safiyette *p*-tipi Si taban malzeme kullanarak reaktif Ar + O₂ atmosferinde, taban malzemeye bias uygulanmaksızın farklı biriktirme oranlarında 1 µm kalınlığında Cu-O ince filmler biriktirilmiş, taban malzemesinin oluşan yapı üzerindeki etkileri incelenmiştir [8].

4.7 İşlem Parametrelerinin Oluşan Oksit Yapısına Etkileri

Değişen sıcaklık ve oksijen kısmi basınçlarına göre bakırın temel iki oksit yapısı ortaya çıkmaktadır, CuO ve Cu₂O. Şekil 4.5.'de bakır bu farklı oksit yapılarının kararlı olduğu basınç ve sıcaklık aralıkları verilmiştir [7].



Şekil 4.5 Sıcaklık-basınç değişimine göre kararlı bakır-bakır oksit yapıları

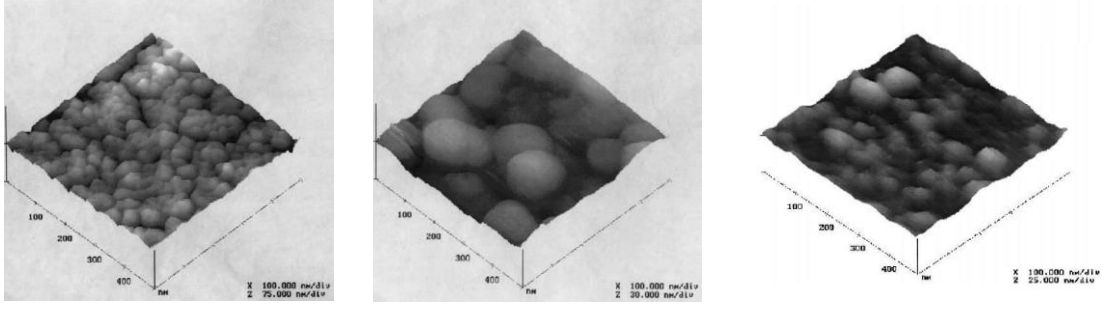
Kullanım alanları açısından elde edilen oksit türünün kükrik oksit (CuO) ve küproz oksit (Cu₂O) olması, bu oksitlerin düşük sıcaklık uygulamalarıyla eldesi, bakır oksit ve oksit yapısının pasivasyonu üzerindeki çalışmalarda büyük önem oluşturmaktadır.

4.7.1 Taban Malzeme Sıcaklığının Etkileri

Oksidasyon miktarı, S. Gosh ve ekibi tarafından yapılan çalışmada da ortaya konduğu gibi, artan taban malzeme sıcaklığı ile birlikte artış göstermektedir. 30 ve 150 °C sıcaklıklarda yapılan çalışmalarda Cu₂O belirgin faz olarak ortaya çıkmıştır. XRD sonuçları, 150°C’de yapılan çalışmalarda daha kuvvetli bir faz yapısının elde edildiğini ortaya koymuştur. Sıcaklık 200°C’ye eriştiğinde ise $2\text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{CuO}$ reaksiyonuna göre CuO dönüşümü başlamaktadır:

Düşük sıcaklıklarda kararlı yapı Cu₂O iken, 200 °C’ye ulaşıldığında Cu₂O oksijen ile reaksiyona girmesiyle CuO yapısı oluşmaya başlamaktadır. 300 °C’ye ulaşıldığında ise [-111] ve [200] CuO yapısı elde edilmektedir. [6].

Düşük ve yüksek sıcaklık uygulamalarıyla elde edilen ince filmlerin AFM (atomic force microscopy) ile elde edilmiş mikro yapı görüntüleri Şekil 4.6.’de verilmiştir. Yapılan analizler sonucu, 30°C yaklaşık 40 nm boyutlarında 8-10 tane bir araya gelerek yaklaşık 120nm boyutlarında aglomere bir yapı, 150 °C’de 120nm boyutlarında taneler gözlenmiştir. Sıcaklık 300 °C’ye çıkıldığında ise tane boyutu yaklaşık 90nm’ye düşmektedir. Bu durum ise Cu₂O-CuO dönüşümü ile açıklanmaktadır [6].



Şekil 4.6 30, 150 ve 300°C taban malzeme sıcaklıklarında elde edile oksit yapıların AFM görüntüleri

Biriktirilen filmin kalınlığı arttıkça, elektriksel iletkenlikte artış gözlenmektedir. 0.15 μm kalınlığındaki Cu_2O ince film, $5 \times 10^{-4} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ elektriksel iletkenlik gösterirken, 400°C azot atmosferinde ısıtılma tabi tutulduğunda $5 \times 10^{-3} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ elektriksel iletkenlik değerlerine ulaşılmaktadır. Isıl işlem hava atmosferinde gerçekleştirildiğinde ise, Cu_2O - CuO dönüşümü gerçekleşmekte ve $7 \times 10^{-3} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ elektriksel iletkenlik değeri elde edilmektedir [10].

4.7.2 Oksijen Kısmi Basıncının Etkileri

İnce film biriktirme işleminde büyüme mekanizması sırasındaki faz dönüşümleri incelendiğinde, Cu_2O fazının kinetik olarak CuO fazına göre daha hızlı oluştuğu belirlenmiştir. $[\text{O}]/[\text{Cu}]$ oranının 0.8 ve altındaki değerlerde olması durumunda tamamen Cu_2O 'den oluşan bir yapı elde edilmesi söz konusu iken, 0.8 değerinin üzerindeki oranlarda $2\text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{CuO}$ reaksiyonuna göre CuO fazı oluşmaya başlamaktadır. Reaksiyonların difüzyon kontrollü olduğu durumlarda, zamana bağlı olarak $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ oranları değişkenlik göstermektedir. Biriktirme hızına da bağlı olarak, kinetik olarak öncelikli oluşan Cu_2O yapısı yeterli oksijen difüzyonuyla birlikte CuO yapısına dönüşmektedir. Farklı oksijen kısmi basınçları altında biriktirilen ince filmlerin mikro yapıları incelendiğinde, farklı sıcaklıkların kullanıldığı uygulamalardakine benzeyen bir mekanizma ile karşılaşılmaktadır. Oksijen kısmi basıncının artışıyla birlikte, oluşan Cu_2O fazları ile tane yapısı limit bir değere kadar büyümekte, Cu_2O - CuO dönüşümünün başladığı noktadan itibaren tane boyutunda düşme olmakta, oksijen kısmi basıncının daha yüksek değerlere çıkması durumunda ise tekrar büyümeye başlamaktadır [30].

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada, yüksek safiyette n-tipi tek kristal silisyum yarı iletken taban malzeme üzerine reaktif DC magnetron sıçratma tekniği ile, yüksek safiyette, yüksek iletkenliğe sahip, oksijen içermeyen bakır hedef malzeme kullanarak, farklı oksijen akış hızı, bias voltajı ve sıcaklıklarda bakır oksit ince film biriktirme işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ince filmlerin faz yapıları x-ışınları difraksiyonu metodu ile belirlenmiştir. Mikro yapı karakterizasyon çalışmaları ise taramalı elektron mikroskobu ile gerçekleştirilmiştir.

5.1 Katot ve Taban Malzemesi ve Hazırlanması

Deneyle sırasında katot malzemesi olarak HEF firmasında temin edilmiş % 99.99 saflıkta 150×7 mm boyutlarında OFHC (oksijen içermeyen yüksek iletkenliğe sahip) bakır plaka kullanılmıştır.

Taban malzemesi olarak yüksek safiyette n-tipi Si tek kristal kullanılmıştır. Yarı iletken uygulamalarında yoğun olarak kullanılan Si tek kristal taban malzemesi, kullanılan dopant elementlere göre n ve p tipi yarı iletken özellik gösterebilmektedir. Bu çalışmada, kaplanacak ince film bakır oksit yapısının p-tipi yarı iletkenlik özelliği göstermesi nedeniyle n-tipi Si tek kristal kullanılmıştır. Ortalama 2×2 cm boyutlarındaki taban malzemelerinin yüzeylerine, kaplama işlemi öncesi, sırasıyla; HF ile temizleme, saf su ile 20 dakika ultrasonik temizleme, aseton ile 20 dakika ultrasonik temizleme, basınçlı hava ile kurutma işlemleri uygulanmıştır. Taban malzemeleri ayrıca, cihazın numune tutucu sistemi ile kaplama cihazına yerleştirilmeden önce, yüksek safiyette asetonla silinmiş, bunu takiben yüzeydeki yağ ve oksit kalıntılarını gidermek için Balzers firmasına ait B1 ve B2 numune temizleyici solüsyonlarıyla temizlenmiştir.

5.2 Kaplama Cihazı

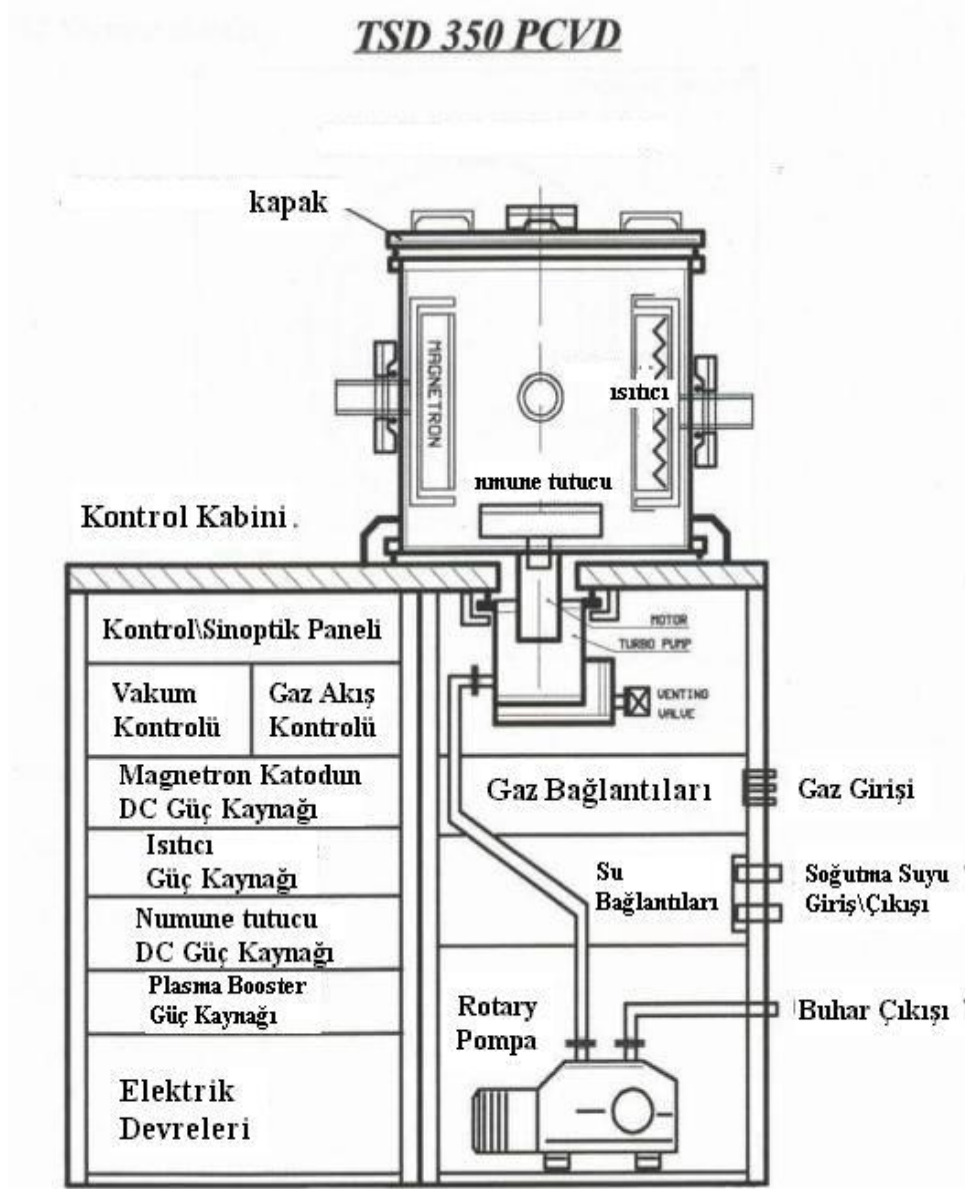
- Deneylerde TSD 350 PCVD (H.E.F., Fransa) model kaplama cihazı kullanılmıştır. Hibrit bir sistemde çalışılabilen cihazda, aynı vakum hücresi içerisinde PVD ve PECVD sistemleri ile kaplamalar biriktirilebilmektedir. Cihazın temel özelliklerini şöyle sıralamak mümkündür,

- PVD ve PECVD modlarında çalışabilme
- Üretim parametrelerinin kontrolü neticesinde tekrarlanabilen kaplamalar
- Damlacıksız ve yoğun kaplamalar elde edebilme imkanı
- Düşük sıcaklıklarda kaplama yapabilme olanağı
- Kolaylıkla modifiye edilebilme özelliği

Cihazın temel bileşenleri ise şu şekilde sıralanabilir;

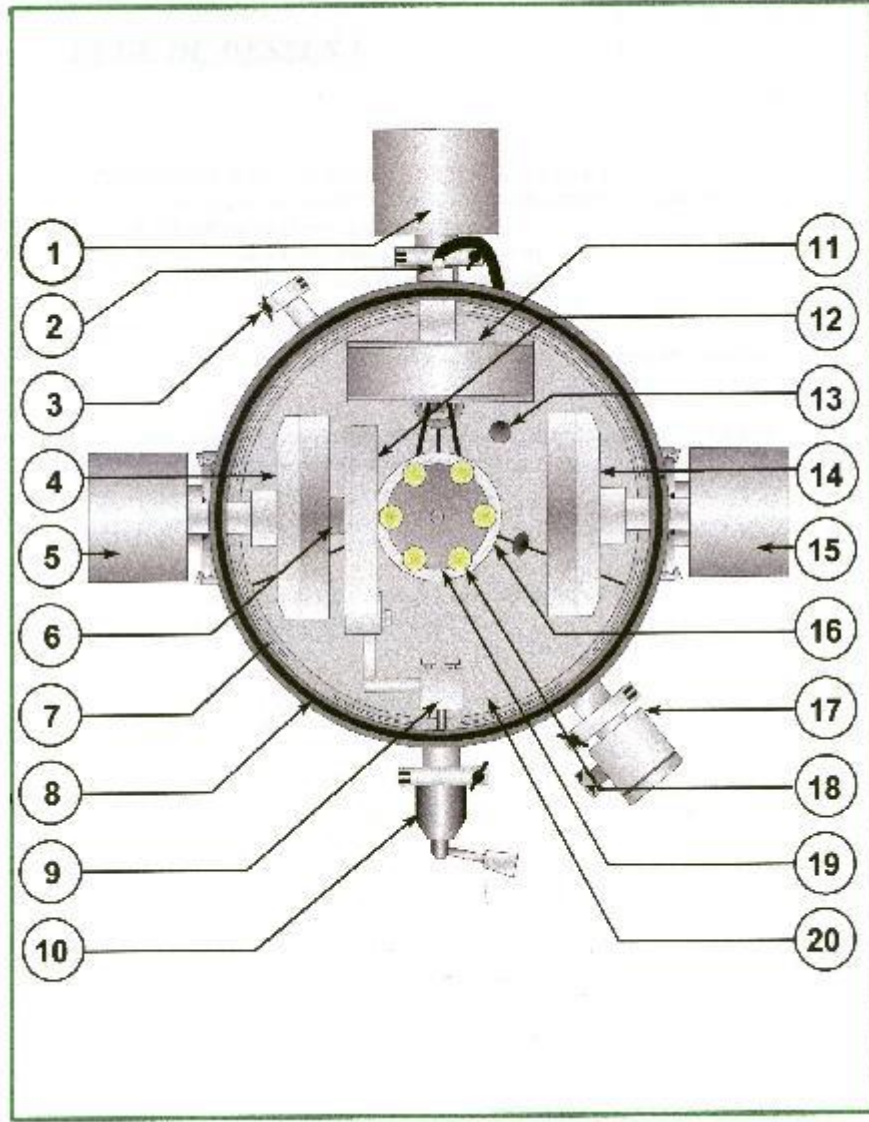
- 350 mm çapında ve 300 mm derinliğe sahip paslanmaz çelik vakum odası
- Su soğutmalı ve değiştirilebilir kılıfla kaplı duvarlar
- 4 m³/saat vakum kapasiteli ROTARY pompa
- Termokupl gage PIRANI 1000 mbar'dan 10⁻³ mbar'a kadar
- Soğuk katot gage PENNING 10⁻³ mbar'dan 10⁻⁹ mbar'a kadar hassas vakum kontrolü
- 125 l/sn vakuma alma kapasiteli Varian marka turbomoleküler pompa
- Plazma booster ve 2500 W DC güç kaynağı ile magnetron sızdırma
- Motora bağlı ve yalıtımlı, 1000 W DC güç kaynağı ile bias uygulanabilen, numune tutucu
- 500 W düşük voltajlı güç kaynağı olan PID kontrollü radyan ısıtıcı
- Termokupl ile sıcaklık kontrolü
- Kanallı Brooks marka gaz akış kontrolörü
- Swagelok marka paslanmaz çelik valfler ve tüp bağlantıları
- Plazma emisyon yoğunluğu ile reaktif gaz akışını kontrol eden optik sistem

- 150 mm çapında ve 7 mm kalınlığında katot için su soğutmalı katot tutucu
- Açılıp kapanabilen gözetleme sistemi
- Sinoptik panelli kontrol kabini
- Otomatik vakuma alma sistemi



Şekil 5.1 Kaplama cihazının önden şematik görünüşü

Yukarıda, Şekil 5.1.'de cihazın önden görünüşü, Şekil 5.2.'de ise vakum odasının üstten görünüşü şematik olarak verilmiştir. Şekillerde cihazın temel yapısı detaylı olarak açıklanmış ve bileşenlerin konumu belli edilmiştir.



Şekil 5.2 Kaplama cihazının üstten görünüşü

1. Isıtıcı bağlantıları kutusu	11. Isıtıcı
2. Su girişi	12. Katot kalkanı
3. Opsiyonel ölçüm girişleri	13. Termokupl koruyucusu
4. CMP-150 magnetron katot	14. Plazma jeneratörü
5. Katot bağlantı kutusu	15. Plazma jeneratörü bağlantı kutusu
6. Optik regülasyon penceresi	16. Numune tutucu
7. Vakum odası kılıfı	17. Gözlem penceresi
8. Conta	18. Numuneler
9. Katot kalkanı bağlantısı	19. Numune tutucu sistemi
10. Katot kalkanı kolu	20. Vakum odası taban kılıfı

5.3 Kaplama İşleminin Aşamaları

5.3.1 Kaplama Cihazının Hazırlanması

Solüsyonlarla temizlik işlemleri tamamlanmış taban malzemeleri, elektrik iletkenliği ve numunelerin hedef malzeme karşısındaki konumları gözönüne alınarak özel olarak dizayn edilmiş numune tutucuya yerleştirilmiştir.

Kaplama cihazındaki vakum sistemi, kapak üzerinde bulunan anahtar sisteminin yerine oturması ile devreye girmektedir. Kapaktaki sızdırmazlığı sağlayan o-ring'in kapağa uygun şekilde oturup oturmadığı kontrol edildikten sonra kapak, sızdırmazlık sağlayacak şekilde kapatılıp vakum sistemi devreye alınmıştır.

Vakum sistemi hazneyi iki aşamada vakuma almaktadır. İlk aşamada Rotary pompa, ortam basıncı 10^{-2} mbar değerlerine ulaştığında ise turbomoleküler pompa devreye girmektedir. Vakum değerleri 10^{-3} mbar'a kadar PIRANI, 10^{-3} mbar'dan daha yüksek vakum değerleri ise PENNING cihazlarıyla takip edilmektedir.

Kaplama işlemi belli bir değere ısıtılmış ortamda gerçekleştirilecek ise ısıtma işlemi 10^{-4} mbar vakum seviyelerinde başlamaktadır. Isıtma işlemi sırasında soğutmayı su ile sağlayan kapalı devre soğutma sisteminin açık olması gerekmektedir. Numuneler ısıtılmayacak olsa dahi, sıçratma ve bias etkisi ile meydana gelebilecek ısınma olayları gözönünde bulundurularak katot ve booster su soğutmalı olarak dizayn edilmiştir. Soğutma suyunun sıcaklığı ve debisi bu noktada etkin parametre olarak karşımıza çıkmaktadır.

Ortamın ısıtılmasının numunenin özelliklerine yaptığı etkinin yanısıra vakumda olmadığı dönemde cihaz içerisinde birikmiş oksijen ve su buharının tahliyesi açısından da fayda sağlamaktadır. Ancak ısıtma işlemiyle birlikte yüzeyden desorbe olan gazlar vakum değerlerinin düşmesine sebep olmaktadır. İstenilen sıcaklığa ulaşılmış ortamda kaplama işleminin başlayabilmesi için uygun vakum değeri 10^{-5} mbar olarak belirlenmiştir.

Uygun sıcaklık ve vakum değerlerine ulaşıldığında kaplama işlemi sırasında kullanılacak gazların (reaktan ve plazma oluşumu için kullanılan gazlar) açılması ile cihaz kaplama işlemine başlamaya uygun hale getirilir.

Gazlar sisteme verildikten sonra turbomoleküler pompa üzerindeki kapak manuel olarak kontrol edilerek basınç istenilen değerde sabit tutulur.

5.3.2 Bias ile Dağlama

Bias ile dağlama kısaca, argon plazması altında malzeme yüzeyine argon atom ve iyonlarını çarptırarak numune yüzeyini vakum altında nihai bir temizlik işlemine tabi tutmak olarak açıklanabilir. İşlem aynı zamanda katot yüzeyinin de hava ile temastan kaynaklanan çeşitli tabakalardan temizlenmesine olanak sağlamaktadır.

Bias ile dağlama işlemi argon plazması altında gerçekleşmektedir. Turbomoleküler pompanın üzerinde bulunan ve ortam basıncının istenilen değerlerde tutulmasını sağlayan kapak kapatıldıktan sonra sisteme dakikada 10 cm³ akış hızıyla argon gazı verilmiş, plazma içimdeki iyonik yoğunluğun sabit kalmasını sağlayan plazma booster devreye alınıp 3.7 A'lık bir akım uygulanmıştır. Bu işlemi takiben 1800W'lık güç kaynağı devreye alınarak numune tutucuya sırasıyla 10 dakika -50V, 5 dakika -150V ve yine 5 dakika -200V bias uygulanıp bias etching tabir edilen kaplama öncesi nihai temizlik işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu işlem sırasında hedef malzeme önünde bulunan kalkan kapalı halde tutularak hedef malzemedan taban malzeme üzerine herhangi bir sıçratma olması önlenmiştir.

5.3.3 Kaplama İşlemi

Bias ile dağlama işleminden sonra cihaz kaplama için uygun koşullara getirilerek kaplama işlemine başlanmıştır. Kaplama sırasında uygulanacak değerler 1.8 kW, 1000 V ve 3.12 A olarak seçilmiştir. İnce film kaplama işlemi onucunda oluşması muhtemel CuO ve Cu₂O yapıları, farklı sıcaklık ve oksijen kısmi basıncı şartlarında kararlılık göstermekte, oluşan faz ve mikroyapılar, ince filmlerin elektriksel özelliklerine etkimektedir. Kaplama işlemleri sırasında, farklı sıcaklık, oksijen akış hızı ve bias voltajı şartlarına göre biriktirilen ince filmlerdeki yapıların belirlenmesi amacıyla 8, 12 ve 16 cm³/dakika oksijen akış hızı, 0, -125 ve -250 V bias voltajı, 150, 200 ve 250°C sıcaklık değişkenleri uygulanmıştır. Sisteme akış hızları Brooks marka flowmetre ile otomatik olarak kontrol edilen argon ve oksijen gazları verilmiştir. Oksijen reaktan gaz olarak kullanılırken argon plazma oluşturmakta kullanılmış, inert bir gaz olduğu için herhangi bir şekilde tepkime vermesi söz konusu olmamıştır. Sistemde uygun koşulların sağlanması ve plazmanın stabilizasyonunun ardından katot önündeki kalkan kaldırılarak kaplama işlemine başlanmıştır. Bakırın düşük sıcaklıklardaki yüksek oksidasyon eğilimi ve SiO₂ içine difüzyonu ihtimali göz önünde bulundurularak, n-tipi Si üzerine öncelikle bakır ince

film kaplanmış, böylelikle Si yapının bakır oksit ince filmlerden difüzyon yoluyla oksidasyona uğramasının ve bakırın SiO₂ içine difüzyonunun önüne geçilmiştir. 5 dakikalık bakır ince film kaplama işleminin ardından sisteme yüksek safiyette oksijen gazı verilerek bakır oksit ince film biriktirme işlemine geçilmiştir. Bakır oksit kaplama süresi 30 dakika olarak belirlenmiştir. Kaplama işlemi tamamlandığında kalkan katodu kapatacak şekilde kapatılmış, ilerleyen adımlarda DC jeneratörü, plazma güç kaynağı ve gazlar kapatılmıştır. Sıcaklığın 90°C'nin altına düşmesinden sonra pompalar devreden çıkarılmış, ortam basıncına ulaşıldığında numuneler dışarı alınmıştır. Elde edilen numunelerin faz tayini ve mikroyapı çalışmaları tamamlandıktan sonra, 500°C'de 1 saat süre ısıtılma işlemi tabii tutulmuştur. Bant aralığı tespiti için kullanılan numunelerde taban malzeme olarak mikroskop camı kullanılmıştır. Cam taban malzemelerin temizlik işlemi pamuk ile yüzeye uygulanan temizliğin ardından saf su ile ultrasonik temizleme, ardından aseton ile ultrasonik temizleme ve yüzeyde lekelenmeyi engellemek amacıyla basınçlı hava ile hızlı kurutma şeklinde tamamlanmıştır. Tek taraflı kaplama gerçekleştirmek için, temizliği tamamlanmış mikroskop camlarının bir yüzeyleri sıcaklıktan etkilenmeyen bant ile kapatılmıştır. Bütün ön hazırlık işlemleri tamamlandıktan sonra cam taban malzemeler, n-tipi Silisyum taban malzemelerle aynı şekilde sisteme yerleştirilmiştir.

5.4 Elde Edilen İnce Filmlerin Karakterizasyonu

İnce filmlerin mikroyapı görüntüleri taramalı elektron mikroskobu (Philips XL30 SFEG) ile elde edilmiş, faz tayinleri de X-Işın difraktometresi (RIGAKU Dmax 2200 XRD) ile gerçekleştirilmiştir.

6. SONUÇLAR VE İRDELEME

Reaktif DC magnetron sıçratma yöntemiyle biriktirilmiş ince filmlerin biriktirme koşulları Tablo 6.1.'de verilmiştir.

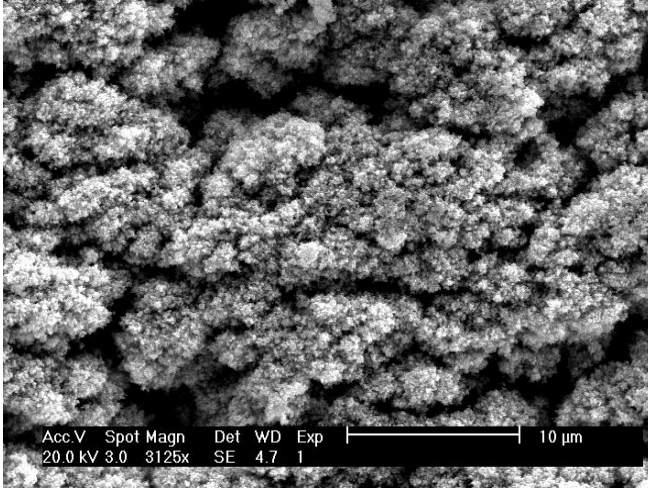
Tablo 6.1 Kaplama koşulları

Sıcaklık (°C)	Bias Voltajı (V)	Oksijen Akış Hızı (cm ³ /dakika)
150	250	8
150	250	12
150	250	16
150	125	8
150	125	12
150	125	16
150	0	8
150	0	12
150	0	16
200	250	8
200	250	12
200	250	16
200	125	8
200	125	12
200	125	16
200	0	8
200	0	12
200	0	16
250	250	8
250	250	12
250	250	16
250	125	8
250	125	12
250	125	16
250	0	8
250	0	12
250	0	16

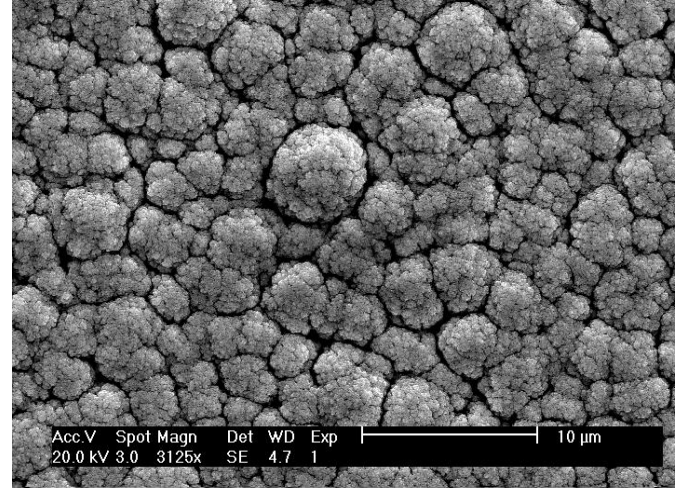
6.1 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Çalışmalarının Sonuçları

İnce film kaplamalar üzerinde yapılan SEM çalışmalarında kaplama koşullarının biriktirilen ince filmlerin yapıları üzerindeki etkileri belirlenmiştir. **Şekil 6.1.**ve **Şekil 6.2.**'de (a) 250°C sıcaklık, 0V Bias voltajı, 8 cm³/dakika oksijen akış hızı,(b) 250°C

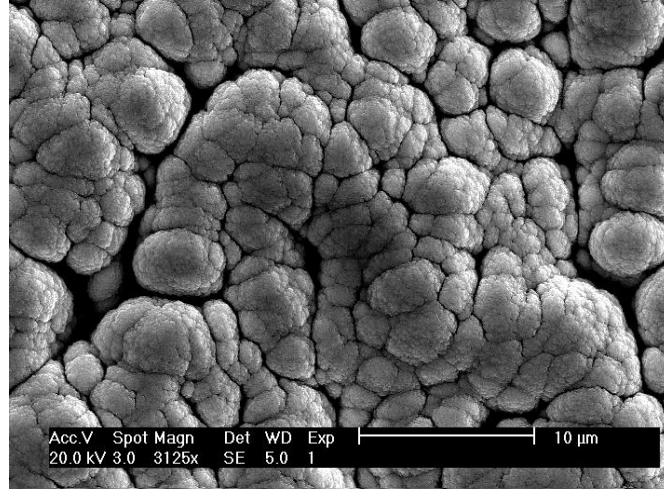
sıcaklık, 0V Bias voltajı, 12 cm³/dakika oksijen akış hızı, (c) 250°C sıcaklık, 0V Bias voltajı, 16 cm³/dakika oksijen akış hızı altında biriktirilmiş ince filmlere ait 50000× ve 3125× büyütme mikograflar görülmektedir. Mikograflar incelendiğinde, sabit sıcaklık ve bias voltajı altında artan oksijen akış hızıyla birlikte yoğunlukta artış ve kümelerin boyutlarında büyüme gözlemlenmiştir. Düşük oksijen akış hızlarında anizotropik taneler gözlemlenirken, artan oksijen akışı ile birlikte izotropik yapı oluşmaktadır.



(a)

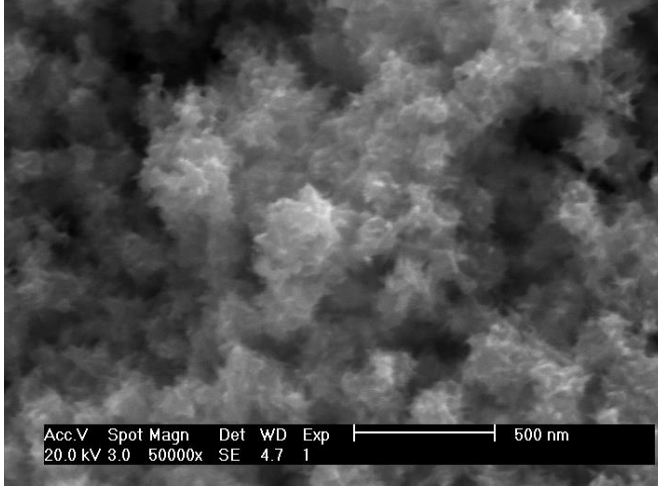


(b)

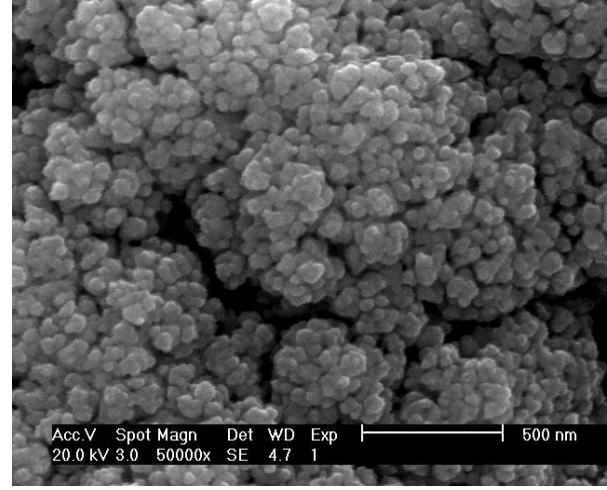


(c)

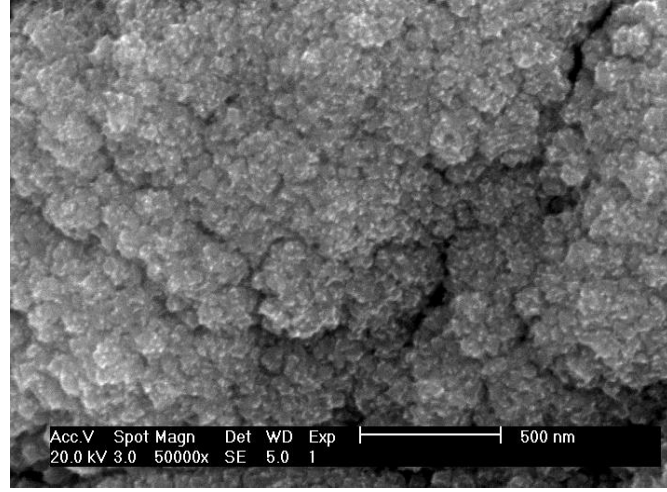
Şekil 6.1 (a) 250°C sıcaklık, 0V Bias voltajı, 8 cm³/dakika oksijen akış hızı, (b) 250°C sıcaklık, 0V Bias voltajı, 12 cm³/dakika oksijen akış hızı, (c) 250°C sıcaklık, 0V Bias voltajı, 16 cm³/dakika oksijen akış hızı altında biriktirilmiş ince filmlere ait 3125× büyütme mikograflar



(a)



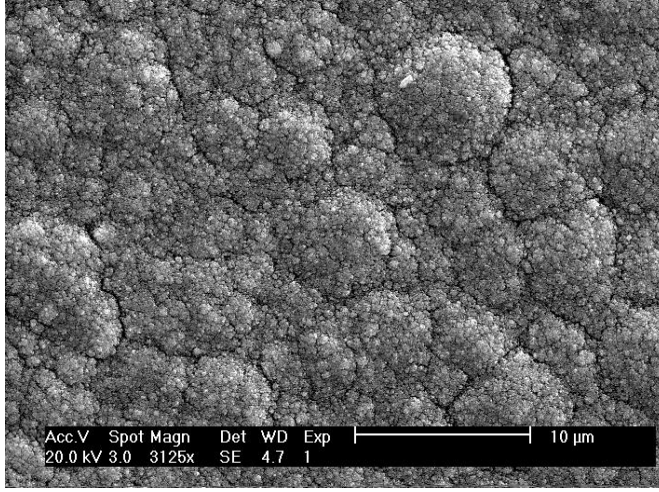
(b)



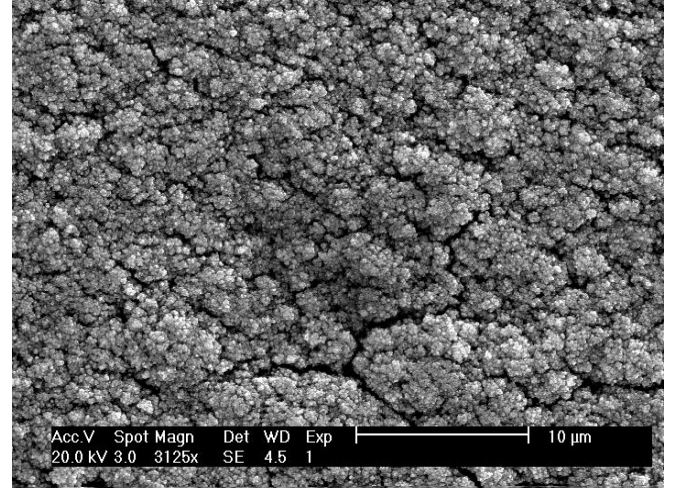
(c)

Şekil 6.2 (a) 250°C sıcaklık, 0V Bias voltajı, 8 cm³/dakika oksijen akış hızı, (b) 250°C sıcaklık, 0V Bias voltajı, 12 cm³/dakika oksijen akış hızı, (c) 250°C sıcaklık, 0V Bias voltajı, 16 cm³/dakika oksijen akış hızı altında biriktirilmiş ince filmlere ait 50000 büyütmeli mikrograflar

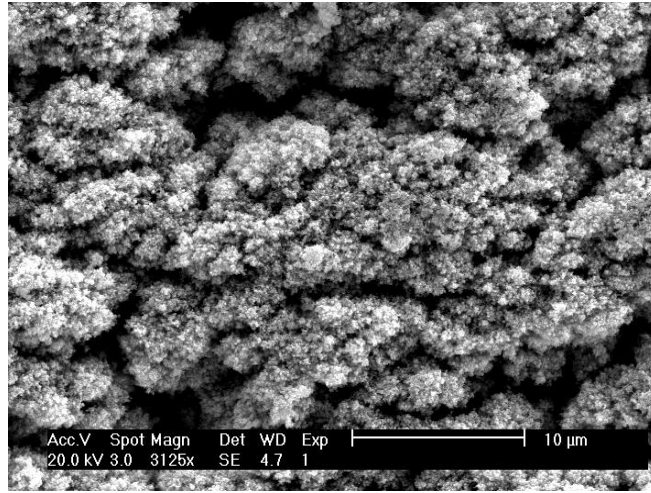
Bias ve oksijen akış hızının sabit, sıcaklığın değişken olduğu biriktirme koşullarında, sıcaklığın artışıyla meydana gelen değişimler incelendiğinde ise, artan sıcaklığın, ince filmlerin tane boyutu ile birlikte yoğunluğunu ve ince filmlerdeki kümelerin boyutlarını düşürdüğü gözlenmektedir. **Şekil 6.3.**'de verilen; 8 cm³/dakika oksijen akış hızı, 0 V bias ve (a) 150°C, (b) 200 °C, (c) 250 °C sıcaklık koşullarında biriktirilen ince filmlere ait mikrograflar incelendiğinde, artan sıcaklık ile birlikte yoğunlukta düşüş gözlenmektedir.



(a) 3125×



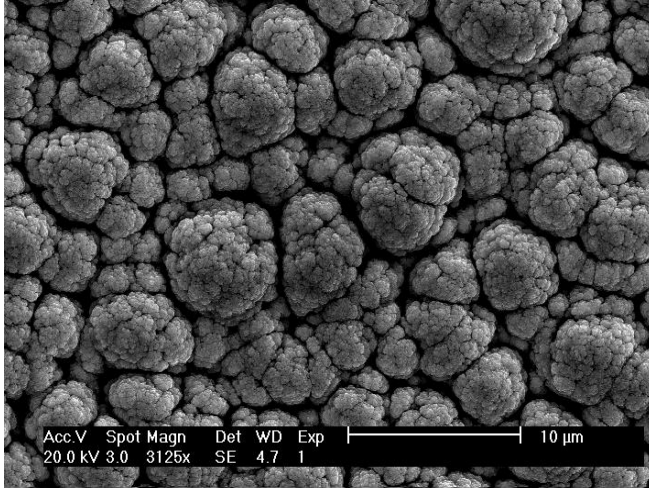
(b) 3125×



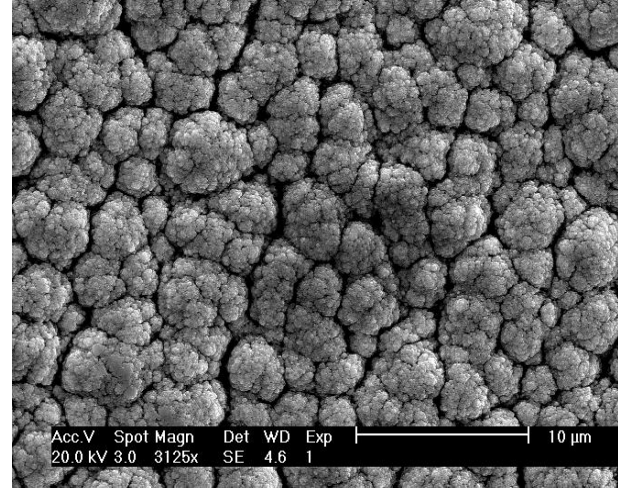
(c) 3125×

Şekil 6.3 Sabit bias voltajı (0 V), oksijen akış hızı ($8 \text{ cm}^3/\text{dakika}$) ve (a)150, (b)200, (c)250°C değişken sıcaklık koşullarında biriktirilen ince filmlere ait mikrograflar

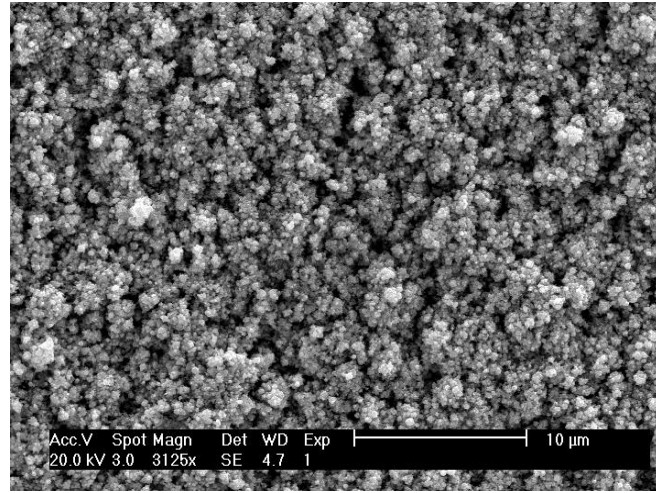
(a) 250 V bias voltajı, $12 \text{ cm}^3/\text{dakika}$ oksijen akış hızı, 150 °C sıcaklık, (b) 250V bias voltajı, $12 \text{ cm}^3/\text{dakika}$ oksijen akış hızı, 200 °C sıcaklık ve (c) 250V bias voltajı, $12 \text{ cm}^3/\text{dakika}$ oksijen akış hızı, 250 °C sıcaklık koşullarında biriktirilen ince filmlerde sıcaklık artışıyla birlikte tane ve küme boyutlarında küçülmeler gözlenmektedir. **Şekil 6.4**'de verilen 50000 büyütmedeki mikrograflar incelendiğinde, artan sıcaklıkla birlikte tanelerin incelendiği anlaşılmaktadır. **Şekil 6.5**'de verilen 3125 büyütmedeki mikrograflardan ise artan sıcaklıkla birlikte daha küçük boyutlardaki kümelerin oluştuğu görülmektedir.



(a) 3125×

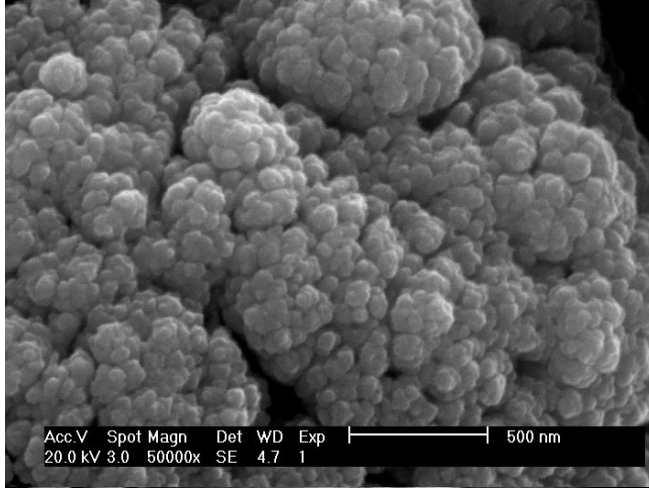


(b) 3125×

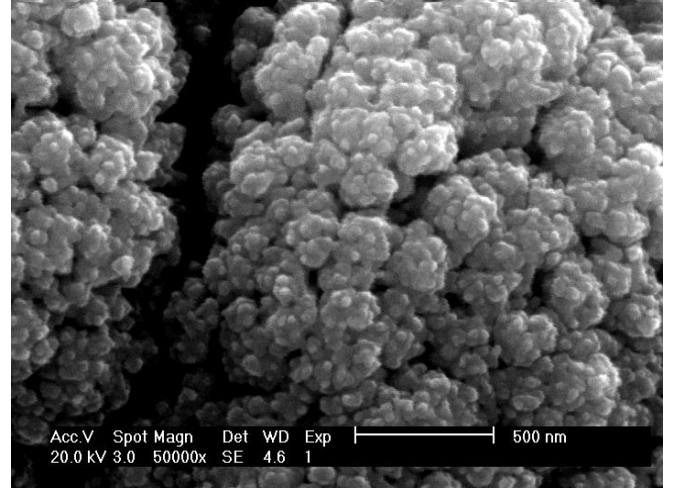


(c) 3125×

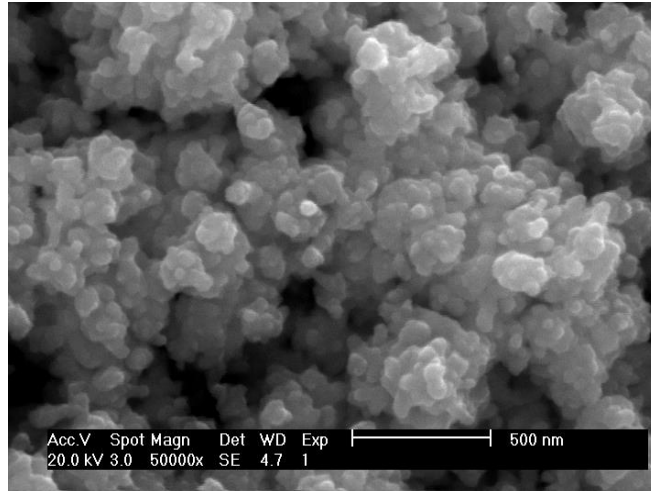
Şekil 6.4 (a) 250 V bias voltajı, 12 cm³/dakika oksijen akışı, 150 °C sıcaklık, (b) 250V bias voltajı, 12 cm³/dakika oksijen akış hızı, 200 °C sıcaklık ve (c) 250V bias voltajı, 12 cm³/dakika oksijen akış hızı, 250 °C sıcaklık koşullarında biriktirilen ince filmlere ait 3125 büyütmedeki mikrograflar



(a) 50000×



(b) 50000×

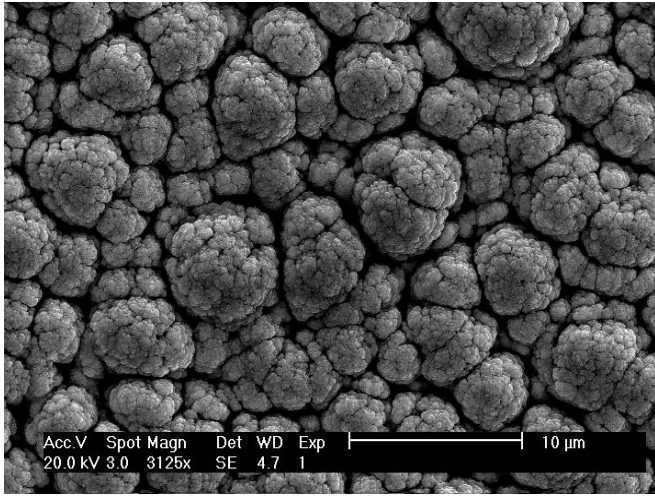


(c) 50000×

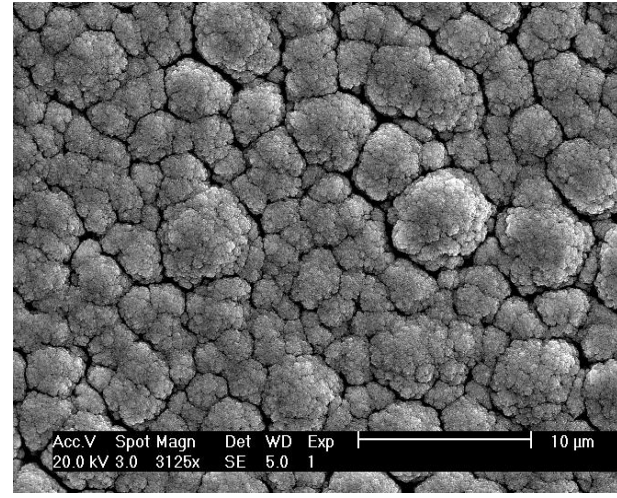
Şekil 6.5 (a) 250 V bias voltajı, 12 cm³/dakika oksijen akışı, 150 °C sıcaklık, (b) 250V bias voltajı, 12 cm³/dakika oksijen akış hızı, 200 °C sıcaklık ve (c) 250V bias voltajı, 12 cm³/dakika oksijen akış hızı, 250 °C sıcaklık koşullarında biriktirilen ince filmlere ait 50000× büyütmedeki mikrograflar

Bias'ın biriktirilen ince filmler üzerindeki etkisi ise, tane boyutunu küçültüp yoğunluğunu arttırması şeklindedir. Uygulanan bias voltajındaki artış, biriktirme hızının, dolayısıyla da oluşan çekirdek sayının artmasına neden olmaktadır. Artan çekirdek sayısı ile birlikte tane boyutu küçülmekte, yoğunluk ise artmaktadır. **Şekil 6.6**.ve **Şekil 6.7**'de verilen (a) 150°C sıcaklık 8 cm³/dakika oksijen akış hızı, 0V bias, (b) 150°C sıcaklık 8 cm³/dakika oksijen akış hızı, 125V bias, (c) 150°C sıcaklık 8

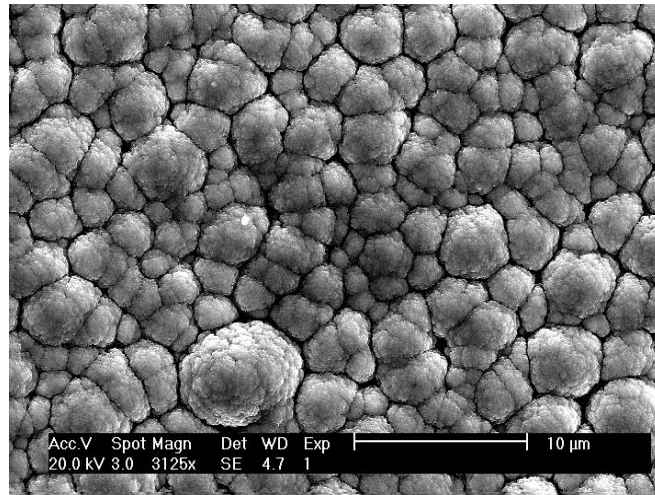
$\text{cm}^3/\text{dakika}$ oksijen akış hızı, 250V bias koşullarında biriktirilen numunelerde, sabit sıcaklık, oksijen akış hızı ve değişken bias voltajının etkileri görülmektedir.



(a)

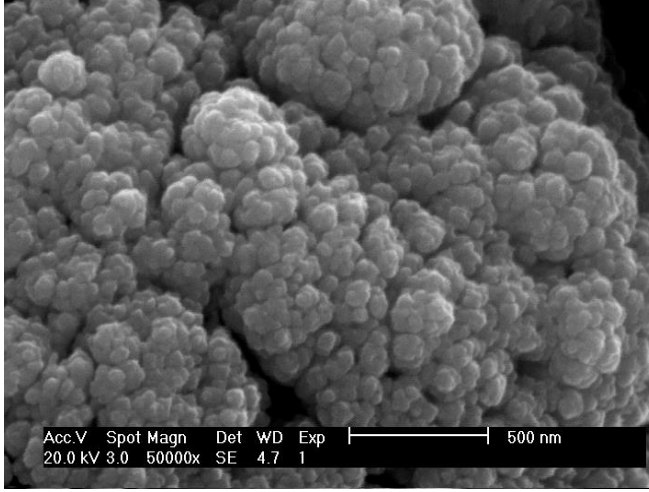


(b)

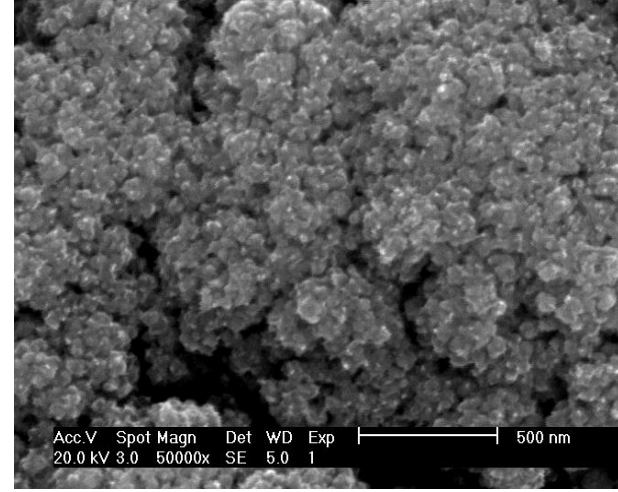


(c)

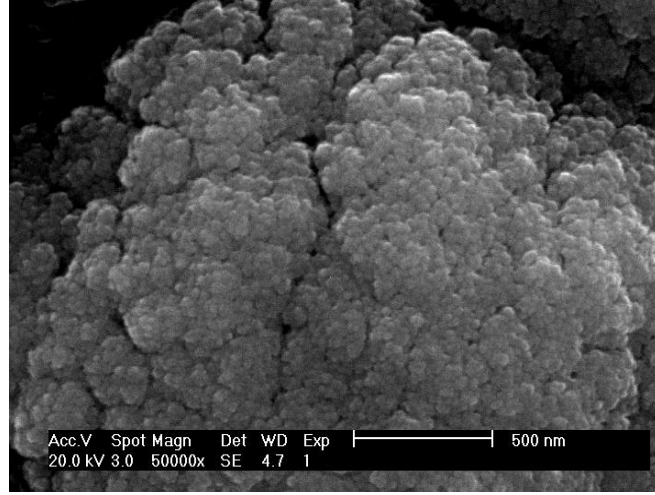
Şekil 6.6 (a) 150°C sıcaklık, 8 $\text{cm}^3/\text{dakika}$ oksijen akışı, 0V bias, (b) 150°C sıcaklık, 8 $\text{cm}^3/\text{dakika}$ oksijen akış hızı, 125V bias, (c) 150°C sıcaklık, 8 $\text{cm}^3/\text{dakika}$ oksijen akışı, 250V bias şartlarında biriktirilen ince filmlerin 3125× büyütmedeki SEM mikrografları



(a)



(b)



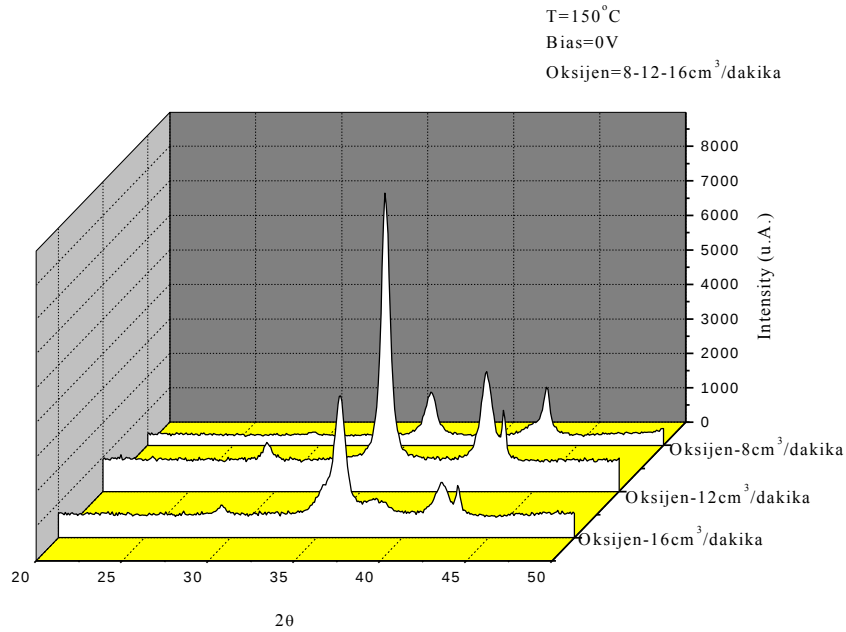
(c)

Şekil 6.7. (a) 150°C sıcaklık, 8 cm³/dakika oksijen akışı, 0V bias, (b) 150°C sıcaklık, 8 cm³/dakika oksijen akışı, 125V bias, (c) 150°C sıcaklık, 8 cm³/dakika oksijen akış hızı, 250V bias şartlarında biriktirilen ince filmlerin 50000× büyütmedeki SEM mikrografları

6.2 X-Işını Difraksiyonu Çalışmaları

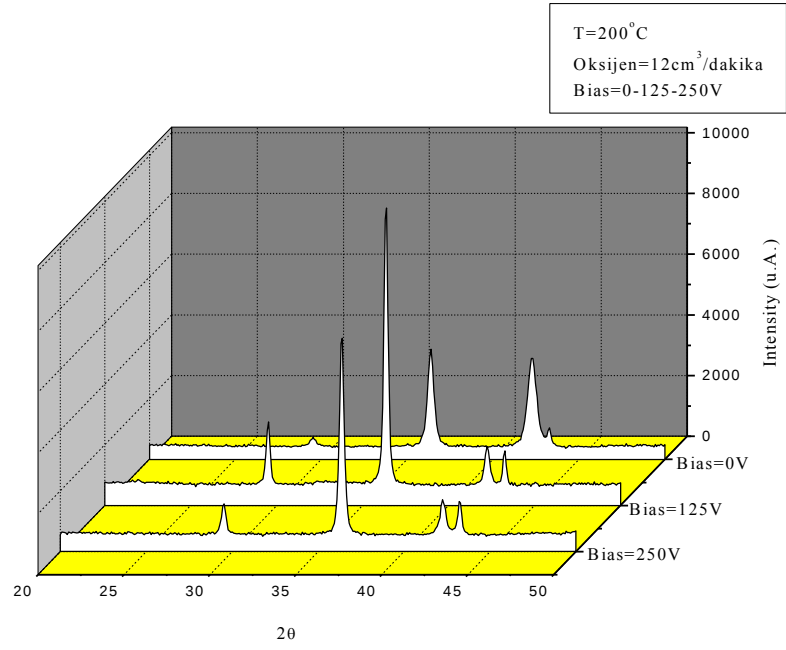
Farklı koşullar altında biriktirilen ince filmlerde oluşan fazları belirlemek amacıyla x-ışını difraksiyonu metodu kullanılmıştır. Yapılan faz tayini çalışmalarıyla, biriktirme işlemleri sırasında uygulanan sıcaklık, Bias voltajı ve oksijen akış hızı değişkenlerinin oluşan yapı üzerindeki etkileri ortaya konulmuştur. Bu etkiler Şekil 6.8-Şekil 6.21.'de karşılaştırılmalı olarak gösterilmiştir.

Şekil 6.8.'de verilen 150°C sıcaklık, 0V Bias ve 8-12-16 cm³/dakika oksijen akış hızı koşullarında biriktirilen numunelerin x-ışını difraksiyonları incelendiğinde artan oksijen akışıyla birlikte oksidasyon miktarının artışına bağlı olarak Cu₂O oluşumunun arttığı, bununla birlikte yapıdaki Cu oranının azaldığı görülmektedir.

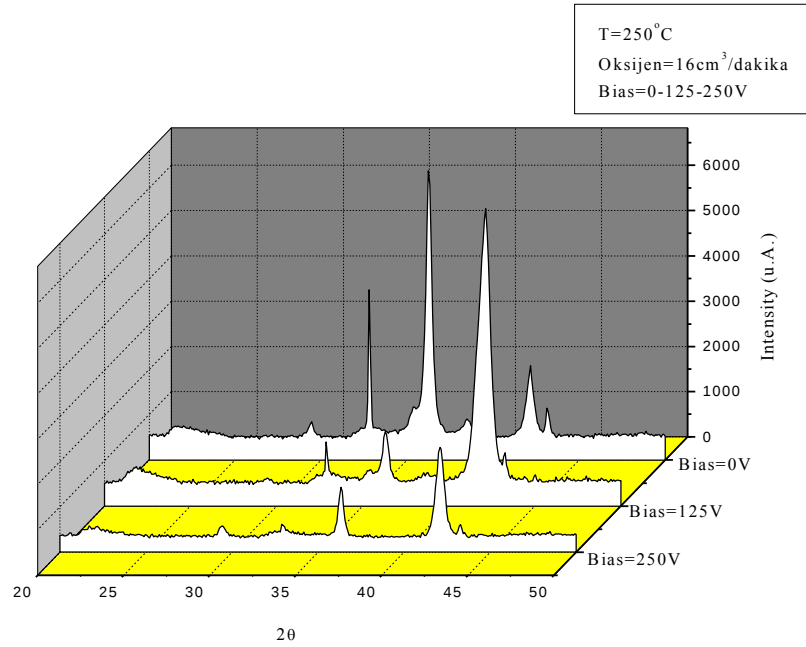


Şekil 6.8 150°C sıcaklık, 0V Bias ve 8-12-16 cm³/dakika oksijen akış hızı koşullarında biriktirilen numunelere ait x-ışını difraksiyonları

Artan Bias voltajı ile biriktirme hızı artmakta, bu durumda da O₂-Cu oranı düşmektedir. Azalan Cu-O₂ oranı ise Cu₂O oluşumuna olumsuz etkimektedir. Artan biriktirme hızıyla birlikte oksijen kısmi basıncı da düşmekte, düşük oksijen miktarlarında da öncelikli olarak Cu₂O oluşumu gerçekleşmektedir. Şekil 6.9. ve Şekil 6.10.'da Bias voltajının oluşan film yapılarına etkisi görülmektedir.

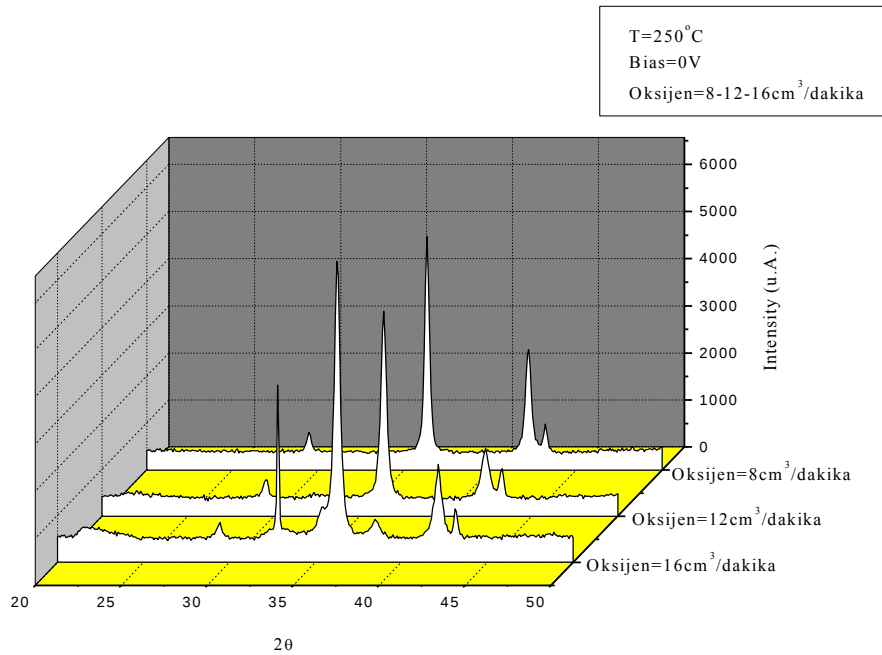


Şekil 6.9 200°C, 12cm³/dakika oksijen akış hızı, 0-125-250 V Bias voltajı şartlarında biriktirilen ince filmlere ait x-ışını difraksiyonları



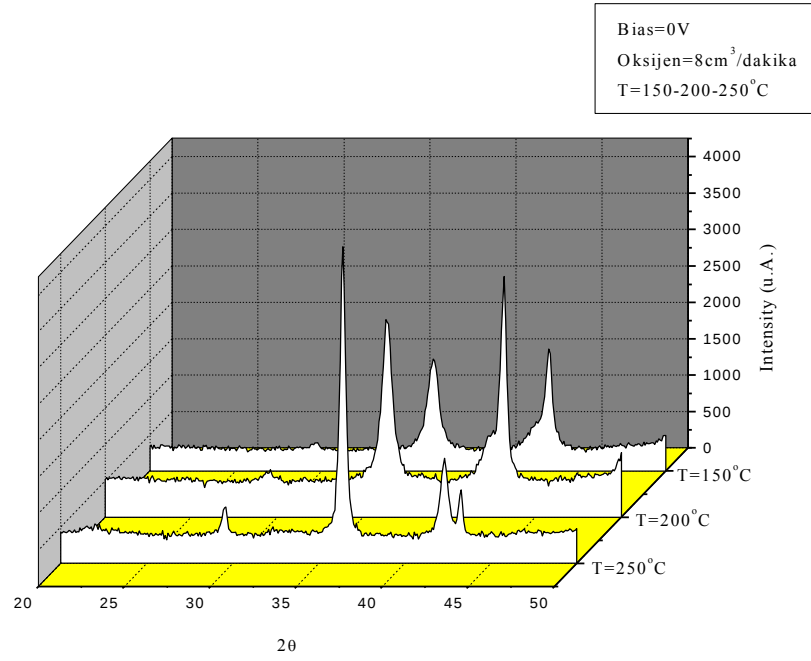
Şekil 6.10 250°C, 16cm³/dakika oksijen akış hızı, 0-125-250 V Bias voltajı koşullarında biriktirilen ince filmlere ait x-ışını difraksiyonları

Sıcaklık ve oksijen akışında uç değerler uygulandığında CuO oluşumu başlamaktadır. Sıcaklık ve oksijen miktarındaki artışla birlikte ince filmlerdeki Cu miktarı azalmakta, böylelikle Cu₂O miktarında artış ve CuO oluşumu gözlenmektedir. Artan sıcaklık değerleriyle birlikte film yapısındaki birincil fazın Cu₂O'den CuO yapısına doğru geçiş gösterdiği yapılan literatür çalışmalarından belirlenmiştir. Uygun sıcaklık ve oksijen miktarına ulaşıldığında $\text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CuO}$ reaksiyonuna göre yapıdaki CuO oksijen ile birleşerek CuO oluşturmaya başlamaktadır. **Şekil 6.11.**'de verilen 250°C, 0V Bias voltajı, 8-12-16 cm³/dakika oksijen akış hızında biriktirilen ince filmlere ait x-ışın difraksiyonlarında bahsi geçen durum gözlenmektedir. Bununla birlikte oksijen akış hızı ve Bias voltajının aynı miktarda tutulduğu düşük sıcaklık uygulamalarında CuO oluşmamasının sebebi ise, yeterli sıcaklığa ulaşılamaması olarak açıklanabilir.

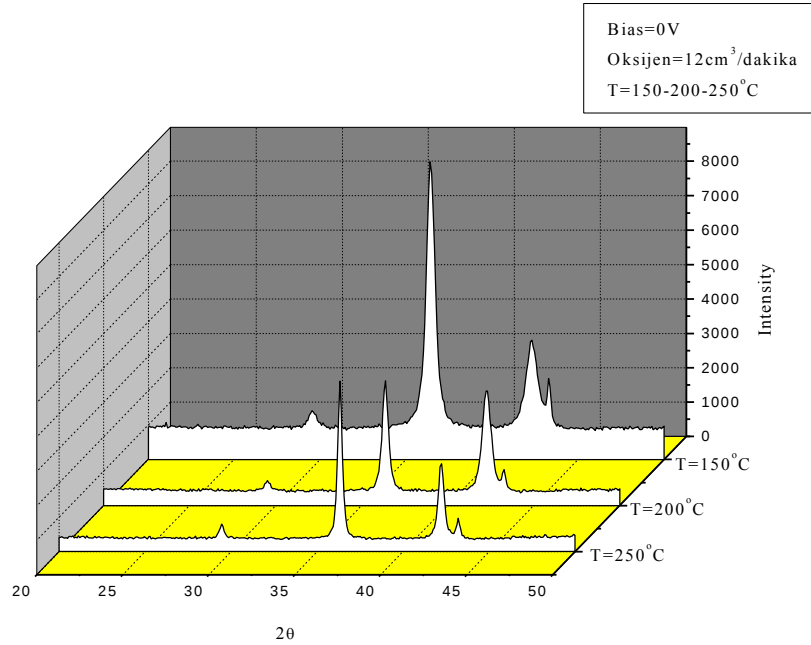


Şekil 6.11 250°C, 0V Bias voltajı, 8-12-16cm³/dakika oksijen akış hızında biriktirilen ince filmlere ait x-ışını difraksiyonları

Düşük oksijen miktarlarında sıcaklık, oksidasyona yardımcı olup Cu₂O miktarının artışı yönünde rol oynarken, oksijen miktarının artışıyla birlikte oksidasyonda etkin parametre olmaktan çıkmaktadır. **Şekil 6.12.** ve **Şekil 6.13.**'de farklı oksijen miktarlarında sıcaklığın oksidasyon üzerindeki etkisi gözlenebilmektedir.

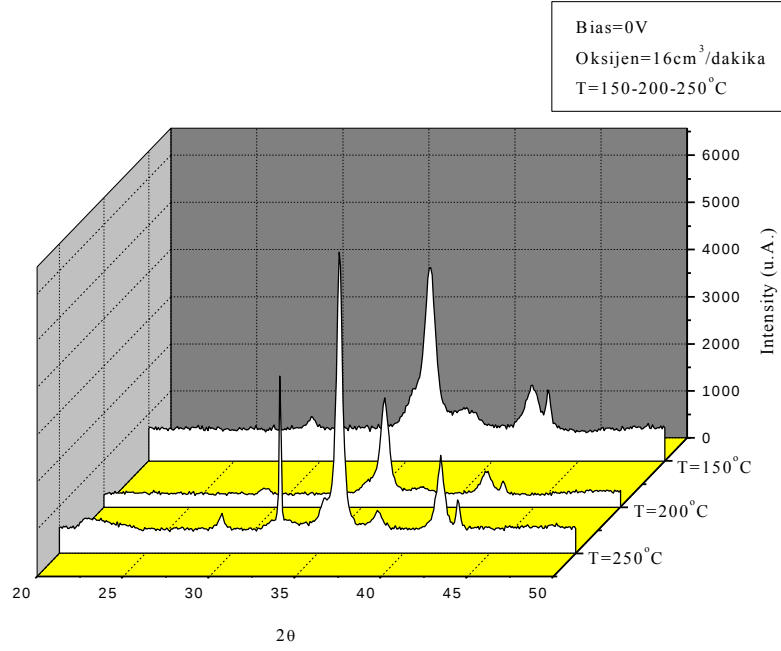


Şekil 6.12 0V Bias voltajı, 8cm³/dakika oksijen akış hızı, 150-200-250°C sıcaklık koşullarında biriktirilmiş ince filmlere ait x-ışını difraksiyonları



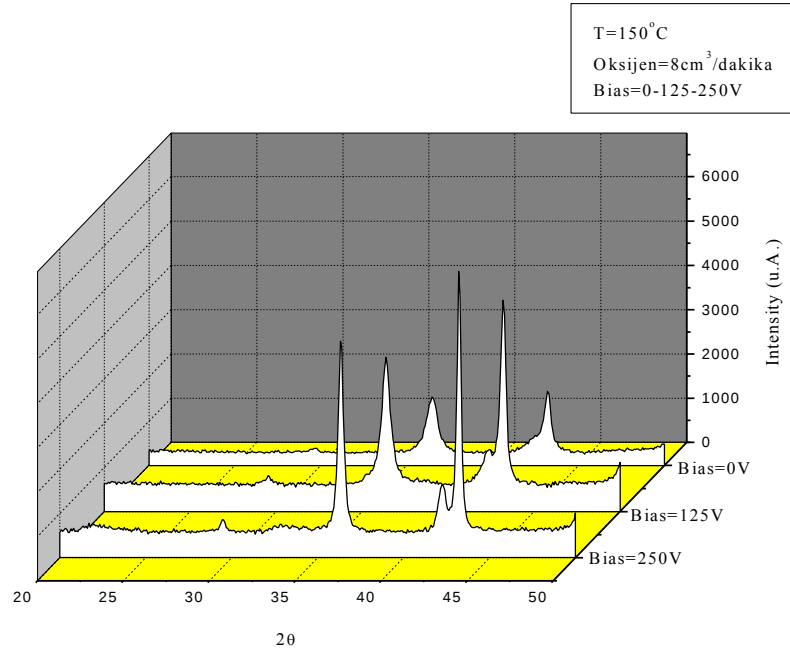
Şekil 6.13 0V Bias voltajı, 12cm³/dakika oksijen akış hızı, 150-200-250°C sıcaklık koşullarında biriktirilmiş ince filmlere ait x-ışını difraksiyonları

0V Bias voltajıyla birlikte oksijen akış hızında uç değerlerin uygulandığı biriktirme işlemlerinde ise artan sıcaklığın oksidasyonu daha da hızlandırdığı ve CuO oluşumuna olanak sağladığı görülmektedir. Şekil 6.14.'de 0V Bias voltajı, $16\text{cm}^3/\text{dakika}$ oksijen akış hızı ve $150\text{-}200\text{-}250^\circ\text{C}$ sıcaklık koşullarının uygulandığı biriktirme koşullarında elde edilen ince filmlere ait x-ışını difraksiyonları verilmiştir.

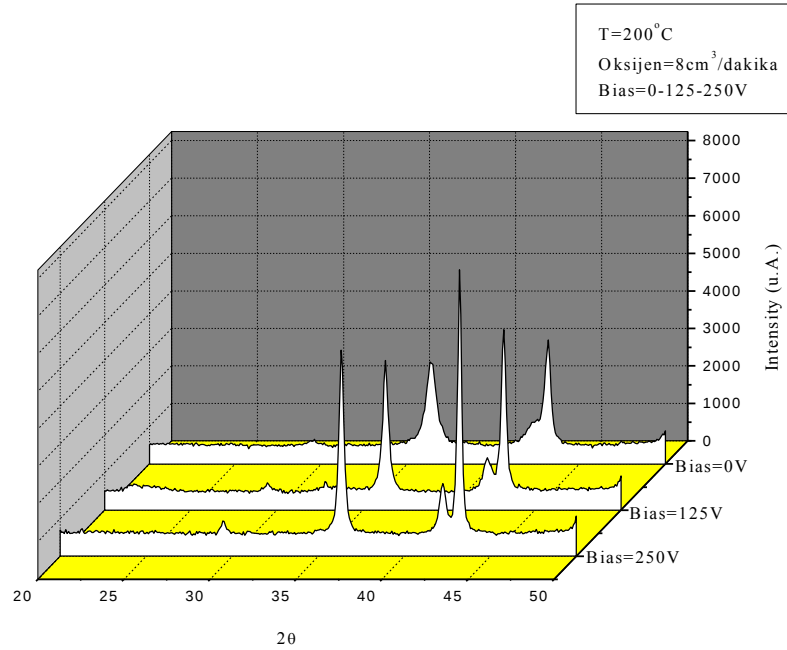


Şekil 6.14 0V Bias voltajı, $16\text{cm}^3/\text{dakika}$ oksijen akış hızı ve $150\text{-}200\text{-}250^\circ\text{C}$ sıcaklık şartlarının uygulandığı biriktirme koşullarında elde edilen ince filmlere ait x-ışını difraksiyonları

Sabit oksijen akışının uygulandığı biriktirme şartlarında, artan sıcaklıklara rağmen Bias voltajının etkisi oksitlenme miktarını azaltan yönde olmaktadır. Şekil 6.15. ve Şekil 6.16.'da farklı sıcaklık şartlarında Bias voltajının etkileri görülmektedir. Yüksek Bias voltajlarında biriktirme hızıyla orantılı olarak Cu miktarı da artmakta, yetersiz kalan oksijen miktarı sebebiyle düşük oksidasyon oranları sağlanabilmektedir. Sıcaklık, düşük oksijen miktarlarında, Bias voltajının uygulanmadığı şartlarda oksidasyon hızını artırıcı etki gösterirken, yüksek bias voltajlarında bu şekilde bir etki gösterememektedir.

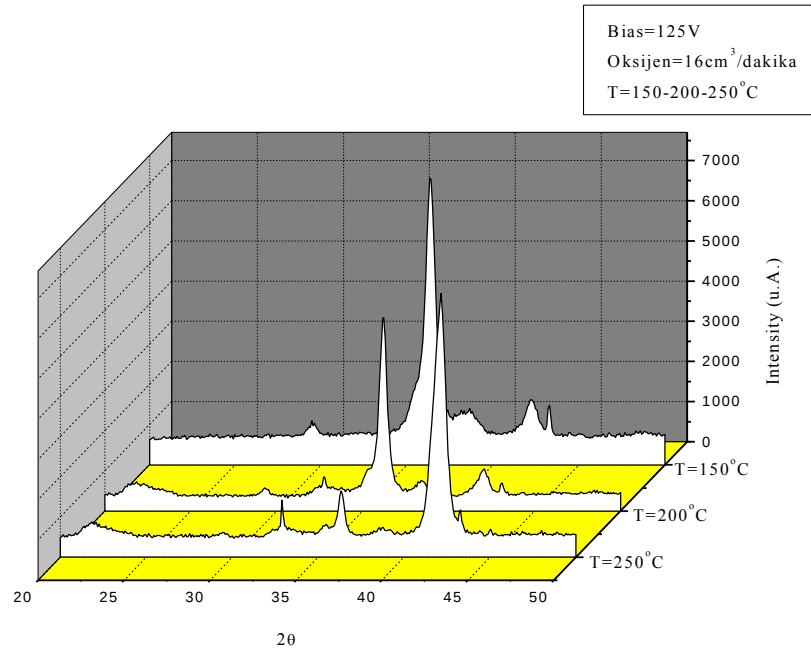


Şekil 6.15 150°C , $8\text{cm}^3/\text{dakika}$ oksijen akış hızı, 0-125-250V b,Bias voltajı koşulları altında biriktirilmiş ince filmlere ait x-ışını difraksiyonları



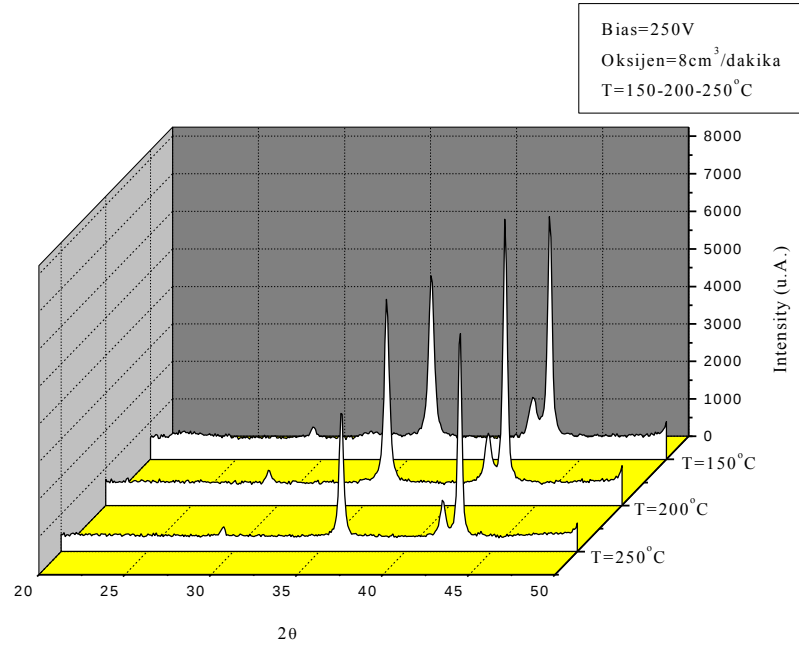
Şekil 6.16 200°C , $8\text{cm}^3/\text{dakika}$ oksijen akış hızı, 0-125-250V Bias voltajı koşulları altında biriktirilmiş ince filmlere ait x-ışını difraksiyonları

125V Bias voltajı, oksijen akış hızı için uç değer olan $16\text{cm}^3/\text{dakika}$ akışı ve değişken sıcaklık uygulanarak biriktirilen ince filmlerde sıcaklığın artışıyla birlikte CuO oluşumunun başladığı gözlenmektedir. Düşük sıcaklıklarda Cu_2O için 100 piki 36° , ikincil pik 42° iken, CuO yapının olduğu yüksek sıcaklık ve yüksek oksijen akışı şartlarında, 42° piki 100 piki, 36° piki ise ikincil pik haline gelmektedir. **Şekil 6.17.**'de 125V Bias voltajı, $16\text{cm}^3/\text{dakika}$ oksijen akış hızı ve $150\text{-}200\text{-}250^\circ\text{C}$ sıcaklık koşullarında gerçekleştirilen biriktirme işlemi sonucunda elde edilen ince filmlere ait x-ışın difraksiyonları verilmiştir.

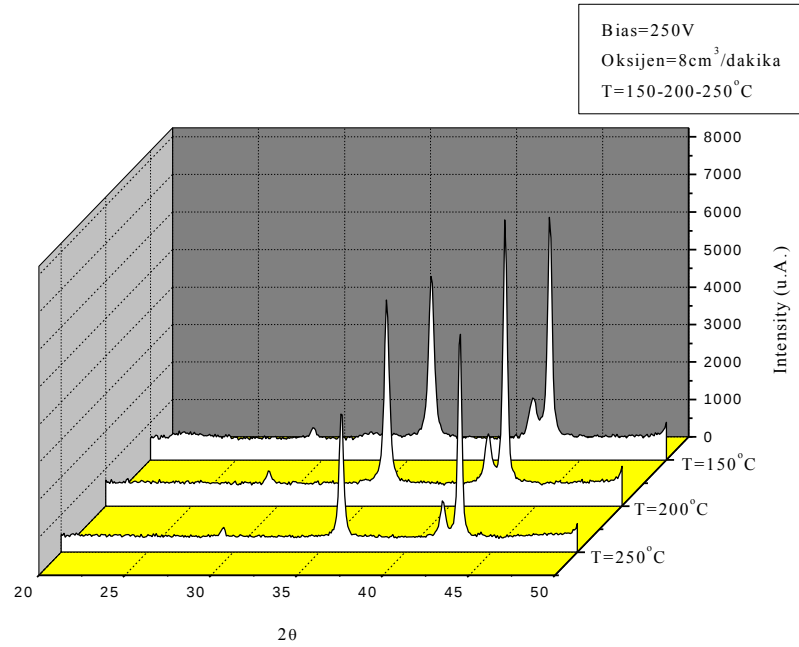


Şekil 6.17 125V Bias voltajı, $16\text{cm}^3/\text{dakika}$ oksijen akış hızı ve $150\text{-}200\text{-}250^\circ\text{C}$ sıcaklık koşullarında gerçekleştirilen biriktirme işlemi sonucunda elde edilen ince filmlere ait x-ışını difraksiyonları

Yüksek Bias voltajlarında oksijen akış hızı ile birlikte sıcaklığın artması durumunda ise, Cu piki şiddetinde artan oksijen miktarına bağlı olarak düşüş gözlenmektedir. Düşük oksijen miktarlarında Cu_2O için 100 piki 36° , ikincil pik 42° iken, yine artan oksijen ve sıcaklıkla birlikte 36° piki ikincil pik, 42° ise 100 piki haline gelmektedir. **Şekil 6.18.** ve **Şekil 6.19.**'da Bias voltajının sabit, oksijen akış hızı ve sıcaklığın değişken olduğu şartlarda biriktirilen ince filmlere ait x-ışını difraksiyonları verilmiştir.

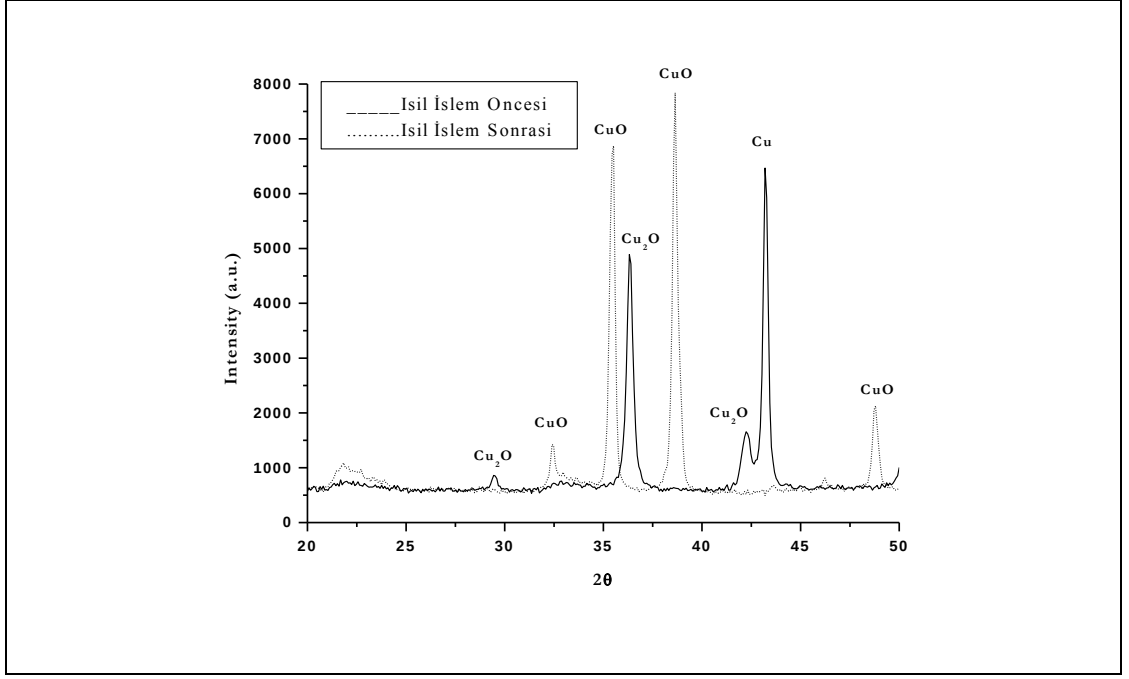


Şekil 6.18 250V Bias voltajı, 8cm³/dakika ve 150-200-250°C sıcaklık koşullarında biriktirilmiş ince filmlere ait x-ışını difraksiyonları

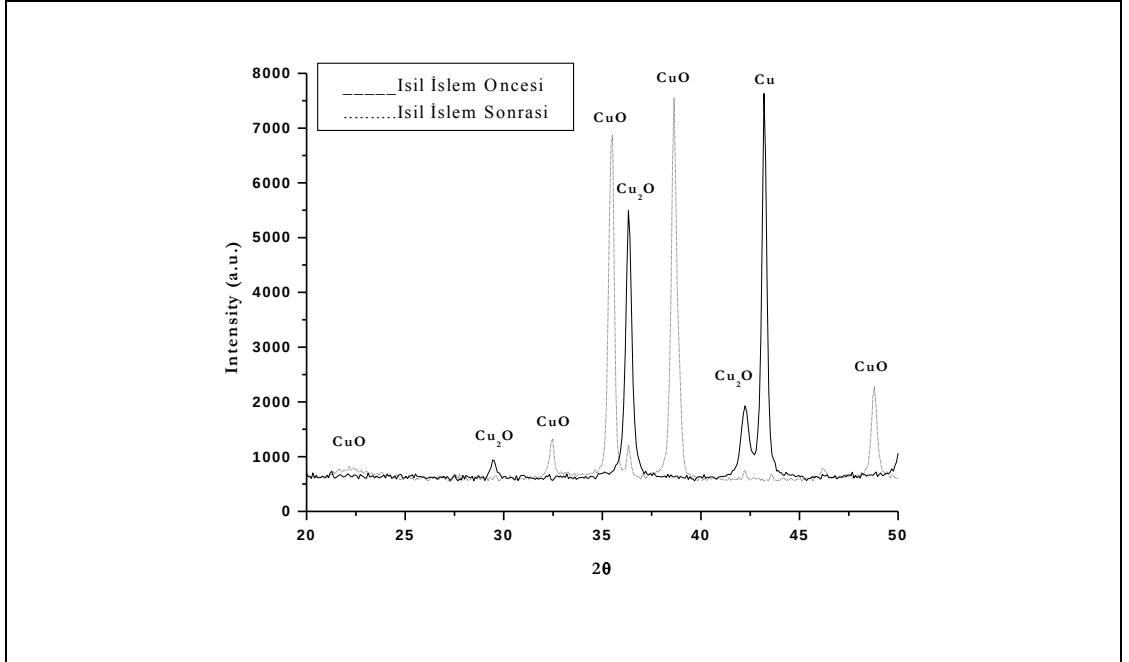


Şekil 6.19 250V Bias voltajı, 12cm³/dakika ve 150-200-250°C sıcaklık koşullarında biriktirilmiş ince filmlere ait x-ışını difraksiyonları

150°C sıcaklık, 250V Bias voltajı, 8cm³/dakika oksijen akış hızı ve 200°C sıcaklık, 250V Bias voltajı, 8cm³/dakika oksijen akış hızı koşulları altında biriktirilen ince filmler, sıcaklığa bağlı Cu₂O-CuO stabilitelerini tesbit etmek amacıyla hava atmosferi ortamında 500°C sıcaklıkta 1 saat süre ile ısıtılma işlemine tabi tutulmuştur. Isıl işlem öncesi Cu ve Cu₂O'den oluşan yapı, ısıtılma işlemi ile birlikte CuO yapısına dönüşmüştür. Cu₂O yapısının kinetik olarak CuO yapısına göre öncelikli olarak oluşmasından dolayı, 200°C sıcaklık, 250V Bias voltajı, 8cm³/dakika oksijen akış hızı şartları altında biriktirilen ince filmlerde ısıtılma işlemi öncesi görülen Cu yapısı, ısıtılma işlemi ile birlikte Cu₂O'ye dönüşmüş, ısıtılma işlemi süresinin yapının tamamının CuO'ye dönüşmesi için yeterli olmaması sebebiyle ısıtılma işlemi sonrası yapıda kalıntı Cu₂O bulunmaktadır. Biriktirme işlemi sonrası yapılan x-ışın difraksiyonu çalışmaları sonrası, 200°C sıcaklık, 250V Bias voltajı, 8cm³/dakika oksijen akış hızı koşulları altında biriktirilen ince filmlerdeki Cu/Cu₂O oranının 150°C sıcaklık, 250V Bias voltajı, 8cm³/dakika oksijen akış hızı koşulları altında biriktirilen ince filmlerdeki Cu/Cu₂O oranına göre daha büyük olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle, 150°C sıcaklık, 250V Bias voltajı, 8cm³/dakika oksijen akış hızı koşulları altında biriktirilen ince filmlerde kalıntı Cu₂O'ye rastlanmazken, 200°C sıcaklık, 250V Bias voltajı, 8cm³/dakika oksijen akış hızı koşulları altında biriktirilen ince filmlerde kalıntı Cu₂O görülmektedir. **Şekil 6.20.**'de 150°C sıcaklık, 250V Bias voltajı, 8cm³/dakika oksijen akış hızı koşulları altında biriktirilen ince filmlere, **Şekil 6.21.**'de ise 200°C sıcaklık, 250V Bias voltajı, 8cm³/dakika oksijen akış hızı koşulları altında biriktirilen ince filmlere ait ısıtılma işlemi öncesi ve sonrası yapıları gösteren x-ışın difraksiyonları verilmiştir.



Şekil 6.20 150°C sıcaklık, 250V Bias voltajı, 8cm³/dakika oksijen akış hızı koşulları altında biriktirilen ince filmlerin ısıtıl işlem öncesi ve sonrası x-ışını difraksiyonları



Şekil 6.21 200°C sıcaklık, 250V Bias voltajı, 8cm³/dakika oksijen akış hızı koşulları altında biriktirilen ince filmlerin ısıtıl işlem öncesi ve sonrasına ait x-ışını difraksiyonları

7. GENEL SONUÇLAR

Yüksek safiyette n-tipi tek kristal silisyum yarı iletken taban malzeme üzerine reaktif DC magnetron sıçratma tekniği ile, yüksek safiyette, yüksek iletkenliğe sahip, oksijen içermeyen bakır hedef malzeme kullanarak, farklı oksijen akış hızı, bias voltajı ve sıcaklıklarda bakır oksit ince film biriktirme işlemi sonucunda elde edilen bakır oksit ince film kaplamalar üzerinde yapılan x-ışını difraksiyonu ve taramalı elektron mikroskobu çalışmaları sonucunda aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir ;

- Sabit sıcaklık ve bias voltajı altında artan oksijen akış hızıyla birlikte yoğunlukta artış ve kümelerin boyutlarında büyüme gerçekleşmektedir.
- Düşük oksijen akış hızlarında anizotropik taneler gözlemlenirken, artan oksijen akışı ile birlikte izotropik yapı oluşmaktadır
- Artan sıcaklık, ince filmlerin tane boyutu ile birlikte yoğunluğunu ve ince filmlerdeki kümelerin boyutlarını düşürmektedir.
- Bias'ın biriktirilen ince filmler üzerindeki etkisi ise, tane boyutunu küçültüp yoğunluğunu arttırması şeklindedir. Artan Bias voltajı ile tane boyutu küçülmekte yoğunluk ise artmaktadır.
- Artan oksijen akış hızı oksidasyon miktarını arttırmakta, bu artışa bağlı olarak da Cu_2O oluşumu artmakta, bununla birlikte yapıdaki Cu oranının azalmaktadır.
- Artan Bias voltajı ile biriktirme hızı artmakta, bu durumda da O_2 -Cu oranı düşmektedir. Azalan Cu- O_2 oranı ise Cu_2O oluşumuna olumsuz etkimektedir
- Sıcaklık ve oksijen miktarındaki artışla birlikte ince filmlerdeki Cu miktarında azalma, Cu_2O miktarında artış ve CuO oluşumu gözlenmektedir.
- Düşük Bias voltajı, düşük sıcaklık yüksek oksijen akış hızı uygulamalarında ise, sıcaklık yetersiz geldiği için CuO oluşumu gerçekleşmemektedir.

- Düşük oksijen miktarlarında sıcaklık, oksidasyona yardımcı olup Cu_2O miktarının artışı yönünde rol oynarken, oksijen miktarının artışıyla birlikte oksidasyonda etkin parametre olmaktan çıkmaktadır.
- 0V Bias voltajıyla birlikte oksijen akışında uç değerlerin uygulandığı biriktirme işlemlerinde ise artan sıcaklığın oksidasyonu daha da hızlandığı ve CuO oluşumuna olanak sağlamaktadır.
- Yüksek Bias voltajlarında biriktirme hızıyla orantılı olarak Cu miktarı da artmakta, yetersiz kalan oksijen miktarı sebebiyle düşük oksidasyon oranları sağlanabilmektedir
- Hava atmosferi ortamında 500°C sıcaklıkta 1 saat süre ile ısıtıl işlem sonrası Cu_2O yapısı CuO yapısına dönüşmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] **Hovel, H. J.**, 1975. Semiconductors and Semimetals volume II, Solar Cells
- [2] **Messenger, R., Ventre, J.**, 2000. Photovoltaic System Engineering
- [3] **Maissel, L.I., Glang, R.**, Handbook of Thin Film Technology
- [4] **Yoon, K.H., Choi, W.J., Kang, D.H.**, 2000. Photoelectrochemical properties of copper oxide thin films coated on an *n*-Si substrate, Thin Solid Films 372, 250-256
- [5] **Von Richthofen, A., Domnick, R., Cremer, R.**, 1996. Preparation of cuprite (Cu_2O), paramelaconite ($\text{Cu}_3^{2+}\text{Cu}_2^{1+}\text{O}_4$) and tenorite (CuO) with magnetron sputtering ion plating: characterization by EPMA, XRD, HEED and SEM, Fresenius Anal. Chem.
- [6] **Ghosh, S., Avasthi, D.K., Shah, P., Ganesan, V., Gupta, A., Sarangi, D., Bhattacharya, R., Assman, W.**, 2000. Deposition of thin films of different oxides of copper by RF reactive sputtering and their characterization, Vacuum, vol. 57, 377-385
- [7] **Gao, W., Gong, H., He, J., Thomas, A., Chan, L., Li, S.**, 2001. Oxidation behaviour of Cu thin films on Si wafer at 175-400°C, Materials Letters, 51, 78-84
- [8] **Nancheva, N., Docheva, P., Misheva, M.**, 1999. Defects in Cu and Cu-O films produced by reactive magnetron sputtering, Materials Letters, vol. 39, 81-85
- [9] <http://www.webelements.com/webelements/elements/text/Cu/Key.html>
- [10] **Nair, M.T.S., Guerro, L., Arenas, O.L., Nair, P.K.**, 1999. Chemically deposited copper oxide thin films: structural, optical and electrical characteristics, Applied surface sciences, vol. 150, 143-151
- [11] **Markvart, T.**, 1994., Solar Electricity
- [12] **Roberts, S.**, 1991. Solar Electricity
- [13] **Möller, H.J.** 1993. Semiconductors For Solar Cells
- [14] **(Ed.) John Wiley and Sons**, 1984. Encyclopedia of Semiconductor Technology, New York
- [15] **Mathew, X., Mathews, N.R., Sebastian, P.J.**, 2001. Temperature dependence of the optical transitions in electrodeposited Cu_2O thin films Solar Energy Materials & Solar Cells 70, 277-286
- [16] **Klein, L.C.**, 1988. Sol-Gel Technologie For Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics and Specialty Shapes
- [17] **Arpaç, E., Avcı, G., İnan, O.**, 1996. Özel Amaçlı Alüminyum Folyolarda Kompozit Kaplama, Tübitak Raporu
- [18] **Klein, L.C.**, 1994. Sol-Gel Optics: Processing and Application
- [19] **Pérez-Robles, J.F., García-Rodríguez, F. J., Yáñez-Limón J. M., Espinoza-Beltrán, F. J., Vorobiev, Y. V., González-Hernández, J.**, 1999. Characterization of sol-gel glasses with different copper concentrations treated under oxidizing and reducing conditions, Journal of Physics and Chemistry of Solids, Volume 60, Issue 10, 1729-1736

- [20] **Morosanu, C. E.**, 1990. Thin Films By Chemical Vapour Deposition
- [21] **Chopra, K. L.**, 1969. Thin Film Phenomena
- [22] **George, J.**, 1992. Preparation of Thin Films
- [23] **Anderson, J.C.**, 1966. The Use Of Thin Films In Physical Investigations, London, England
- [24] **Musa, A.O., Akomolafe, T., Carter, M. J.**, 1998. Production of cuprous oxide, a solar cell material, by thermal oxidation and study of its physical and electric properties, Solar Energy Materials and Solar Cells, 51, 305-316
- [25] **Stuart, R.V.**, 1983. Vacuum Technology., Thin Films And Sputtering, Orlando, Florida
- [26] **Townsend, P.D., Kelly, J.C., Hartley, N.E.W.**, 1976. Ion Implantation, Sputtering and Their Applications
- [27] **Richardt, A., Durant, A. M.**, 1994. LE VIDE Les couches minces Les couches dures, Editions IN FINE, Paris, France
- [28] **Smith, D. L.**, Thin-film deposition, 1995.
- [29] **Ohring, M.**, 1992. The Materials Science of Thin Films, Academic Press, U.S.A.
- [30] **Muthe, K. P., Vyas, J. C., Narang, Savita N., Aswal, D. K., Gupta, S. K., Bhattacharya, Debarati, Pinto, R., Kothiyal, G. P. and Sabharwal, S. C.**, 1998. A study of the CuO phase formation during thin film deposition by molecular beam epitaxy, Thin Solid Films, Volume 324, Issues 1-2, 37-43

ÖZGEÇMİŞ

TABLO LİSTESİ

	Sayfa No
Tablo 6.1 Kaplama koşulları	35

REAKTİF DC MAGNETRON SIÇRATMA TEKNİĞİ İLE n-TİPİ SİLİSYUM TABAN MALZEME ÜZERİNE BAKIR OKSİT İNCE FİLM BİRİKTİRME

ÖZET

Bakır oksit (Cu_2O) 2.2 eV band aralığına sahip p-tipi bir yarıiletken ve güneş pili uygulamalarında kullanılmaktadır. CuO ise, yüksek güneş emiciliği ve düşük ısı yayılım özellikleri nedeniyle, güneş ısı enerji kollektörlerinde seçici-emici yüzey olarak kullanılmaktadır. Bu çalışmada, n-tipi tek kristal silisyum yarı iletken üzerine reaktif DC magnetron sıçratma tekniği ile bakır oksit kaplamalar yapılmıştır. Elde edilen ince film kaplamalar x-ışınları kırınımı ve taramalı elektron mikroskobu ile karakterize edilmiştir. Oksijen akış hızı, altlık bias voltajı ve sıcaklık kaplama parametreleri olarak incelenmiştir. Elde edilen filmlerin XRD analizleri sonucunda, üretim koşullarına bağlı olarak değişen miktarlarda Cu_2O ve CuO fazlarının oluştuğu gözlenmiştir. Taramalı elektron mikroskobu çalışmaları ise, biriktirme koşullarına göre farklı yoğunluk ve tane boyutlarında ince filmlerin elde edildiği sonucunu ortaya koymuştur. Artan Bias voltajı ile birlikte biriktirme hızı artmaktadır. Artan biriktirme hızı tane boyutunun azalıp yoğunluğun artmasına, aynı zamanda da oksijen-bakır oranının düşük kalıp oksidasyonun azalmasına sebep olmaktadır. Sıcaklık artışı ise oksidasyon hızını arttırmaktadır. Düşük sıcaklık ve oksijen kısmi basıncı koşullarında biriktirilen ince filmlerdeki oksit yapısı Cu_2O iken, yeterli sıcaklık ve oksijen kısmi basıncı değerlerinde CuO yapısı oluşmaya başlamaktadır. Artan Bias voltajı, CuO oluşumuna olumsuz yönde etkimektedir. Düşük oksijen kısmi basıncı koşullarında sıcaklık oksidasyonda etkin rol oynarken, oksijen kısmi basıncının arttığı koşullarda etkin parametre oksijen olmaktadır. Artan sıcaklıkla birlikte tane ve tanelerin oluşturduğu kümelerin boyutlarında azalma söz konusu olmaktadır.

DEPOSITION OF COPPER OXIDE THIN FILMS WITH DC MAGNETRON SPUTTERING ON n-TYPE SILICON SUBSTRATE

ABSTRACT

Copper oxide (Cu_2O) is a semiconductor material with 2,2 eV bandgap and used in solar cell applications. With high solar absorbance and low thermal emission properties, CuO is a well known material for photovoltaic and photothermal solar energy conversion. In this study, copper oxide films are prepared using DC magnetron sputtering technique on n-type silicon wafer and characterized using x ray diffraction and scanning electron microscopy. Effects of oxygen partial pressure, bias voltage and temperature on film deposition are examined. XRD results of deposited films show different amounts of CuO and Cu_2O phases were obtained depending on deposition conditions. Scanning electron microscope studies shows, different particle sizes and densities films were obtained. Increasing the Bias voltage increases the deposition rate and decreases the particle size, but also decreases the oxygen-copper ratio. Depending on low oxygen-copper ratio, oxidation rate also decreases. On low oxygen partial pressure and temperature conditions, the obtained phase is Cu_2O . With sufficient oxygen partial pressure and temperature, CuO phase is also obtained. At low oxygen partial pressures, temperature is the dominant factor for oxidation, but at high oxygen partial pressures the dominant factor is oxygen rate. With increasing the temperature particle size decreases.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Bakır oksit yapıları, düşük maliyetli güneş pili uygulamalarında kullanım alanları bulmaktadır. Düşük maliyetin yanı sıra, toksik olmaması, yüksek teorik güneş pili verimi, kolay elde edilebilirliği ve oksit tabaka oluşumunun kolaylığı, bakır oksit yapıların tercih edilmesinin nedenleri olarak gösterilmektedir.

Küproz oksit, yani Cu_2O , 2.2 eV band aralığına sahip p-tipi bir yarıiletken ve güneş pili uygulamalarında kullanılmaktadır. Küprik oksit, yani CuO ise, yüksek güneş emiciliği ve düşük ısı yayılım özellikleri nedeniyle, güneş ısı enerjisi kollektörlerinde seçici-emici yüzey olarak kullanılmaktadır. Farklı bakır oksit yapılarını metalik bakırın termal oksidasyonu, elektroliz, kimyasal oksidasyon ve sıçratma teknikleri ile elde etmek mümkündür. Reaktif sıçratma tekniği, ince film üretiminde uzun zamandır uygulanmaktadır. Bu teknikte, elementel hedef malzemeler kullanılmakta, biriktirme koşulları film özelliklerinin belirlenmesinde büyük rol oynamaktadır [1,2,3].

Bu çalışmada, solar fotovoltaik uygulamalara yönelik olarak, yüksek safiyette n-tipi tek kristal silisyum yarı iletken taban malzeme üzerine reaktif DC magnetron sıçratma tekniği ile, yüksek safiyette, yüksek iletkenliğe sahip, oksijen içermeyen bakır hedef malzeme kullanarak, farklı oksijen akış hızı, bias voltajı ve sıcaklıklarda bakır oksit ince film biriktirme işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ince filmlerin faz yapıları x-ışınları difraksiyonu metodu ile belirlenmiştir. Mikro yapı karakterizasyon çalışmaları ise taramalı elektron mikroskobu ile gerçekleştirilmiştir.

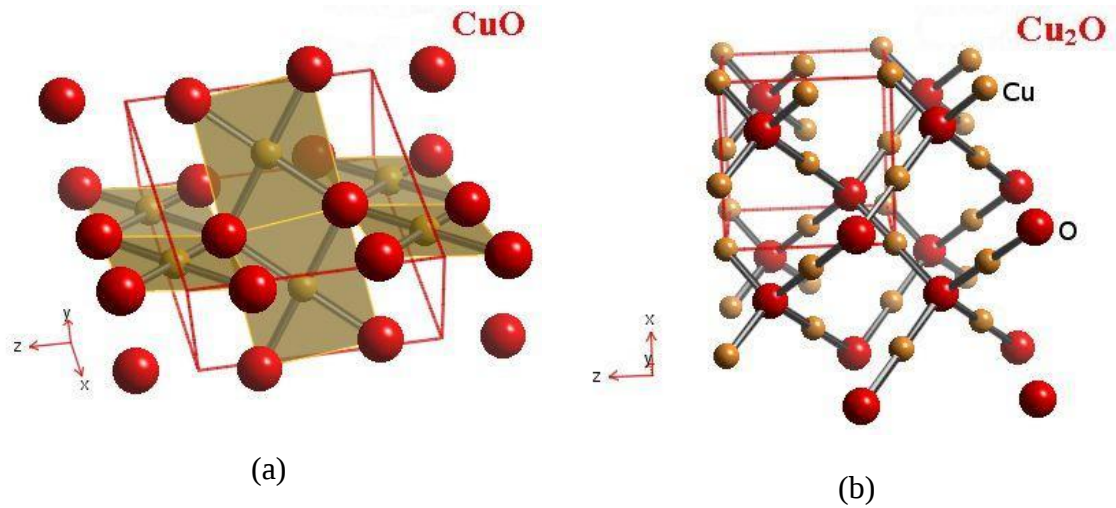
2. BAKIR OKSİT YAPILAR

Fotoelektro kimyasal hücreler etkin güneş enerjisi konvertörleri olarak kabul edilmektedirler. Güneş enerjisinin en kolay ulaşılabilen enerji olması, çevre kirleticisi sonuçları olmaması gibi özelliklerinden dolayı, bu enerji türüne olan ilgi hayli yükündür. Fotoelektrokimyasal hücreler güneş enerjisini, suyun foto elektrolizle ayrıştırılmasıyla elde edilen hidrojen gibi, depolanabilir kimyasal enerjiye çevirmekte kullanılmaktadırlar. Bu hücrelerde yaşanan temel problem etkin ve kalıcı yarıiletken fotoelektrot hücre üretimidir [4]. Bakır oksit yapıları, düşük maliyetli güneş pili uygulamalarında kullanım alanları bulmaktadır. Düşük maliyetin yanı sıra, toksik olmaması, teorik güneş pili veriminin %18 olması, kolay elde edilebilirliği ve oksit tabaka oluşumunun kolaylığı da, bakır oksit yapıların tercih edilmesinin diğer nedenleri olarak gösterilebilmektedir. Cu_2O esaslı heterojonksiyonlar üzerine yapılan ilk denemelerde umut verici sonuçlara ulaşılmasıyla konu üzerinde araştırmalar yoğunlaştırılmıştır. CuO/Cu yapısının selektif solar termal adsorban olarak kullanılması fikri ilk olarak Roots tarafından ortaya atılmıştır. Bakır oksit yapıların kullanıldığı diğer bir sistem ise yüksek sıcaklık malzemeleridir. Bakır oksit yapılar günümüzde yüksek sıcaklık süper iletken teknolojilerinde yer almaktadır [5].

Farklı bakır oksit yapılarını metalik bakırın termal oksidasyonu, elektroliz, kimyasal oksidasyon ve sıçratma teknikleriyle elde etmek mümkündür [5]. Elementel hedef malzemeler kullanarak ince film üretiminde kullanılan reaktif sıçratma tekniği uzun zamandır bilinmektedir. Bu teknikte, biriktirme koşulları film özelliklerinin belirlenmesinde en büyük rolü oynamaktadır [6].

Bakır, yüksek iletkenlik ve elektriksel difüzyona karşı direncinden dolayı ultra-büyük ölçekli entegre teknolojisinde alüminyumun yerini almaya adaydır. Ancak bir takım bulgular bakır üzerinde yoğun çalışmalar yapılması gerektiğini ortaya koymuştur. Örneğin bakırın düşük sıcaklıklardaki yüksek oksidasyon eğilimi ve SiO_2 içine difüzyonu, bakır bazlı bağlantılı uygulamalarda iki önemli engel teşkil etmektedir.

Daha ileri oksidasyonu engelleyen ince ve yoğun bir oksit tabakası oluşturan alüminyumun tersine, bakır oksitler düşük pasif oksit tabakasına sahiptir. Bakır oksitlerde oksit tabakası ihmal edilemeyecek derecede ilerleyip interconnection'a ciddi hasar verebilmektedir. Bu sebeple bakır filmlerin oksidasyon ve pasivasyon özelliklerini ortaya çıkarmak, orta ve düşük sıcaklıklarda kullanılan bakır filmlerin fabrikasyon ve entegre devre uygulamaları açısından önemlidir. Her ne kadar elementel bakırın oksidasyonu üzerindeki çalışmalar orta ve yüksek sıcaklık aralıkları için yoğunlaşmış olsa da, sonuçlar hala netlik kazanmamıştır. Bakırın küprik oksit (CuO) ve küproz oksit (Cu_2O) olmak üzere iki temel oksiti bulunmaktadır. Bu oksitlerin oluşumu oksidasyonun meydana geldiği koşullara bağlıdır [7]. Metalik bakır, CuO ve Cu_2O farklı kristal yapıları sahiptir. CuO elektriksel olarak nötr davranıp Cu_2O filmi içindeki elektriksel aktif bakır iyon boşluklarının yerini alırken, Cu_2O bakır boşluklarından dolayı p-tipi iletkenlik göstermektedir. CuO 'ın Cu_2O 'ya kolay redüksiyonu ve Cu_2O 'nun yüksek stabilitesi, Cu_2O 'deki oksijen bağ enerjisinin CuO 'dekinden çok daha yüksek olmasına bağlıdır. Bununla beraber CuO , 1,5 eV gibi daha küçük bir bant boşluğuna sahip olmasından dolayı, Cu_2O 'dan (2 eV bant aralığı) daha yüksek solar absorpsiyona sahiptir [8]. CuO ve Cu_2O yapıları Şekil 2.1.'de gösterilmiştir [9].



Şekil 2.1. Bakır oksit yapıları; (a) küproz oksit (b) küprik oksit

Polikristalin ince ve kalın bakır oksit filmler, bakırın termal ve kimyasal oksidasyonu, elektrodopolama ve reaktif sıçratma gibi birçok teknikle hazırlanabilmektedir. Ham bakır seçici yüzeyler hazırlamak için de benzer teknikler uygulanabilir. Hemen hemen bütün bu uygulamalarda oksit tabaka, metal altlık

üzerinde oluşturulmuştur. Cam altlık üzerinde depolama için uygulanan teknikler vakum buharlaştırma ve reaktif sıçratmadır.

Ristol ve ekibi, 1985 yılında kimyasal depolama yöntemi ile cam altlık üzerinde Cu_2O ince film oluşturmaya yönelik metodu ortaya koymuşlardır. Metod, altlığın bakır iyonları içeren sıcak NaOH çözeltisi içerisine 5-40 defa daldırılmasıyla farklı kalınlıklarda bakır kaplanması şeklinde uygulanmaktadır. Bu teknik aynı zamanda ZnO ince film depolamak içinde kullanılmaktadır [10].

3. SOLAR FOTOVOLTAİK HÜCRELER

Güneş pilleri genel anlamda fotovoltaiik hücreler aracılığı ile enerji dönüşümü işlemlerinde kullanılan sistemler olarak tanımlanabilir. Güneş pili sistemleri yarı iletken malzemelerden oluşmaktadır. En yaygın kullanım alanı olarak modüller gösterilebilir.

Günümüzde bir çok türde güneş pili pazardaki yerini almışken bir çok türün de araştırma geliştirme çalışmaları halen devam etmektedir. Bu çalışmalardaki amaç en düşük maliyetli ve en yüksek enerji dönüşüm verimine sahip malzeme üretmek ve uygun yapıya ulaşmaktır [11].

Güneş pillerinin büyük bir çoğunluğu silisyum esaslıdır. Farklı türde malzemeler kullanmak da söz konusudur, ancak silisyum en iyi sonuç veren ve en ucuz malzeme olarak tercih edilmektedir [12].

Uygun malzemelerin fotovoltaiik özelliklerini kullanarak güneş ışığını doğrudan elektriğe çevirmek, uygulanabilecek en başarılı enerji dönüşüm prosesidir. Güneş enerjisi üzerine yapılan çalışmalar yüzyılı aşkın bir süredir devam etmektedir. Son otuz yıllık periyotta ise bu konu üzerinde olağan üstü gelişmeler sağlanmıştır. İlk uygulama alanı olarak uzay araçları düşünülmüşken, günümüzde kara uygulamaları için de çalışmalar ve uygulamalar devam etmektedir. Fosil yakıt kaynaklarının kısıtlı oluşu, çevre üzerindeki olumsuz etkileri gibi sebepler, fosil yakıtlar dışındaki enerji kaynaklarının ortaya çıkarılmasının gerekliliğini ortaya koymaktadır. Doğurduğu çevresel problemler sebebiyle de nükleer enerji de uzun vadede terk edilmesi gereken bir enerji kaynağı olarak görülmektedir. Bu çerçeveden bakıldığında güneş enerjisi, dünya çapında enerji problemlerini çözmek için en akla yakın alternatif olarak görülmektedir.

Solar hücreler 1839 yılında, katıların elektrolitler içindeki davranışları üzerine araştırmalar yapan Becquerel tarafından icad edilmiştir. Becquerel çalışmalarında, uygun çözeltiye daldırılan metal bir plakanın güneş ışığına maruz bırakıldığında düşük miktarda akım ve voltaj ürettiğini ortaya çıkarmıştır. Önemli sayılabilecek

sonuç veren ilk malzemeler (1876) günümüzde de halen yarı iletken teknolojisinde yoğunlukla kullanılmakta olan selenyum ve daha sonra da küproz oksit olmuştur. Teknolojik açıdan gelişim 1954 yılında silisyum p-n jonksiyonların geliştirilmesi ile başlamıştır. Bu çalışmalar sonucu geliştirilen silisyum güneş pilleri sayesinde güneş ışığının yüksek bir verimlilikle elektriğe çevirilmesi sağlanmıştır. Silisyum güneş pillerinin geliştirilmesini bakır sülfür/kadmiyum sülfür heterojonksiyonların geliştirilmesi takip etmiştir. Bu araştırmalar ince film güneş pilleri üzerine yapılan çalışmaların temelini oluşturmaktadır. Bu çalışmaları takip eden uygulamalar uzay araştırmalarına değin küçük çaplı kalmıştır. Dayanıklı ve güvenilir enerji kaynakları olmaları, güneş pillerinin bu çalışmalarda tercih edilmelerini sağlamıştır. 1958 yılında ilk silisyum güneş pili, uzay aracında kullanılmıştır.

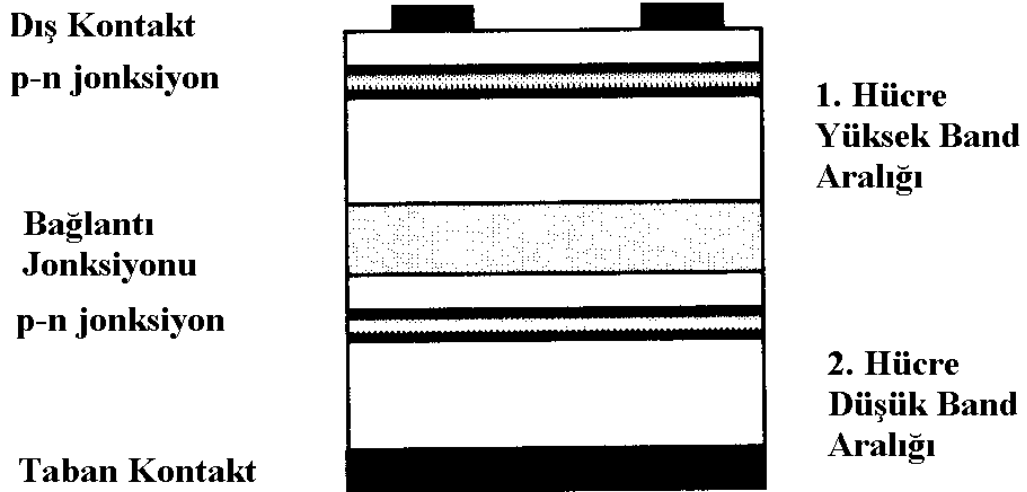
Güneş pillerinin kara uygulamalarında alternatif enerji kaynağı olarak ortaya çıkışı, 1970'lerde Orta Doğu'da yaşanan politik kriz ve bu krizin bir sonucu olarak ortaya çıkan petrol ambargosu, aynı zamanda da fosil yakıt kaynaklarının yakın zamanda tükenebileceğinin belirlenmesini takiben gerçekleşmiştir. Güneş pilleri üzerine yapılan araştırmalardaki artış silisyum güneş pillerinin veriminin artıp üretim maliyetlerinin düşürülmesiyle kalmamış, aynı zamanda da yeni fotovoltaiik malzeme ve cihazların geliştirilmesini sağlamıştır.

1980'lerin başından itibaren yeni güneş pili malzemeleri ve yeni nesil cihazlar pilot ölçekte kullanılmaya başlanmıştır. Beklenen verimliliğin sadece laboratuvar ölçülerinde sağlanabilmesi nedeniyle, güneş pili teknolojisi pazardaki istenilen rekabet ölçeklerine ulaşamamıştır. Fosil yakıtların ve nükleer enerjinin pahalı olmayışı da fotovoltaiik enerjinin önündeki diğer bir engeldir. Ancak günümüzde kullanılan enerji kaynaklarının yan etkileri ve üretim koşulları göze alındığında, fotovoltaiik enerji kaynaklarının yaygın kullanımı kaçınılmaz olacaktır. Fotovoltaiik enerji teknolojileri üzerine yapılan çalışmalar ve teknolojinin hızlı bir şekilde gelişmesi göz önüne alındığında, fotovoltaiik teknolojinin geleceğin enerji kaynağı olduğu yadsınamaz bir gerçektir [13].

3.1 Güneş Pili Türleri

3.1.1 Çok Katlı Yapılar

Hetero yapıdaki güneş pillerinin ortaya çıkışından itibaren, güneş ışığı spektrumundan, farklı bant açıklıklarına sahip yarı iletkenler kullanılarak daha efektif yararlanılabilmesi, araştırma çevrelerinde tartışma konusu olmuştur [13]. Heterojonksiyon güneş pillerinde en üst tabakadaki yapı en yüksek bant aralığına sahip malzemeden oluşmaktadır. Böylelikle yüksek enerjili fotonlar bu yapı tarafından absorblanmakta, bu yapıyı daha düşük enerjili fotonları efektif olarak absorbe edebilecek daha küçük bant aralığına sahip bir yapı takip etmektedir. Jonksiyonlar seri halinde tasarlanmışsa, eşit akımlar oluşturmak zorundadırlar. Çok katlı güneş pili yapısı Şekil 3.1.'de verilmiştir [11].



Şekil 3.1. Çok katlı güneş pili yapısı

3.1.2 Toplayıcı Sistemli Güneş Pilleri

Güneş ışıklarını ayna ve lensler yardımıyla toplamanın ilk önemli sebebi, güneş pili maliyetlerini düşürmekte oynadığı önemli roldür. Bu sistemin hayata geçmesi içinde güneş ışınlarını toplamakta kullandığımız sistemin, aynı boyutlardaki güneş pilinden düşük maliyetli olması gerekmektedir. İkinci sebep ise, yüksek verime sahip gelişmiş sistemlerde, kollektör kullanmadan istenilen verime ulaşmanın mümkün olmamasıdır. Son yıllarda yapılan çalışmalar, güneş ışığı toplayıcılarıyla birlikte

kullanılan sistemlerin, bu toplayıcılar olmadan kullanılan sistemlere göre çok daha verimli çalıştığını ortaya çıkarmıştır [11].

3.1.3 İnce Film Güneş Pilleri

İnce film güneş pilleri, cam, seramik, metal, plastik veya başka bir yarı iletken üzerine biriktirilmiş polikristalin ya da amorf haldeki aktif yarı iletkenlerden oluşmaktadır. Buharlaştırma, CVD, PVD gibi tekniklerle farklı özellik ve bileşimde ince film güneş pili biriktirmek söz konusudur. Bu tür hücrelerde önemli parametrelerden biri film kalınlığıdır. İnce film, güneş ışınlarını absorblayabilmek için, güneş ışığının yüksek dalga boylarından daha yüksek absorpsiyon katsayısına sahip olmalıdır. Böylelikle ışığın büyük bir çoğunluğu absorbe edilir. İkinci önemli nokta ise difüzyon mesafesinin film kalınlığından büyük olmasıdır. Böylelikle ışık kaynakları toplanmış olur. Bu sebeplerle ince film güneş pilleri, yüksek absorpsiyon kapasitesine ve direkt bant aralığına sahip yarı iletkenlerden oluşur.

İnce film tekniği sayesinde, diğer yollarla üretilmesi çok zor veya pahalı olan komplike yapıları oluşturmak mümkün hale gelmiştir. Amorf veya polikristalin yapıya sahip ince film güneş pillerinin dezavantajları, tek kristal yapılara göre, yüksek hata yoğunluğunun yol açtığı düşük verim ve düşük oranlardaki kararlılıklarıdır [13].

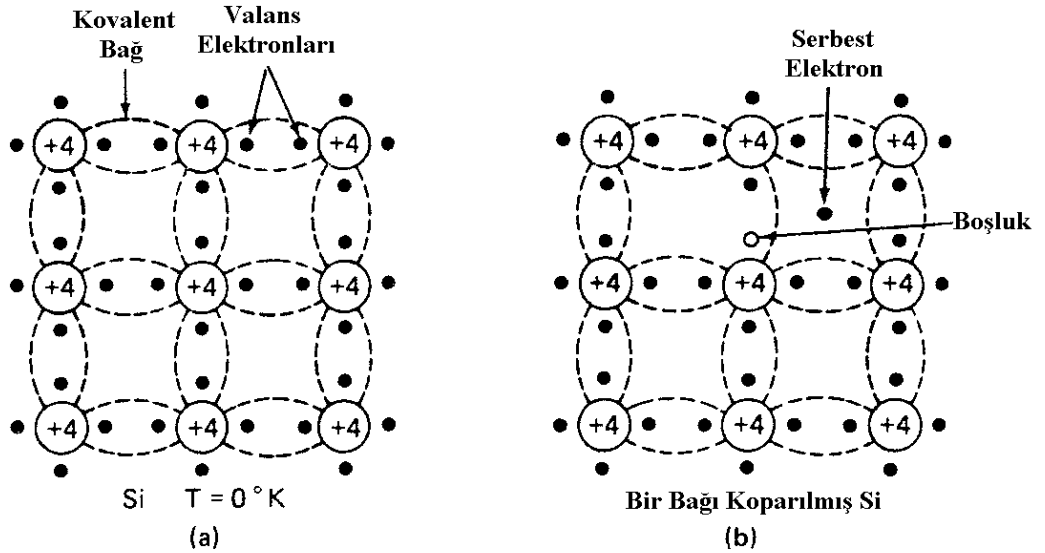
3.2 Fotovoltaik Hücrelerin Kimyası

Güneş pilleri içinde ticari olarak bulunabilen en yaygın kullanılan tür kristalin silisyum *p-n* jonksiyonlardır. Silisyum güneş piline güneş ışığı düştüğünde, hücrede voltaj oluşmakta ve hücre ile bağlantılı harici bir devre üzerinden geçmektedir. Silisyum kristalinde latisteki her bir atom eşit uzaklıktaki dört adet komşu atom ile bağ yapmış haldedir. Silisyum atomunun en dıştaki elektron tabakasında dört adet valans elektronu bulunmaktadır. Bu dört elektronun herbiri dört komşu atomla paylaşım halindedir. Komşu atomlar arasında bu şekilde oluşan kovalent bağ sağlam bir yapıya sahiptir. 0 K'de bütün valans elektronlarının paylaşılıp serbest elektron kalmaması halinde silisyum yalıtkan hale gelmektedir. Bununla birlikte kovalent bağlar, termal uyarım veya benzeri yollarla parçalanabilmektedirler. Kovalent bağı parçalamak için gerekli enerji, bağ enerjisi veya enerji bandı olarak adlandırılmaktadır. Silisyum için bağ enerjisi 1.1 eV'tur.

Kovalent bağ içerisinde elektron boşluğu oluşmasıyla birlikte, komşu elektron kovalent bağdaki yerini terk edip elektron boşluğunu doldurur. Bu sırada komşu elektronun terk ettiği yerde elektron boşluğu oluşur. Bu boşluğun da başka bir elektron tarafından doldurulmasıyla yeni bir boşluk daha oluşur ve bu olay böylelikle sürer. Valans elektronlarının hareketiyle sistemde akım oluşmaktadır. Elektrik alan altında elektronlar ve elektron boşlukları ters yönde hareket etmektedir

Işığın sahip olduğu enerji de silisyum valans elektronlarının bağlarını koparmaya yetecek güçtedir. Her bir foton, Planck sabiti ve ışığın frekansına bağlı olarak değişkenlik gösteren enerjiye sahiptir. $E = h \times \nu$ ile gösterilen bağıntıda E foton enerjisini, h Planck sabitini, ν ise ışığın frekansını göstermektedir. UV solar fotonların 0.5 eV ile 4 eV arasında enerjiye sahip oldukları bilinmektedir.

Fotonun sahip olduğu enerjinin bağ enerjisinden büyük veya bağ enerjisine eşit olması durumunda foton silisyum kristali tarafından absorplanmakta ve kovalent bağı parçalayarak bir elektronu valans bandından iletkenlik bandına sıçratıp aynı zamanda da bir boşluk oluşturmaktadır. Negatif yüklü bir taşıyıcı haline gelen elektron, arkasında hareketli bir boşluk bırakmakta, böylelikle foton hareketli serbest bir elektron-boşluk çifti oluşturmaktadır. Şekil 3.2.'de yalıtkan ve elektro-boşluk çiftine sahip silisyum yapısı verilmiştir [14].



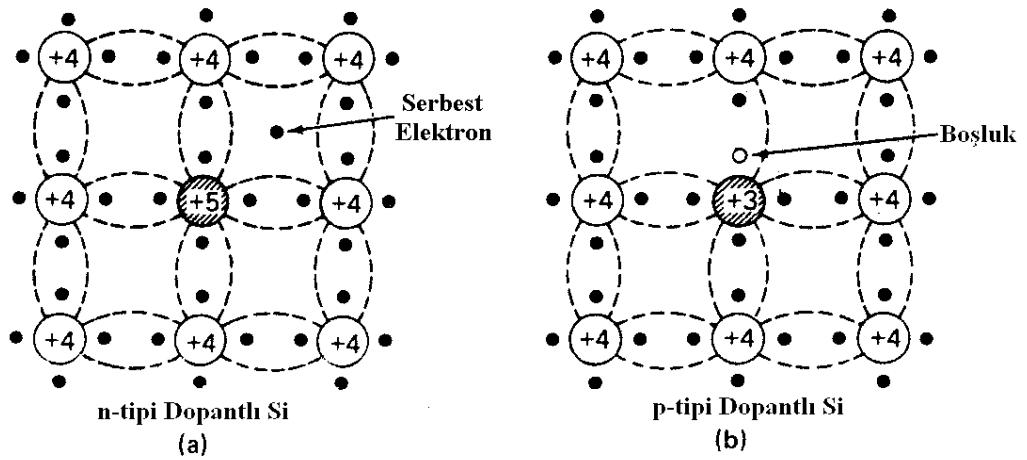
Şekil 3.2. (a) Yalıtkan silisyum yapısı, (b) Bir bağı koparılmış silisyum yapısı

Elektron ve boşluk çiftinin, kristal dışındaki bir devreye aktarılması halinde devrede akım oluşmakta, aksi durumda ise kristal içinde düşük oranlarda termal enerji

meydana gelmekte ve akım sağlanamamaktadır. Güneş pilleri, fotonlar yoluyla üretilmiş elektron ve boşlukları ayırmaya yarayan dahili bölgeler olarak işleyen bariyer veya jonksiyonlarla donatılmışlardır. p - n jonksiyon güneş pilleri jonksiyonlarla birbirinden ayrılmış boşlukça zengin olup p -tipi olarak adlandırılan ve elektronca zengin olup n -tipi olarak adlandırılan, farklı elektrik yüküne sahip iki alan içermektedir. Adı geçen bölgeler silisyum kristalinin doğal yapısında bulunmamakta ancak dopantlar aracılığı ile elde edilmektedir.

Silisyum kristaline, valans bandında dörtten fazla elektron içeren fosfor veya arsenik gibi dopantların ilavesi serbest elektronların artışına katkıda bulunmakta ve donör dopantlar olarak adlandırılmaktadır. Donör atomun latise dahil olması durumunda, dört elektron kovalent bağ yaparken, beşinci elektron zayıf bir şekilde bağlanmakta ve bu bağ 0.03 eV gibi enerji seviyelerinde parçalanabilmektedir. Koparılmış elektron, taşıyıcı görevi görerek akım oluşturmaktadır. Donör dopantlar vasıtasıyla taşıyıcı elektronlarca zenginleştirilmiş silisyum, n -tipi veya negatif silisyum olarak adlandırılmaktadır.

Bor veya galyum gibi üç valans elektronuna sahip dopant ilavesi durumunda ise, sadece üç valans elektronu kovalent bağ yapabilmekte, bununla birlikte bir boşluk oluşmaktadır. Oluşan boşluklar pozitif yüklü taşıyıcılar olarak işlev görmektedir, bu tip dopantlara da alıcı veya toplayıcı dopantlar adı verilmektedir. Bu türde dopantların kullanıldığı silisyuma ise p -tipi veya pozitif silisyum adı verilmektedir. Şekil 3.3.'de n ve p tipi dopanta sahip silisyum yapıları verilmiştir [14].

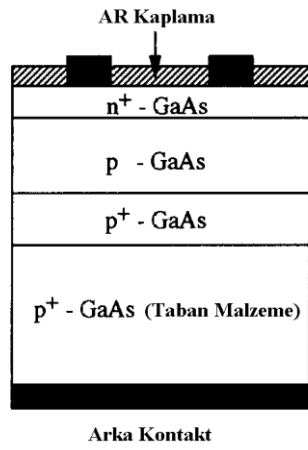


Şekil 3.3. (a) n -tipi dopanta sahip silisyum, (b) p -tipi dopanta sahip silisyum

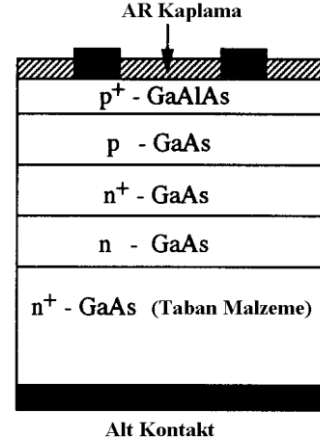
Dopant içeren silisyum kristallerinde iletkenlik ilave edilen taşıyıcıların özelliklerine göre belirlenmektedir. n -tipi silisyumlarda elektronlar birincil, boşluklar ise ikincil taşıyıcılardır. Yüksek miktardaki elektron oranının yol açtığı yeni kombinasyonlar sebebiyle n -tipi silisyumlarda, dopantsız silisyumlara göre daha fazla elektron boşluğu bulunmaktadır. p -tipi silisyumlarda ise boşluklar birincil, elektronlar ikincil taşıyıcıları oluşturmaktadır. Artan boşlukla birlikte yeniden kombinasyona uğrayan elektronlar nedeniyle, p -tipi silisyumlarda, dopant içermeyen silisyumlardan daha az sayıda elektron bulunmaktadır [14].

3.3 Jonksiyonlar

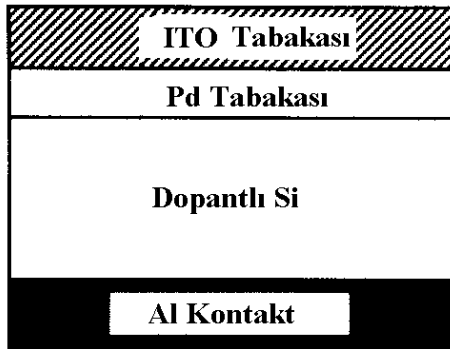
Fotovoltaik hücrelerde dört farklı jonksiyon tipi bulunmaktadır. Homojonksiyon olarak adlandırılan türde n ve p -tipi karakter gösteren yapı aynı malzemeden oluşmaktadır. Homojonksiyon p - n silisyum güneş pili bu türe örnek olarak verilebilmektedir. İkinci tür olarak adlandırılabilen heterojonksiyon yapılarda ise p - n jonksiyon yapısı farklı malzemelerin bir araya gelmesiyle oluşmaktadır. Silisyum taban malzeme üzerine metal sülfür veya oksit ince filmler bu tür yapıları meydana getirmektedir. Schottky jonksiyonlarında ise hücre metal ve yarı iletken malzemenin biraraya gelmesi ile oluşmaktadır. Metal ve yarıiletken arasında genellikle 0.003 μm 'den ince oksit tabakasından oluşan sistem ise metal-yalıtkan-yarıiletken jonksiyonu olarak adlandırılmaktadır. Şekil 3.4.'de farklı türlerdeki jonksiyonlar verilmiştir [14].



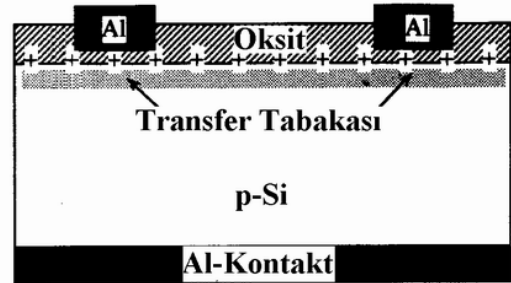
(a)



(b)



(c)



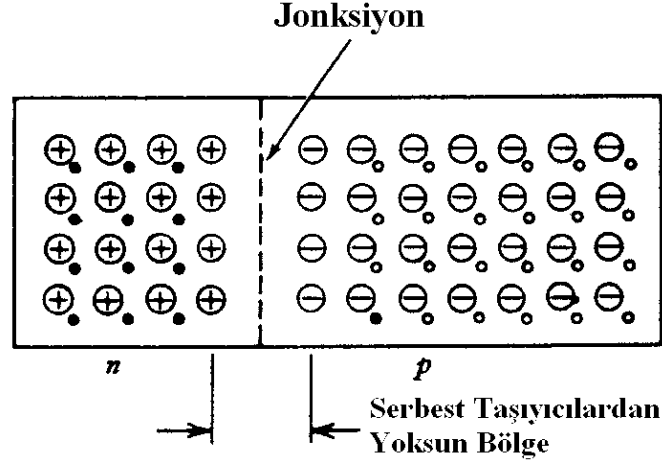
(d)

Şekil 3.4. (a) Homojen, (b) heterojen, (c) Schottky, (d) metal-yalıtkan-yarıiletken jonksiyon yapıları

3.3.1 Jonksiyonların Çalışma Prensipleri

n -tipi ve p -tipi iki silisyum parça kontaklandığında n -tarafı sadece elektron taşıyıcı p -tarafı ise boşluk taşıyıcı özellik göstermektedir. Bu yük dengesi jonksiyon boyunca elektrostatik yük yoğunluğunda büyük farklar meydana getirmektedir. İki malzemenin kontaklanmasıyla birlikte jonksiyon üzerinden elektronların ve boşlukların zıt yönlerde difüzyonu meydana gelmektedir. n - p jonksiyon hücrede elektron-boşluk dağılımı Şekil 3.5.'de gösterilmiştir. Bağlantı bölgesinin dışındaki alanlarda kristal latise elektron fazlası sağlayan donör ve boşluk fazlası sağlayan toplayıcı iyonlar, serbest taşıyıcıların etkisiyle nötralize olmaktadır. Bahsedilen boşluk-elektron hareketi sebebiyle bağlantı bölgesinin hemen yanında serbest taşıyıcılardan yoksun bir alan oluşmaktadır. Bu bölgenin genişliği dopant miktarına

bağlı olarak değişmekle birlikte genellikle 10^{-4} cm'den daha küçüktür. Serbest taşıyıcılardan yoksun bu bölgede nötralize edilmemiş donör ve toplayıcı atomlardan kaynaklanan elektrik alan oluşturmaktadır. Bu elektrik alan jonksiyon boyunca elektrostatik potansiyel veya engel potansiyeli (V_b) oluşturmaktadır. V_b , birincil taşıyıcıların jonksiyonda bulunmaları gereken yeri belirleyen elektrostatik potansiyel ölçüsüdür [14].



Şekil 3.5. p - n jonksiyon yapısı; (-)toplayıcı iyon, (+)donör iyon, $\circ$ boşluk, $\bullet$ elektron

Normal operasyon sıcaklıklarında n -tarafındaki hemen hemen bütün donör atomların elektronları zayıf bağların kopmasıyla birlikte valans bandından iletkenlik bandına geçerek serbest taşıyıcı haline gelir. p -tarafındaki boşluklar da taşıyıcı haldedir. genellikle dopant miktarına bağlı olan birincil taşıyıcı sayısı ışık ve termal uyarıma karşı çok fazla hassas değildir. Bununla birlikte n -tarafındaki boşluklar ve p -tarafındaki elektronlardan oluşan ikincil taşıyıcılar termal ve de ışık uyarımlarına karşı aşırı hassas olup bu hassasiyet güneş pili uygulamalarına temel oluşturmaktadır.

Karanlıkta, n ve p tarafındaki bütün ikincil taşıyıcılar termal uyarım yoluyla oluşmaktadır. p -tarafındaki ikincil taşıyıcılar olan serbest elektronlar p -tarafından serbest taşıyıcıdan yoksun bölgeye difüze olup buradan da V_b vasıtasıyla n -tarafına, aynı şekilde n -tarafındaki ikincil taşıyıcılar olan boşluklar da p -tarafına geçmektedir.

Kısa devre p - n jonksiyon güneş piline güneş ışığı geldiğinde V_b 'ye bağlı birincil elektrik akışı gerçekleşmekte, bununla birlikte fotonların etkisiyle ortaya çıkan ikincil taşıyıcılar n ve p bölgeleri tarafından absorbe edilmektedir. Bu sırada da oluşan ikincil taşıyıcılara bağlı akım oluşmaktadır. Açık devre sistemde ise ağ akımı yerine birincil ve ikincil taşıyıcılar arasında bir akım oluşur. Her iki durumda da

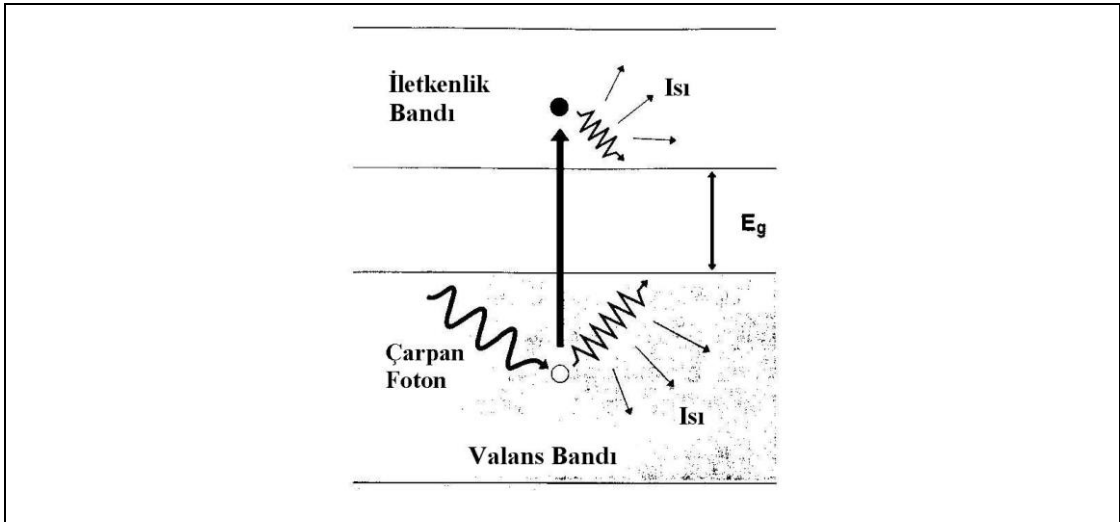
oluşan akım güneş pilinden elektrik eldesinde kullanılamaz. Oluşan bu akımlar sadece içsel ısınmalara yol açmaktadır. Güneş ışığı altında elektrik üretimi için rezistif bir bağlantının yapılması, dolayısıyla da birincil ve ikincil taşıyıcıların oluşturduğu akımın bu bağlantı üzerinden geçmesi gerekmektedir [14].

3.4 Yarı İletkenlerde Işık Absorpsiyonu

Fotovoltaik enerji ışığın quantum yapısı esasına dayanmaktadır. Bu noktada ışığın enerji yüklü parçacıklar olan fotonlardan oluştuğunu kabul etmekteyiz. Fotonun enerjisini aşağıdaki şekilde tarif edebiliriz;

$$E_{ph}(\lambda) = hc/\lambda \quad (3.1)$$

h Planck sabitini, c ışık hızını, λ ise ışığın dalga boyunu göstermektedir. Havanın açık olduğu bir günde yeryüzüne saniyede yaklaşık santimetre kareye $4,4 \times 10^{17}$ foton çarpmaktadır. Bu fotonlardan yalnızca bant aralığına uygun enerjiye sahip olanları güneş pilleri tarafından elektriğe çevirilebilmektedir. Bu tür etki yaratabilecek bir foton, yarı iletken malzeme tarafından absorbe edilir ve valans bandından bir elektronu iletkenlik bandına sıçratır. Valans bandında oluşan elektron boşluğu ile birlikte absorpsiyon prosesi elektron boşluğu çifti oluşturur. Her yarı iletken, güneş spektrumunun belli bir bölümünü elektriğe çevirebilecek özelliktedir. Şekil 3.6.'da ışık tarafından oluşturulan elektron boşluğu çiftleri gösterilmiştir [11].



Şekil 3.6. Işık tarafından oluşturulan elektron boşluğu çiftleri

4. BAKIR OKSİT KAPLAMA TEKNİKLERİ:

4.1 Elektro-Biriktirme

Hücre içinde elektroliz yoluyla katot üzerinde ince film biriktirme yöntemi, en eski ince film biriktirme yöntemlerinden biridir. Yöntem, çözelti içerisindeki iyonların elektrik alan sayesinde katot üzerinde toplanması ve nötr hale gelip yüzey ile bağ yapması prensibine dayanmaktadır [14].

Elektroliz yöntemiyle bakır oksit ince film biriktirme üzerine yapılan çalışmalarda bakırlı bileşikler içeren çözeltilerden potansiyostatik olarak bakır ince filmler biriktirilmiştir. X. Mathew ve ekibinin yaptığı çalışmada 0.4 M küprik sülfat, 2.7 M laktik asit ve 4 M sodyum hidroksit içeren çözeltiden 9 pH, 60°C’de bilgisayar destekli potansiyostat/galvanostat kullanılarak Cu₂O ince filmler elde edilmiştir. Çalışmalar sırasında taban malzeme olarak çok ince molibden ve bakır folyolar kullanılmıştır. Taban malzemelerin yüzey temizliği deterjan esaslı temizleme çözeltisi içerisinde ultrasonik yöntemle bunu takiben de sülfirik asitli çözeltide gerçekleştirilmiştir. Sürekli karıştırmalı bir sistemde 3-4 saatlik biriktirme işlemi sonucunda 3-7 µm kalınlığında (200) düzlemine sahip Cu₂O ince filmler üretilmiştir. Oluşan Cu₂O yapısı taban malzemesi, çözeltinin pH değerleri ve kompozisyonuna göre değişim göstermektedir [15].

4.2 Sol-Jel Tekniği

Sol-jel tekniğine ilişkin ilk çalışma 1846 yılında silisik asitin hidroliz ve polikodenzasyonundan silikat camları sentezi üzerine yapılmıştır. Bu yöntem kullanılarak yapılan ilk oksit çalışmalar 1939 yılında SiO₂ tabakaları oluşturularak gerçekleştirilmiş, İkinci Dünya Savaşı’nı takiben endüstriyel anlamdaki önemli boyuttaki üretim otomobil dikiz aynalarının üretimiyle hayata geçmiş ve günümüzde de halen devam etmektedir [16]. 1968-1988 döneminde sol-jel konusundaki çalışmalar daha çok prosesin ardındaki kimyasal olayları aydınlatmaya yönelmiştir.

Sol-jel yöntemi, nm boyutlarında molekül ve partikülleri içeren çözelti, yani sol üzerinden iki fazlı jel yapısına geçmeyi sağlayan yöntem olarak tanımlanmaktadır. [17]. Sol-jel yönteminde reaksiyon su veya organik çözücü ortamında gerçekleşmektedir. Sol, bir fazın ana bir sıvı faz içinde askıda bulunan küçük parçacıkları olarak tanımlanabilir. Eğer sol, jel halinde değilse, sol'u oluşturan parçacıklar çok küçük olduğundan yer çekimi kuvvetlerinden etkilenmez ve genellikle çözelti şeklinde kararlı halde bulunurlar. Sol agregası içindeki parçacıklar ağırlaştıklarında, herhangi bir kalıba ihtiyaç duymadan şekillerini koruyabilir hale gelmektedir. Bu da sol'ul jel formuna girdiği anlamına gelmektedir [18].

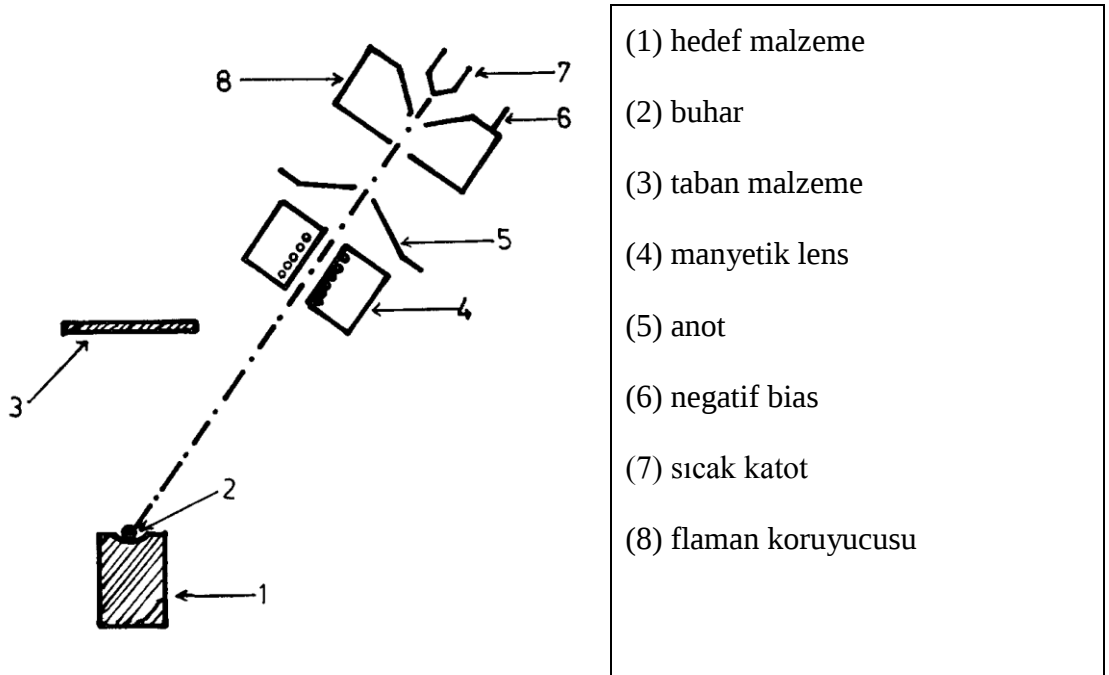
Sol-jel yöntemi ile klasik yöntemlerle eldesinin imkansız veya çok zor olduğu ürünlerin üretimi mümkün hale gelmektedir. Reaksiyonların küçük hücrelerde gerçekleşmesi mümkündür. Düşük viskoziteye sahip sıvılar kullanılarak kısa sürelerde moleküler düzeyde homojen sıvılar hazırlanabilmekte, mineral yerine sentetik kimyasallar kullanarak yüksek safiyette ürün eldesi kolaylaşmaktadır. Mineraller yerine sentetik kimyasalların kullanımı jellerin ısıl işleminde kimyasal reaksiyonların daha hızlı yürümesi ve bu işlemlerin düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesini sağlamaktadır. Düşük sıcaklık uygulamaları sayesinde de yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen faz dönüşümleri engellenebilmekte, bu da klasik yöntemlerle üretilemeyen cam ve seramiklerin üretimine olanak sağlamaktadır. Bahsedilen avantajlarının yanı sıra, jelin kurutma işlemi sırasında büzülmeğe uğraması, çok gözenekli olması, istenmeyen hidroksillerin bünyeden uzaklaştırılması, malzemelerin pahalılığı ve uzun proses sürelerine ihtiyaç duyulması da sol-jel tekniğinin dezavantajları olarak sıralanabilir [17].

J. F. Pérez-Robles ve ekibinin gerçekleştirdiği çalışmada, sol-jel yöntemiyle ürettikleri numunelerde tetraetil ortosilikat (TEOS), su, etanol ve bakır nitratlarından oluşan bir karışım kullanmıştır. Benzer üretim koşullarına başka çalışmalarda da rastlanmaktadır. Yapılan çalışmada karışım 4:1 etanol-TEOS, 11.67:1 su-TEOS molar oranına göre hazırlanmıştır. Nihai ürünün tamamen metal oksitlerden oluşacağı kabul edilerek ağırlıkça 1.0, 5.0, 10.0, 20.0, 30.0, 60.0 nominal metal oksit konsantrasyonu oluşturacak şekilde $\text{Cu}(\text{NO}_3)_3\text{H}_2\text{O}$ nitrat, karışıma ilave edilmiştir. Hidroliz yoğunlaşma reaksiyonunda kataliz olarak düşük miktarda nitrik asit kullanılmıştır. Bakır nitrat, suda çözündürüldükten sonra TEOS ve etanol ilave edilmiş, manyetik karıştırıcıda 15 dakikalık bir karıştırma işlemi sonucunda homojen

bir karışım elde edilmiştir. Bu işlemi takiben karışım paslanmaz çelik bir kaba alınmış ve 35°C sabit sıcaklıktaki banyoya yerleştirilmiştir. Kaplama işleminde taban malzeme olarak cam kullanılmıştır. Cam taban malzemeler 5 cP viskoziteye sahip çözeltiye daldırılarak kaplanmıştır. Daldırma ve çıkarma işlemi, taban malzemelerinin çözelti içerisinde 20 saniye kalmasını sağlayacak şekilde 0.17 cm/s sabit hızda gerçekleşmiştir. Bu işlem sonucunda yaklaşık 500 nm kalınlığında kaplamalar elde edilmiş ve oda sıcaklığında kurutulmuştur. Kurutma işlemini takip eden ısıtma işlemleri 350-500°C aralığında hava atmosferinde gerçekleştirilmiştir [19].

4.3 Elektron Demeti Destekli Buhar Biriktirme (Electron Beam Evaporation)

Bu biriktirme tekniğinde küçük bir alanda plazma oluşturmak için elektron demeti kullanılmaktadır. MO (metal oksit) veya inorganik reaktan gazlar taban malzeme üzerine gelecek şekilde beslenmekte ve biriktirme işlemi doğrudan ısıtılmış (150-500°C) taban malzeme yüzeyinde gerçekleşmektedir. Elektron demeti destekli buhar biriktirme sistemi ekipmanı Şekil 4.1.'de verilmiştir [20].



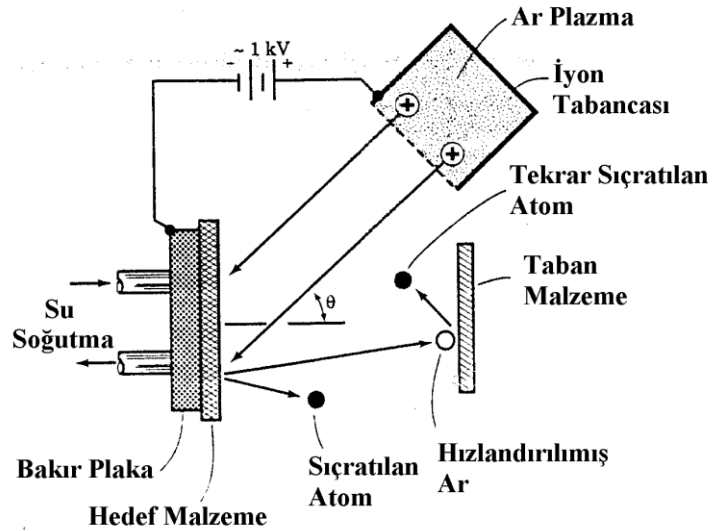
Şekil 4.1. Elektron demeti destekli buhar biriktirme sistemi ekipmanı

Bu tekniğin diğer bir uygulama alanı olan Elektron Demeti Destekli MOCVD yönteminde ise elektron demeti, yüzeyi MO buharı ile çevrelenmiş taban malzeme üzerine gönderilmekte, dolayısıyla bu bölgede MO buharının parçalanması ve taban malzeme üzerinde film oluşumu gerçekleşmektedir. Bu tekniğin temel avantajı çok

küçük alanlarda maskeleme gerekmeksizin mikro elektrik devrelerin oluşturulmasına olanak sağlamasıdır [20].

4.4 İyon Demeti Destekli Sıçratma

İyon demeti destekli sıçratma yöntemi, hedef malzeme yüzeyinden iyon demeti sayesinde sıçratma ve sıçratılan iyonların taban malzeme üzerinde biriktirilmesi esasına dayanmaktadır. Sistem, 10^{-3} Torr altındaki basınçlarda iyonların yetersiz kalması sebebiyle inefektif hale gelmektedir. Bu nedenle iyon demeti destekli sıçratma işlemlerinde Duoplasmatron adı verilen sistemler kullanılmaktadır. Bu sistemde iyonların oluşturulması işlemi bir yüksek basınç haznesinde gerçekleşmekte, daha sonra iyonlar uygun elektron ve iyon optiklerine göre çalışan açıklıklar kullanılarak vakum haznesindeki hedef malzemeye yönlendirilmektedir [21]. Sistemin en büyük dezavantajlarından biri, iyonların oluşturulduğu ortamdaki yüksek basınç sebebiyle biriktirilen filmlerde gaz moleküllerinden kaynaklanan inkülyasyonlardır. Hedef malzemenin istenilen bölgesinden sıçratma olağanağı sağlayarak taban malzeme için izolasyon sağlanabilmektedir. İyon demetinin odaklanabilmesi sayesinde hedef malzemeden istenen açıda sıçratma ve taban malzeme üzerinde belirli açılarda biriktirme mümkün olmaktadır. Sisteme ait genel görüntü Şekil 4.2.'de verilmiştir [22].



Şekil 4.2. İyon demeti destekli buhar biriktirme sistemi ekipmanı

Sistemin diğ er avantajları şu şekilde sıralanabilir;

- İyon demetleri üzerindeki enerji farklılıkları sıçratma veriminin iyon enerjisinin bir fonksiyonu olarak belirlenmesine imkan tanımaktadır.
- Proses iyon demetinin odaklanması ve taramasına olanak sağlamaktadır.
- İyon demet enerjisi ve akımın birbirinden bağımsız kontrolu mümkündür
- İyon demeti karakteristiğini değiştirmeden hedef malzeme ve taban malzemeyi değiştirmek mümkün olmaktadır [22].

İyon demeti destekli sıçratma tekniği kullanılarak K. H. Yoon ve ekibi tarafından gerçekleştirilen çalışmada *n*-tipi Si taban malzeme üzerine *p*-tipi bakır oksit yapılar biriktirilmiş, elde edilen filmlerin kompozisyon, kimyasal bileşim ve geçirgenliğinin fotoelektrokimyasal özellikleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Yaklaşık 10 Ω cm rezistansa sahip *n*-tipi Si (100) tek kristal HCl/HNO₃/HF (3:1:2)  z ltisinde 5 dakika, %48'lik HF  z ltisinde 5 dakika dağlama işlemine tabi tutulduktan sonra sırasıyla trikloretilen, aseton, izopropil alkol ve saf su ile yıkanmıştır. Daha sonra yüksek safiyete sahip bakır hedef malzeme ve oksijen tabancası kullanılarak saf oksijen atmosferinde iyon destekli sıçratma işlemiyle 0.1  /s hızda biriktirme işlemi gerçekleştirilmiştir. Optimum şartları yakalamak amacıyla kaplama sıcaklıkları 25-400 C arasında seçilmiştir. *n*-Si ile bakır iletken arasında omik kontak sağlamak amacıyla In-Ga alaşımı kullanılmıştır. Elde edilen fotoelektrot, elektrolitle temas eden kısım dışında epoksi reçine ile kaplanmıştır. Fotoelektrokimyasal  zelliklerin tayininde kullanılan hücre Pt karşıt elektrot, kalomel referans elektrot, 150W tungsten halojen lamba ve 0.1N NaOH elektrolit  z ltisinden oluşmaktadır [4].

4.5 Termal Oksidasyon

Termal aktivasyon mekanizmasıyla işleyen sistemde reaktörün tamamının ısındığı (sıcak duvarlı reaktör) ve sadece numunenin ısıtıldığı reaktör (soğuk duvarlı reaktör) olmak üzere iki farklı reaktör tipi mevcuttur. Biriktirme verimi genel olarak gaz akış şartlarına bağlı olarak değişmektedir. Taban malzemenin yüzey geometrisi de kaplamaya etkileyen parametreler arasındadır. Biriktirme miktarları gazın akışı ve gaz içerisinde taşınan moleküllere bağlı olarak belirlenmektedir. Biriktirme oranının basınç, sıcaklık, gaz kompozisyonu ve akışına bağlı olarak farklı kinetik modellerini oluşturmak mümkündür. Yüzeydeki kimyasal reaksiyonun aktivasyonu laser aracılığı

ile lokal olarak da sağlanabilmektedir. Laser destekli kaplama işlemi sayesinde yüzeyde paternler oluşturmak ve aynı yüzey üzerinde farklı karakterde kaplamalar yapmak mümkün olmaktadır [23].

Termal oksidasyon yoluyla Cu_2O üretimi ve karakterizasyonuna ilişkin A.O. Musa ve ekibi tarafından yapılan çalışmada %30'luk nitrik asit çözeltisiyle 20 saniye temizlenmiş %99.99 safiyette 0.1 mm kalınlığında 4cm×2cm boyutlarında bakır folyolar kullanılmıştır. Asitle temizleme sonrası folyolar destile su ile yıkanmış, ince ve yumuşak kağıt ile kurulanmıştır. Oksidasyon işlemi atmosferik basınç altında yüksek sıcaklık tüp fırınında gerçekleştirilmiştir. Numune tutucu olarak seramik krozelere kullanılmıştır. Oksidasyon zamanı ve sıcaklığı, numunelerin total oksidasyon ve kısmi oksidasyona uğramalarını sağlayacak şekilde değişken olarak seçilmiştir. Bazı numuneler HCl buharı altında oksidasyona uğratılmıştır. Oksidasyon işleminin hemen sonrası numuneler destile suda ıslah ısıl işlemine tabi tutulmuştur. Bunu takiben fırın sıcaklığı 500 °C'ye düşürülerek 90 dakika temperleme işlemi uygulanmış, numuneler bu işlem sonrasında da destile suda soğutulmuştur. Yapıdaki CuO 'i uzaklaştırmak için FeCl, HCl ve 8 M HNO_3 içeren NaCl çözeltisi ile dağlama yapılmıştır [24].

4.6 Sıçratma (Sputtering) Yöntemi

Bir yüzeyin yüksek enerjili iyonlar tarafından bombardıman edilmesi durumunda o yüzeyden atomların sıçratılabildiği uzun zamandır bilinmekte ve katot sıçratma olarak tanımlanmaktadır. Sıçratılan atomların bir taban malzemesi üzerinde film oluşturmaları söz konusu olmaktadır.

Malzeme yüzeyi bombardıman edildiğinde yüzeyden nötr ve de yüklü parçacıklarla birlikte elektronlar sıçratılmaktadır. Sıçratılmış nötr atomlar, anot görevi gören taban malzeme üzerinde film şeklinde yoğunlaşmaktadır. Sıçratma verimi, yüzeye çarpan iyon başına sıçratılan atom sayısı ile belirlenmektedir [22].

Sıçratma tekniği ilk olarak 1852 yılında W.R. Grove tarafından gazların elektriksel iletkenliği üzerine yaptığı çalışmada cam üzerine metalik yapıların birikmesi üzerine gerçekleştirilmiştir[25].

Sıçratma tekniğine ilişkin ilk endüstriyel üretim 1877'de Wright tarafından aynaların kaplanmasıyla birlikte gerçekleştirilmiştir.

Sıçratma tekniğinin ince film biriktirme yöntemi olarak kullanılmasının getirdiği avantajlar;

- Film kalınlığındaki yüksek üniformluk oranı
- Taban malzeme üzerine iyi yapışma
- Film kalitesinin tekrarlanabilir oluşu
- Kullanılan hedef malzemeye bağlı olarak farklı yapılarda film üretilebilmesi
- Film kalınlığı kontrolünün kolay oluşu olarak sıralanabilmektedir [22].

4.6.1 Sıçratma Mekanizması

Atomların buharlaştırma yoluyla malzeme yüzeylerinden ayrılması sıçratma olarak tanımlanmaktadır. Uygun enerjiye sahip bir atomik parçacık da malzeme yüzeyine çarparak yüzeyden atom sıçratabilmektedir. Bir iyonun yüzeye etkileşmesi, yüzeydeki bir atoma çarpması şeklinde gerçekleşmektedir. Sıçratma olayının gerçekleştiği çarpışma durumlarında, yüzeye çarpan iyon ve yüzey atomu arasındaki enerji değişimi, latislerin bağ enerjileri ile kıyaslandığında çok daha yüksek bir enerjidir. Sonuç olarak, komşu atomlar birincil çarpışma olayına dahil olmamakta, dolayısıyla da birincil çarpışma ikili bir sistemde gerçekleşmektedir. En yaygın olarak yüzeyi bombardıman eden iyonların yüzey normaline paralel olduğu sistem kullanılmaktadır. Bu sistemde, yüzeye çarpan iyonların kütlelerinin yüzey atomlarının kütlesinden düşük olması durumunda, iyonun yüzey atomuna çarpıp geri sıçraması veya iyonla birlikte iyonun çarptığı atomun yüzeyin alt tabakalarına doğru sıkışması şeklinde bir sonuç ortaya çıkabilmektedir [25] .

Sıçratma verimi, yüzeye çarpan iyon başına sıçratılan hedef atomu olarak belirlenmektedir. Yüzeye çarpan bir iyonun neden birden fazla hedef atomu sıçrattığı bir takım teorilerle açıklanmaya çalışılmıştır. [26]. Sıçratma mekanizması ile ilgili olarak ortaya atılan pek çok hipotezden üç tanesi dikkat çekmektedir. Bu üç mekanizma da sıçratma işlemine müdahale etmekte ve şartlara bağlı olarak, bir ya da ikisi birlikte ağır basmaktadır. Bu üç mekanizma incelendiğinde;

- Moment Transferi: Bu yorum 1908’de Stark tarafından ileri sürülmüştür. Bu hipoteze göre katodik sıçratma yüzeye gelen iyon ile kristal yapısındaki bir atomun yer değiştirmesi ile ortaya çıkmaktadır.

- Sıcaklığın Lokal Olarak Artması: Van Hippel tarafında 1908’de ortaya atılan bu hipoteze göre ise, gelen iyon enerjisini, atomik boyutlarda çapı olan yarım küre şeklindeki çok küçük bir alana bırakmakta ve böylece yüzeyin çok küçük bir kısmının lokal olarak gaz fazına geçmesi sağlanmaktadır. Bu düşünceden yola çıkarak Van Hippel, sıçratılan malzemenin kütlesi ile yüzeye gelen iyon enerjisi arasında $m = k(V_i - V_0)$ şeklinde formüle edilen bir doğru orantı olduğu kabul etmektedir. Burada k ve V_0 malzeme sabitleridir.
- Moment Teorisi: 1950 yılında Wehner yaptığı bir seri deney sonucunda, gözlemlenen olayları yalnızca moment teorisinin açıklayacağını göstermiştir. Moment teorisinin temelleri aşağıdaki şekilde açıklanabilir;
 - Sıçratma oranı iyonların kütlesine olduğu kadar enerjilerine de bağlıdır. Bombardıman yapılan iyonların yüzeye gelme açısı ile de çok hassas ölçülerde değişebilmektedir.
 - Sıçratmanın başladığı minimum bir başlangıç enerjisi söz konusudur.. Bu enerjinin altında sıçratma olayı gerçekleşmemektedir.
 - Sıçratma işlemi ile serbest kalan atomlar termal buharlaştırma ile serbest kalan atomlara göre daha fazla enerjiye sahiptirler.
 - Tek kristalli malzemeler kullanılarak gerçekleştirilen sıçratma işlemlerinde atomlar, atomik yoğunluğun en fazla olduğu yönlerden çıkmaktadır.
 - Sıçratma oranı yüksek enerjilerde azalmaktadır, bunun sebebi gelen iyonların hedef malzemede çok derinlere penetre olabilmesidir.
 - İyon çarpışması neticesinde ikincil yayınma oranı azdır.
 - Elektronik etkiden kaynaklanan sıçratma yoktur (çok yüksek enerjiler haricinde).

Kinetik enerji transferi olayını daha detaylı incelemek gerekirse,

M_i kütlesine sahip bir parçacık (gelen iyon kütlesi) V_i hızıyla, durgun halde M_t kütlesine sahip hedef metalin bir partikülüne doğrudan çarpmaktadır. İlk önce M_i ’den M_t ’ye doğru olacak olan enerji transferi, M_t ’yi hedef metalin içine doğru

itecektir. Dolayısıyla hedef metalden partikül fırlatılabilmesi için malzeme içerisinde seri bir çarpışma olması gerekmektedir.

Çarpışma olayında, gelen partikülün kinetik enerjisinin bir kısmı hedef partiküle transfer olmaktadır. Bu enerji,

$$\varepsilon = \frac{4M_i M_t}{(M_i + M_t)^2} \quad (4.1)$$

Şeklinde yazılabilir. Buradan gelen iyon tarafından fırlatılan atom sayısı ile belirlenen sıçratma randımanını ortaya koyacak bir bağıntı çıkarılabilir. Bu bağıntı hedefe dik olarak çarpan iyonlar için geçerlidir. Bağıntı,

$$S = (C_{ste})\varepsilon \frac{E}{U} \alpha (M_t / M_i) \quad (4.2)$$

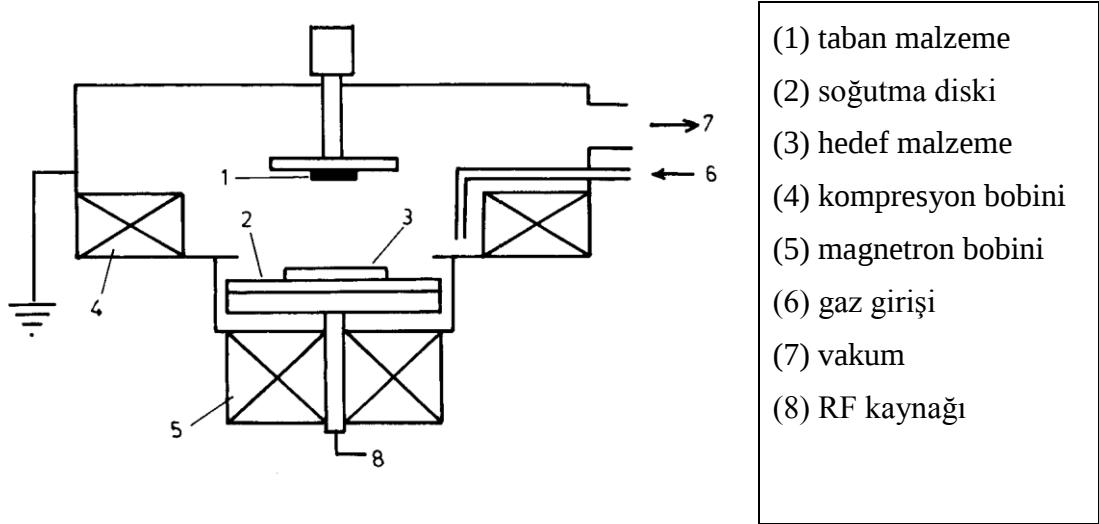
Şeklinde yazılır. Bağıntıda ε , enerji transferi, $\alpha (M_t/M_i)$, (M_t/M_i) değerinin lineer bir fonksiyonu, E , gelen iyonun kinetik enerjisi ve U , hedef malzemenin süblimasyon sıcaklığıdır.

Pratikte kullanılan malzemeler için, hedefe gelen iyonların argon gazından elde edildiği göz önüne alındığında, $\varepsilon\alpha$ kütlesinin değişimi, bir malzemedan diğerine büyük farklılıklar göstermektedir. Bu noktada en önemli faktör süblimasyon sıcaklığıdır [27].

4.6.2 RF Sıçratma

Gazların iyonizasyonu RF, x-ışınları ve γ -ışınları gibi elektro manyetik radyasyonlar aracılığıyla da gerçekleştirilebilmektedir. Yalıtkan malzemelerin yüzeylerinde oluşan pozitif şarjlar sebebiyle enerji yüklü iyonların yüzeyden itilmesi söz konusu olmakta, bu olay da yalıtkan malzemelerde doğru akım kaynağı ile sıçratmayı imkansız hale getirmektedir. Ancak yalıtkan hedef malzemeyle metal bir plaka aracılığıyla bağlanan standart bir RF ısıtma ekipmanıyla sıçratma işlemi mümkün hale gelmektedir. Uygulanan manyetik alan desteğiyle, yüksek-frekans deşarjının stabilizasyonu daha kolay hale gelmekte, bu da operasyonların çok düşük basınçlarda yapılmasına olanak sağlamaktadır. RF ekipmanının metal hedef malzemeye kapasitif olarak bağlanması durumunda, kapasitör devre üzerinde doğru akım sağlamakta, böylelikle de sıçratma işlemini gerçekleştirmeyi sağlayacak negatif bir bias oluşturmaktadır. Yalıtkan bir taban malzemenin arkasında RF potansiyeli

oluşurulması durumunda ise, malzeme yüzeyinde bias voltajı oluşmakta ve sıçratma yöntemiyle yüzey temizliği mümkün olabilmektedir. RF sıçratma tekniği sayesinde reaktif gazların kullanıldığı sistemlerde yüksek verimle çalışmak da mümkün olmaktadır. DC sıçratma tekniğinin kullanıldığı sistemlerde ise reaktif gazlar hedef malzeme yüzeyinde yalıtkan bir tabaka oluşturabilmekte ve bunun gibi durumlarda düşük verimle çalışma durumu söz konusu olmaktadır [21,28]. RF sıçratma sistemi Şekil 4.3.'de verilmiştir [22].



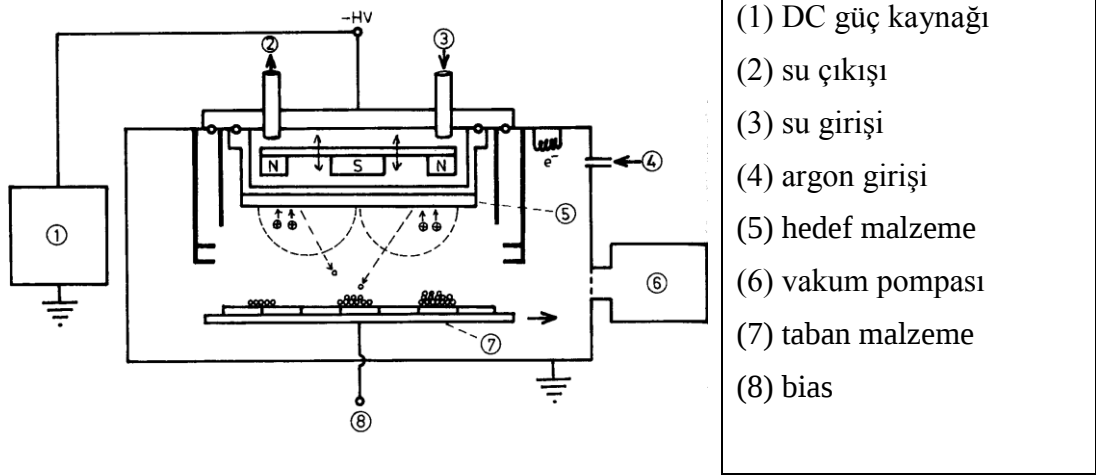
Şekil 4.3. RF sıçratma cihazı

S. Ghosh ve ekibi tarafından RF reaktif sıçratma tekniği kullanılarak bakır oksit ince film üretimi ve karakterizasyonu üzerine yapılan çalışmada, paslanmaz çelik 40 cm çapında vakum haznesi, 10 cm çapında yüksek safiyette bakır hedef malzemesi, 13.56 MHz. frekansa sahip RF jeneratörü difüzyon pompası (500 l/s) ve rotary pompadan (200 l/dakika) oluşan sistem kullanılmıştır. RF, katoda kapasitif olarak monte edilmiş ve katoda 200 W güç uygulanmıştır. Hazne basıncı 4×10^{-6} T değerine ulaştıktan sonra sisteme yüksek safiyette oksijen beslenmiştir. Biriktirme işlemi sırasındaki basınç değeri yaklaşık 5×10^{-2} T olarak ölçülmüştür. 30, 150 ve 300°C'lik üç ayrı sıcaklıkta cam taban malzeme üzerine 15 dakika biriktirme işlemi yapılmıştır. Kaplama işlemi sonrası numunelerin optik, morfolojik ve stokiometrik özellikleri incelenmiştir [6].

4.6.3 DC Sıçratma

Magnetron katodu, manyetik alanın bir elektron tuzağı oluşturarak Elektrik×Manyetik alanların birbiri üzerine kapandığı diyot tipindeki katotlar olarak

tanımlamak mümkündür. Elektronların hareket doğrultusu hem manyetik hem de elektrik alan diktir. Dolayısıyla bu yöntemde elektronlar, doğru akımla çalışan diyet tekniğine göre daha büyük enerjiler elde etmekte ve çok daha büyük mesafeler katedebilmektedirler. İyonlaştırıcı çarpışmalar çok daha fazla sayıda olmakta ve bununla beraber hedef üzerindeki iyonik akım yoğunluğu da çok daha yüksek değerlere çıkmaktadır. Bu şekilde yaratılan yoğun plazmalar, düşük basınçlar altında yüksek sıçratma hızlarının elde edilmesini sağlamaktadır [27,29]. Şekil 4.4.'de DC sıçratma cihazı verilmiştir [22].

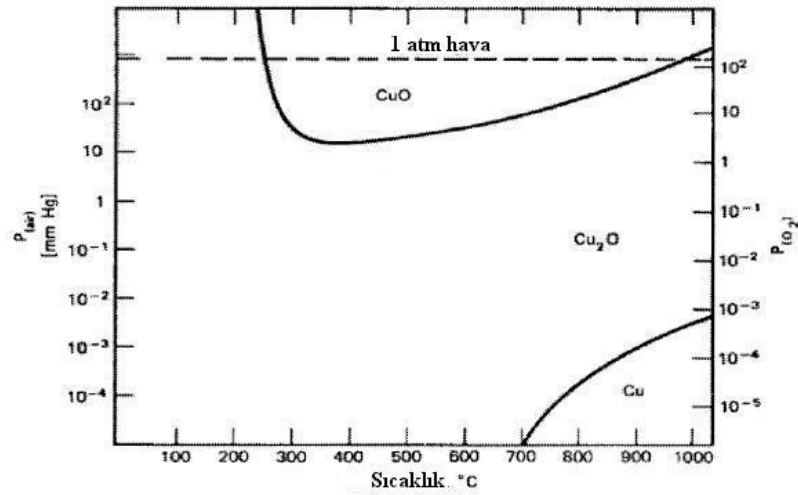


Şekil 4.4. DC magnetron sıçratma sistemi

Nancheva ve ekibi tarafından yapılan çalışmada %99.99 safiyete bakır hedef malzemesi kullanılarak 1mm kalınlığında ısıtıl işlem görmüş bakır ve yaklaşık 0.5 mm kalınlığında yüksek safiyette *p*-tipi Si taban malzeme kullanarak reaktif Ar + O₂ atmosferinde, taban malzemeye bias uygulanmaksızın farklı biriktirme oranlarında 1 µm kalınlığında Cu-O ince filmler biriktirilmiş, taban malzemesinin oluşan yapı üzerindeki etkileri incelenmiştir [8].

4.7 İşlem Parametrelerinin Oluşan Oksit Yapısına Etkileri

Değişen sıcaklık ve oksijen kısmi basınçlarına göre bakırın temel iki oksit yapısı ortaya çıkmaktadır, CuO ve Cu₂O. Şekil 4.5.'de bakır bu farklı oksit yapılarının kararlı olduğu basınç ve sıcaklık aralıkları verilmiştir [7].



Şekil 4.5. Sıcaklık-basınç değişimine göre kararlı bakır-bakır oksit yapıları

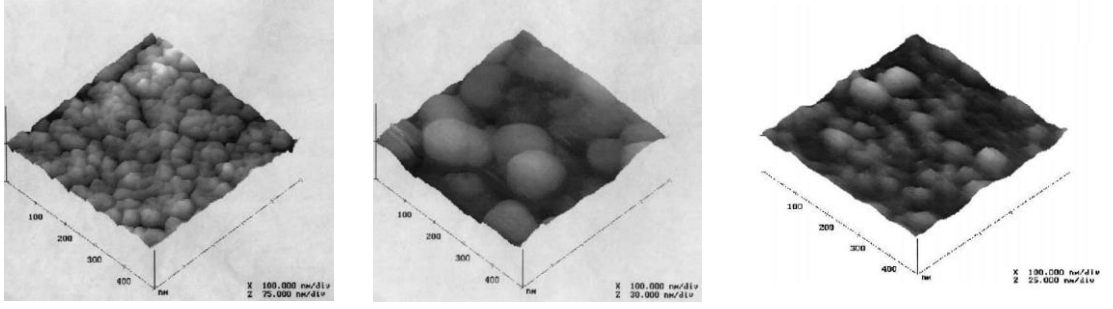
Kullanım alanları açısından elde edilen oksit türünün kükrik oksit (CuO) ve küproz oksit (Cu₂O) olması, bu oksitlerin düşük sıcaklık uygulamalarıyla eldesi, bakır oksit ve oksit yapısının pasivasyonu üzerindeki çalışmalarda büyük önem oluşturmaktadır.

4.7.1 Taban Malzeme Sıcaklığının Etkileri

Oksidasyon miktarı, S. Gosh ve ekibi tarafından yapılan çalışmada da ortaya konduğu gibi, artan taban malzeme sıcaklığı ile birlikte artış göstermektedir. 30 ve 150 °C sıcaklıklarda yapılan çalışmalarda Cu₂O belirgin faz olarak ortaya çıkmıştır. XRD sonuçları, 150°C'de yapılan çalışmalarda daha kuvvetli bir faz yapısının elde edildiğini ortaya koymuştur. Sıcaklık 200°C'ye eriştiğinde ise $2\text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{CuO}$ reaksiyonuna göre CuO dönüşümü başlamaktadır:

Düşük sıcaklıklarda kararlı yapı Cu₂O iken, 200 °C'ye ulaşıldığında Cu₂O oksijen ile reaksiyona girmesiyle CuO yapısı oluşmaya başlamaktadır. 300 °C'ye ulaşıldığında ise [-111] ve [200] CuO yapısı elde edilmektedir. [6].

Düşük ve yüksek sıcaklık uygulamalarıyla elde edilen ince filmlerin AFM (atomic force microscopy) ile elde edilmiş mikro yapı görüntüleri Şekil 4.6.'de verilmiştir. Yapılan analizler sonucu, 30°C yaklaşık 40 nm boyutlarında 8-10 tane bir araya gelerek yaklaşık 120nm boyutlarında aglomere bir yapı, 150 °C'de 120nm boyutlarında taneler gözlenmiştir. Sıcaklık 300 °C'ye çıkıldığında ise tane boyutu yaklaşık 90nm'ye düşmektedir. Bu durum ise Cu₂O-CuO dönüşümü ile açıklanmaktadır [6].



Şekil 4.6. 30, 150 ve 300°C taban malzeme sıcaklıklarında elde edilen oksit yapıların AFM görüntüleri

Biriktirilen filmin kalınlığı arttıkça, elektriksel iletkenlikte artış gözlenmektedir. 0.15 μm kalınlığındaki Cu_2O ince film, $5 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ elektriksel iletkenlik gösterirken, 400°C azot atmosferinde ısıtılma tabi tutulduğunda $5 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ elektriksel iletkenlik değerlerine ulaşılmaktadır. Isıl işlem hava atmosferinde gerçekleştirildiğinde ise, Cu_2O - CuO dönüşümü gerçekleşmekte ve $7 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ elektriksel iletkenlik değeri elde edilmektedir [10].

4.7.2 Oksijen Kısmi Basıncının Etkileri

İnce film biriktirme işleminde büyüme mekanizması sırasındaki faz dönüşümleri incelendiğinde, Cu_2O fazının kinetik olarak CuO fazına göre daha hızlı oluştuğu belirlenmiştir. $[\text{O}]/[\text{Cu}]$ oranının 0.8 ve altındaki değerlerde olması durumunda tamamen Cu_2O 'den oluşan bir yapı elde edilmesi söz konusu iken, 0.8 değerinin üzerindeki oranlarda $2\text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{CuO}$ reaksiyonuna göre CuO fazı oluşmaya başlamaktadır. Reaksiyonların difüzyon kontrollü olduğu durumlarda, zamana bağlı olarak $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ oranları değişkenlik göstermektedir. Biriktirme hızına da bağlı olarak, kinetik olarak öncelikli oluşan Cu_2O yapısı yeterli oksijen difüzyonuyla birlikte CuO yapısına dönüşmektedir. Farklı oksijen kısmi basınçları altında biriktirilen ince filmlerin mikro yapıları incelendiğinde, farklı sıcaklıkların kullanıldığı uygulamalardakine benzeyen bir mekanizma ile karşılaşılmaktadır. Oksijen kısmi basıncının artışıyla birlikte, oluşan Cu_2O fazları ile tane yapısı limit bir değere kadar büyümekte, Cu_2O - CuO dönüşümünün başladığı noktadan itibaren tane boyutunda düşme olmakta, oksijen kısmi basıncının daha yüksek değerlere çıkması durumunda ise tekrar büyümeye başlamaktadır [30].

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada, yüksek safiyette n-tipi tek kristal silisyum yarı iletken taban malzeme üzerine reaktif DC magnetron sıçratma tekniği ile, yüksek safiyette, yüksek iletkenliğe sahip, oksijen içermeyen bakır hedef malzeme kullanarak, farklı oksijen akış hızı, bias voltajı ve sıcaklıklarda bakır oksit ince film biriktirme işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ince filmlerin faz yapıları x-ışınları difraksiyonu metodu ile belirlenmiştir. Mikro yapı karakterizasyon çalışmaları ise taramalı elektron mikroskobu ile gerçekleştirilmiştir.

5.1 Katot ve Taban Malzemesi ve Hazırlanması

Deneyle sırasında katot malzemesi olarak HEF firmasında temin edilmiş % 99.99 saflıkta 150×7 mm boyutlarında OFHC (oksijen içermeyen yüksek iletkenliğe sahip) bakır plaka kullanılmıştır.

Taban malzemesi olarak yüksek safiyette n-tipi Si tek kristal kullanılmıştır. Yarı iletken uygulamalarında yoğun olarak kullanılan Si tek kristal taban malzemesi, kullanılan dopant elementlere göre n ve p tipi yarı iletken özellik gösterebilmektedir. Bu çalışmada, kaplanacak ince film bakır oksit yapısının p-tipi yarı iletkenlik özelliği göstermesi nedeniyle n-tipi Si tek kristal kullanılmıştır. Ortalama 2×2 cm boyutlarındaki taban malzemelerinin yüzeylerine, kaplama işlemi öncesi, sırasıyla; HF ile temizleme, saf su ile 20 dakika ultrasonik temizleme, aseton ile 20 dakika ultrasonik temizleme, basınçlı hava ile kurutma işlemleri uygulanmıştır. Taban malzemeleri ayrıca, cihazın numune tutucu sistemi ile kaplama cihazına yerleştirilmeden önce, yüksek safiyette asetonla silinmiş, bunu takiben yüzeydeki yağ ve oksit kalıntılarını gidermek için Balzers firmasına ait B1 ve B2 numune temizleyici solüsyonlarıyla temizlenmiştir.

5.2 Kaplama Cihazı

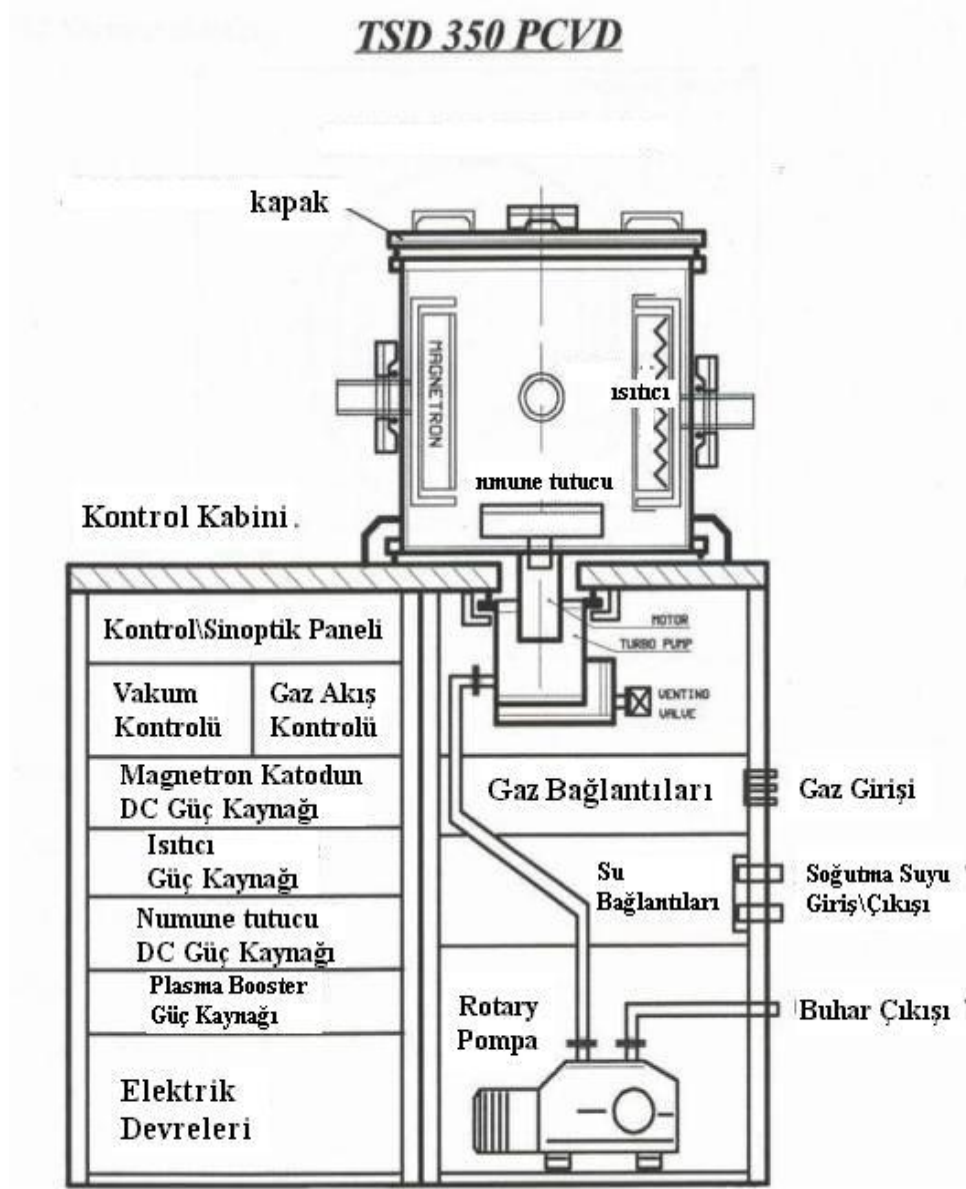
- Deneylerde TSD 350 PCVD (H.E.F., Fransa) model kaplama cihazı kullanılmıştır. Hibrit bir sistemde çalışılabilen cihazda, aynı vakum hücresi içerisinde PVD ve PECVD sistemleri ile kaplamalar biriktirilebilmektedir. Cihazın temel özelliklerini şöyle sıralamak mümkündür,

- PVD ve PECVD modlarında çalışabilme
- Üretim parametrelerinin kontrolü neticesinde tekrarlanabilen kaplamalar
- Damlacıksız ve yoğun kaplamalar elde edebilme imkanı
- Düşük sıcaklıklarda kaplama yapabilme olanağı
- Kolaylıkla modifiye edilebilme özelliği

Cihazın temel bileşenleri ise şu şekilde sıralanabilir;

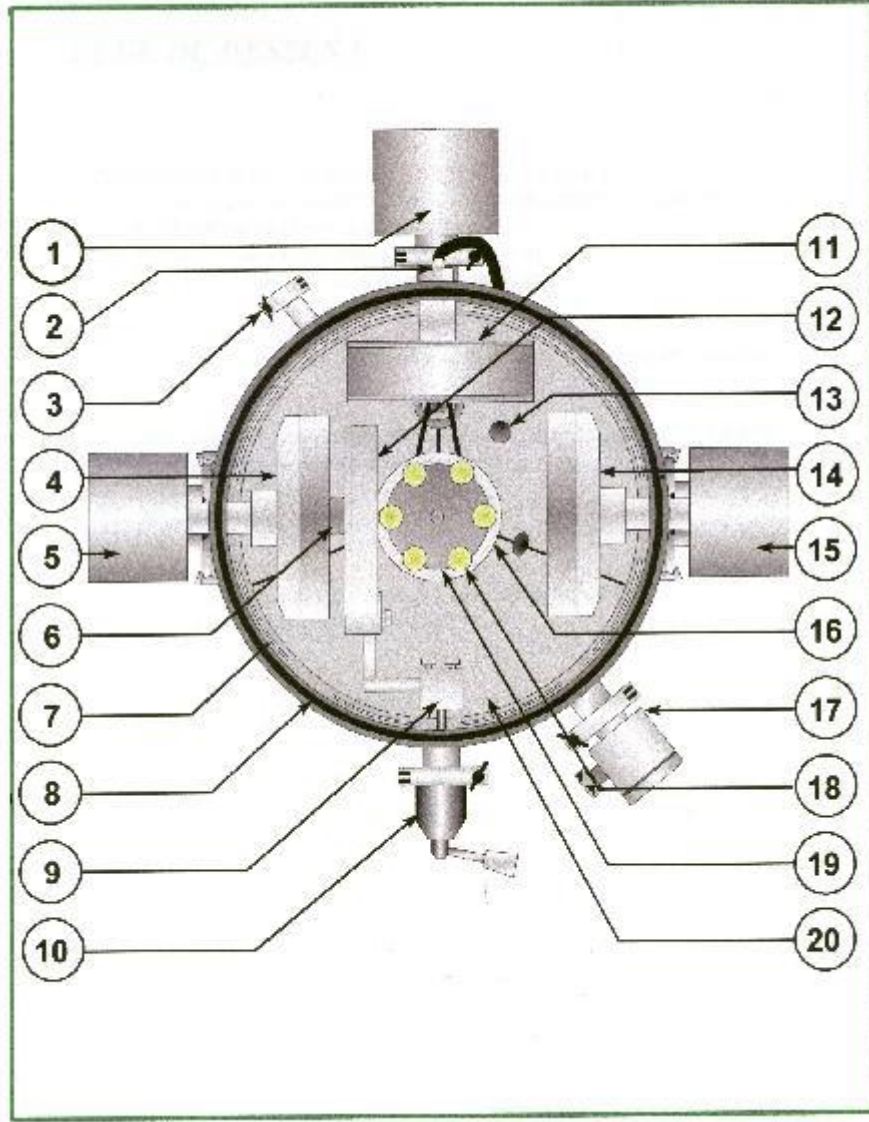
- 350 mm çapında ve 300 mm derinliğe sahip paslanmaz çelik vakum odası
- Su soğutmalı ve değiştirilebilir kılıfla kaplı duvarlar
- 4 m³/saat vakum kapasiteli ROTARY pompa
- Termokupl gage PIRANI 1000 mbar'dan 10⁻³ mbar'a kadar
- Soğuk katot gage PENNING 10⁻³ mbar'dan 10⁻⁹ mbar'a kadar hassas vakum kontrolü
- 125 l/sn vakuma alma kapasiteli Varian marka turbomoleküler pompa
- Plazma booster ve 2500 W DC güç kaynağı ile magnetron sızdırma
- Motora bağlı ve yalıtımlı, 1000 W DC güç kaynağı ile bias uygulanabilen, numune tutucu
- 500 W düşük voltajlı güç kaynağı olan PID kontrollü radyan ısıtıcı
- Termokupl ile sıcaklık kontrolü
- Kanallı Brooks marka gaz akış kontrolörü
- Swagelok marka paslanmaz çelik valfler ve tüp bağlantıları
- Plazma emisyon yoğunluğu ile reaktif gaz akışını kontrol eden optik sistem

- 150 mm çapında ve 7 mm kalınlığında katot için su soğutmalı katot tutucu
- Açılıp kapanabilen gözetleme sistemi
- Sinoptik panelli kontrol kabini
- Otomatik vakuma alma sistemi



Şekil 5.1.. Kaplama cihazının önden şematik görünüşü

Yukarıda, Şekil 5.1.'de cihazın önden görünüşü, Şekil 5.2.'de ise vakum odasının üstten görünüşü şematik olarak verilmiştir. Şekillerde cihazın temel yapısı detaylı olarak açıklanmış ve bileşenlerin konumu belli edilmiştir.



Şekil 5.2. Kaplama cihazının üstten görünüşü

1. Isıtıcı bağlantıları kutusu	11. Isıtıcı
2. Su girişi	12. Katot kalkanı
3. Opsiyonel ölçüm girişleri	13. Termokupl koruyucusu
4. CMP-150 magnetron katot	14. Plazma jeneratörü
5. Katot bağlantı kutusu	15. Plazma jeneratörü bağlantı kutusu
6. Optik regülasyon penceresi	16. Numune tutucu
7. Vakum odası kılıfı	17. Gözlem penceresi
8. Conta	18. Numuneler
9. Katot kalkanı bağlantısı	19. Numune tutucu sistemi
10. Katot kalkanı kolu	20. Vakum odası taban kılıfı

5.3 Kaplama İşleminin Aşamaları

5.3.1 Kaplama Cihazının Hazırlanması

Solüsyonlarla temizlik işlemleri tamamlanmış taban malzemeleri, elektrik iletkenliği ve numunelerin hedef malzeme karşısındaki konumları gözönüne alınarak özel olarak dizayn edilmiş numune tutucuya yerleştirilmiştir.

Kaplama cihazındaki vakum sistemi, kapak üzerinde bulunan anahtar sisteminin yerine oturması ile devreye girmektedir. Kapaktaki sızdırmazlığı sağlayan o-ring'in kapağa uygun şekilde oturup oturmadığı kontrol edildikten sonra kapak, sızdırmazlık sağlayacak şekilde kapatılıp vakum sistemi devreye alınmıştır.

Vakum sistemi hazneyi iki aşamada vakuma almaktadır. İlk aşamada Rotary pompa, ortam basıncı 10^{-2} mbar değerlerine ulaştığında ise turbomoleküler pompa devreye girmektedir. Vakum değerleri 10^{-3} mbar'a kadar PIRANI, 10^{-3} mbar'dan daha yüksek vakum değerleri ise PENNING cihazlarıyla takip edilmektedir.

Kaplama işlemi belli bir değere ısıtılmış ortamda gerçekleştirilecek ise ısıtma işlemi 10^{-4} mbar vakum seviyelerinde başlamaktadır. Isıtma işlemi sırasında soğutmayı su ile sağlayan kapalı devre soğutma sisteminin açık olması gerekmektedir. Numuneler ısıtılmayacak olsa dahi, sıçratma ve bias etkisi ile meydana gelebilecek ısınma olayları gözönünde bulundurularak katot ve booster su soğutmalı olarak dizayn edilmiştir. Soğutma suyunun sıcaklığı ve debisi bu noktada etkin parametre olarak karşımıza çıkmaktadır.

Ortamın ısıtılmasının numunenin özelliklerine yaptığı etkinin yanısıra vakumda olmadığı dönemde cihaz içerisinde birikmiş oksijen ve su buharının tahliyesi açısından da fayda sağlamaktadır. Ancak ısıtma işlemiyle birlikte yüzeyden desorbe olan gazlar vakum değerlerinin düşmesine sebep olmaktadır. İstenilen sıcaklığa ulaşılmış ortamda kaplama işleminin başlayabilmesi için uygun vakum değeri 10^{-5} mbar olarak belirlenmiştir.

Uygun sıcaklık ve vakum değerlerine ulaşıldığında kaplama işlemi sırasında kullanılacak gazların (reaktan ve plazma oluşumu için kullanılan gazlar) açılması ile cihaz kaplama işlemine başlamaya uygun hale getirilir.

Gazlar sisteme verildikten sonra turbomoleküler pompa üzerindeki kapak manuel olarak kontrol edilerek basınç istenilen değerde sabit tutulur.

5.3.2 Bias ile Dağlama

Bias ile dağlama kısaca, argon plazması altında malzeme yüzeyine argon atom ve iyonlarını çarptırarak numune yüzeyini vakum altında nihai bir temizlik işlemine tabi tutmak olarak açıklanabilir. İşlem aynı zamanda katot yüzeyinin de hava ile temastan kaynaklanan çeşitli tabakalardan temizlenmesine olanak sağlamaktadır.

Bias ile dağlama işlemi argon plazması altında gerçekleşmektedir. Turbomoleküler pompanın üzerinde bulunan ve ortam basıncının istenilen değerlerde tutulmasını sağlayan kapak kapatıldıktan sonra sisteme dakikada 10 cm³ akış hızıyla argon gazı verilmiş, plazma içindeki iyonik yoğunluğun sabit kalmasını sağlayan plazma booster devreye alınıp 3.7 A'lık bir akım uygulanmıştır. Bu işlemi takiben 1800W'lık güç kaynağı devreye alınarak numune tutucuya sırasıyla 10 dakika -50V, 5 dakika -150V ve yine 5 dakika -200V bias uygulanarak kaplama öncesi nihai temizlik işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu işlem sırasında hedef malzeme önünde bulunan kalkan kapalı halde tutularak hedef malzemeden taban malzeme üzerine herhangi bir sıçratma olması önlenmiştir.

5.3.3 Kaplama İşlemi

Bias ile dağlama işleminden sonra cihaz kaplama için uygun koşullara getirilerek kaplama işlemine başlanmıştır. Kaplama sırasında uygulanacak değerler 1.8 kW, 1000 V ve 3.12 A olarak seçilmiştir. İnce film kaplama işlemi sonucunda oluşması muhtemel CuO ve Cu₂O yapıları, farklı sıcaklık ve oksijen kısmi basıncı şartlarında kararlılık göstermekte, oluşan faz ve mikroyapılar, ince filmlerin elektriksel özelliklerine etkimektedir. Kaplama işlemleri sırasında, farklı sıcaklık, oksijen akış hızı ve bias voltajı şartlarına göre biriktirilen ince filmlerdeki yapıların belirlenmesi amacıyla 8, 12 ve 16 cm³/dakika oksijen akış hızı, 0, -125 ve -250 V bias voltajı, 150, 200 ve 250°C sıcaklık değişkenleri uygulanmıştır. Sisteme akış hızları Brooks marka flowmetre ile otomatik olarak kontrol edilen argon ve oksijen gazları verilmiştir. Oksijen reaktan gaz olarak kullanılırken argon plazma oluşturmakta kullanılmış, inert bir gaz olduğu için herhangi bir şekilde tepkime vermesi söz konusu olmamıştır. Sistemde uygun koşulların sağlanması ve plazmanın stabilizasyonunun ardından katot önündeki kalkan kaldırılarak kaplama işlemine başlanmıştır. Bakırın düşük sıcaklıklardaki yüksek oksidasyon eğilimi ve SiO₂ içine difüzyonu ihtimali göz önünde bulundurularak, n-tipi Si üzerine öncelikle bakır ince

film kaplanmış, böylelikle Si yapının bakır oksit ince filmlerden difüzyon yoluyla oksidasyona uğramasının ve bakırın SiO_2 içine difüzyonunun önüne geçilmiştir. 5 dakikalık bakır ince film kaplama işleminin ardından sisteme yüksek safiyette oksijen gazı verilerek bakır oksit ince film biriktirme işlemine geçilmiştir. Bakır oksit kaplama süresi 30 dakika olarak belirlenmiştir. Kaplama işlemi tamamlandığında kalkan katodu kapatacak şekilde kapatılmış, ilerleyen adımlarda DC jeneratörü, plazma güç kaynağı ve gazlar kapatılmıştır. Sıcaklığın 90°C 'nin altına düşmesinden sonra pompalar devreden çıkarılmış, ortam basıncına ulaşıldığında numuneler dışarı alınmıştır. Elde edilen numunelerin faz tayini ve mikroyapı çalışmaları tamamlandıktan sonra, 500°C 'de 1 saat süre ısıtılma işlemi tabii tutulmuştur. Bant aralığı tespiti için kullanılan numunelerde taban malzeme olarak mikroskop camı kullanılmıştır. Cam taban malzemelerin temizlik işlemi pamuk ile yüzeye uygulanan temizliğin ardından saf su ile ultrasonik temizleme, ardından aseton ile ultrasonik temizleme ve yüzeyde lekelenmeyi engellemek amacıyla basınçlı hava ile hızlı kurutma şeklinde tamamlanmıştır. Tek taraflı kaplama gerçekleştirmek için, temizliği tamamlanmış mikroskop camlarının bir yüzeyleri sıcaklıktan etkilenmeyen bant ile kapatılmıştır. Bütün ön hazırlık işlemleri tamamlandıktan sonra cam taban malzemeler, n-tipi Silisyum taban malzemelerle aynı şekilde sisteme yerleştirilmiştir.

5.4 Elde Edilen İnce Filmlerin Karakterizasyonu

İnce filmlerin mikroyapı görüntüleri taramalı elektron mikroskobu (Philips XL30 SFEG) ile elde edilmiş, faz tayinleri de X-Işın difraktometresi (RIGAKU Dmax 2200 XRD) ile gerçekleştirilmiştir.

6. SONUÇLAR VE İRDELEME

Reaktif DC magnetron sıçratma yöntemiyle biriktirilmiş ince filmlerin biriktirme koşulları Tablo 6.1.'de verilmiştir.

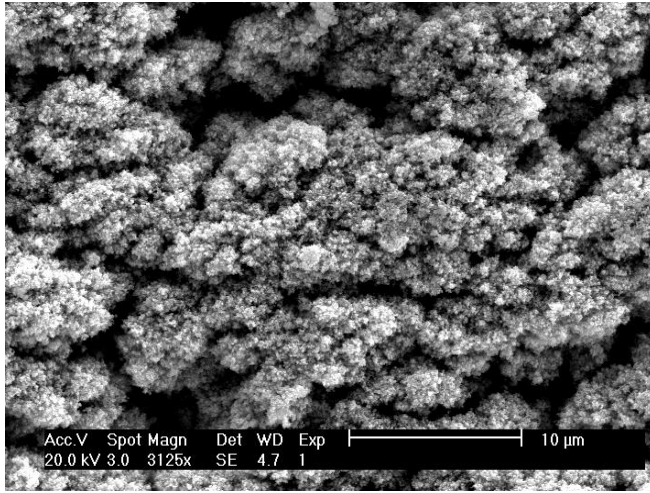
Tablo 6.1. Kaplama koşulları

Sıcaklık (°C)	Bias Voltajı (V)	Oksijen Akış Hızı (cm ³ /dakika)
150	250	8
150	250	12
150	250	16
150	125	8
150	125	12
150	125	16
150	0	8
150	0	12
150	0	16
200	250	8
200	250	12
200	250	16
200	125	8
200	125	12
200	125	16
200	0	8
200	0	12
200	0	16
250	250	8
250	250	12
250	250	16
250	125	8
250	125	12
250	125	16
250	0	8
250	0	12
250	0	16

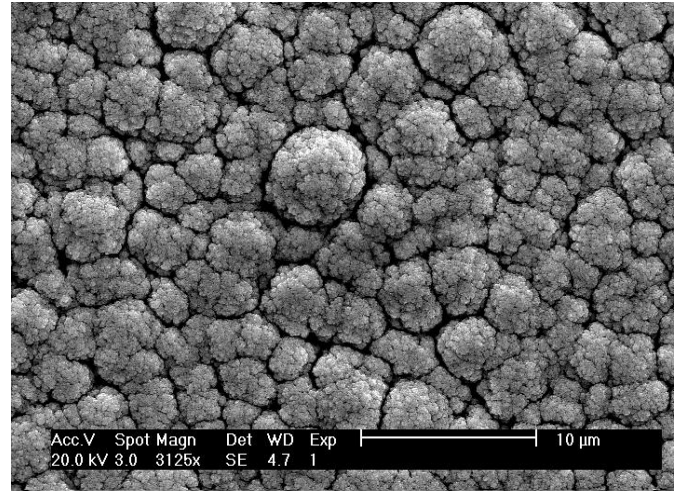
6.1 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Çalışmalarının Sonuçları

İnce film kaplamalar üzerinde yapılan SEM çalışmalarında kaplama koşullarının biriktirilen ince filmlerin mikro yapıları üzerindeki etkileri belirlenmiştir. Şekil 6.1.ve Şekil 6.2.'de 250°C sıcaklık, 0V Bias voltajı, (a) 8 cm³/dakika oksijen akış

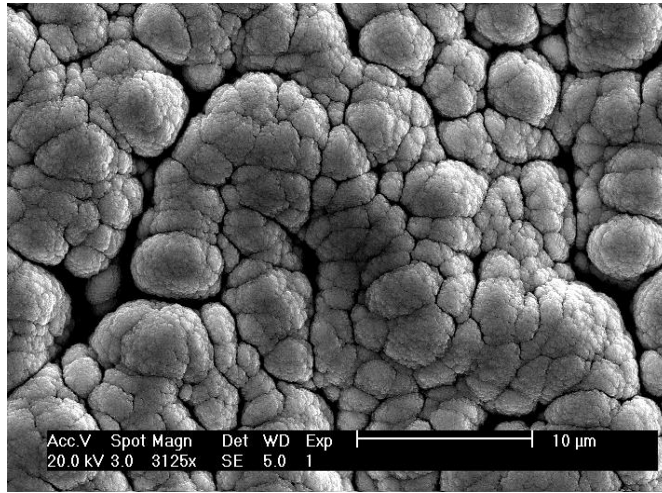
hızı, (b) 12 cm³/dakika oksijen akış hızı, (c) 16 cm³/dakika oksijen akış hızı altında biriktirilmiş ince filmlere ait 50000 ve 3125 büyütmeli mikrograflar görülmektedir. İnce film biriktirme işlemi sonucunda elde edilen yapılar şekil. 6.1.c’de de görüldüğü gibi kümelerden oluşmaktadır. Mikrograflar incelendiğinde, sabit sıcaklık ve bias voltajı altında artan oksijen akış hızıyla birlikte yoğunlukta artış ve kümelerin boyutlarında büyüme gözlenmiştir. Düşük oksijen akış hızlarında anizotropik taneler gözlemlenirken, artan oksijen akışı ile birlikte izotropik yapı oluşmaktadır.



(a)

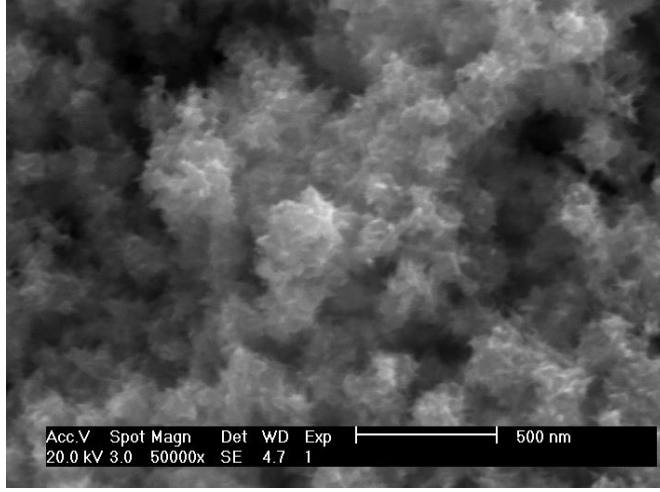


(b)

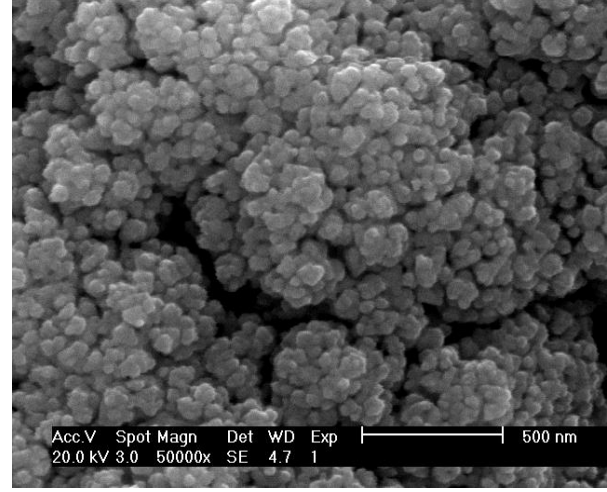


(c)

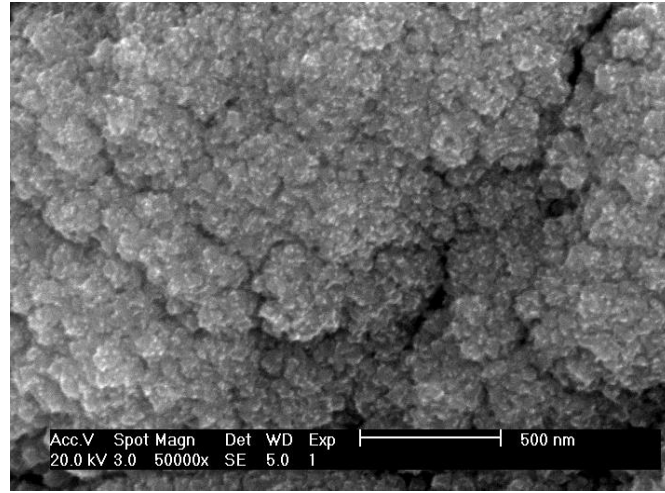
Şekil 6.1. (a) 250°C sıcaklık, 0V Bias voltajı, 8 cm³/dakika oksijen akış hızı,(b) 250°C sıcaklık, 0V Bias voltajı, 12 cm³/dakika oksijen akış hızı, (c) 250°C sıcaklık, 0V Bias voltajı, 16 cm³/dakika oksijen akış hızı altında biriktirilmiş ince filmlere ait 3125 büyütmeli mikrograflar



(a)



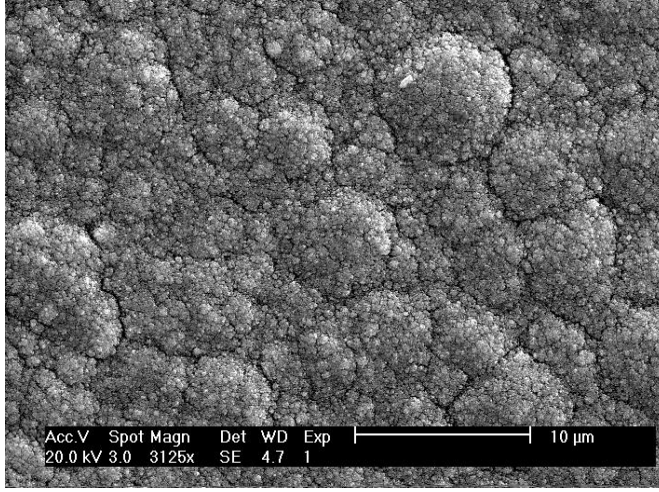
(b)



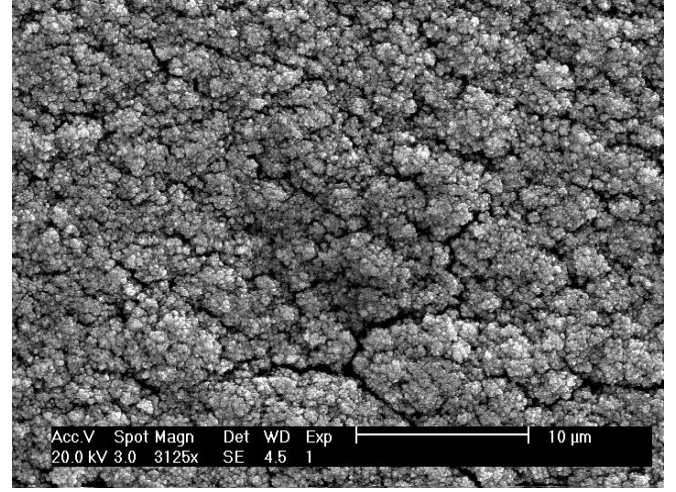
(c)

Şekil 6.2. (a) 250°C sıcaklık, 0V Bias voltajı, 8 cm³/dakika oksijen akış hızı,(b) 250°C sıcaklık, 0V Bias voltajı, 12 cm³/dakika oksijen akış hızı, (c) 250°C sıcaklık, 0V Bias voltajı, 16 cm³/dakika oksijen akış hızı altında biriktirilmiş ince filmlere ait 50000 büyütme mikograflar

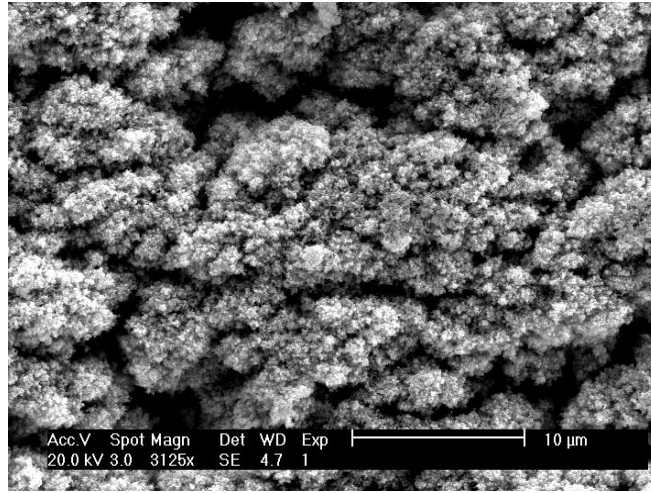
Bias ve oksijen akış hızının sabit, sıcaklığın değişken olduğu biriktirme koşullarında, sıcaklığın artışıyla meydana gelen değişimler incelendiğinde ise, artan sıcaklığın, ince filmlerin tane boyutu ile birlikte yoğunluğunu ve ince filmlerdeki kümelerin boyutlarını düşürdüğü gözlenmektedir. Şekil 6.3.'de verilen; 8 cm³/dakika oksijen akış hızı, 0 V bias ve (a) 150°C, (b) 200 °C, (c) 250 °C sıcaklık koşullarında biriktirilen ince filmlere ait mikograflar gösterilmiştir.



(a) 3125×



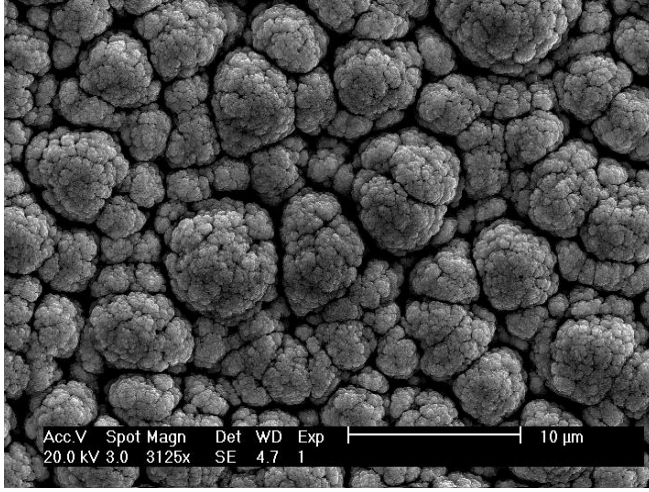
(b) 3125×



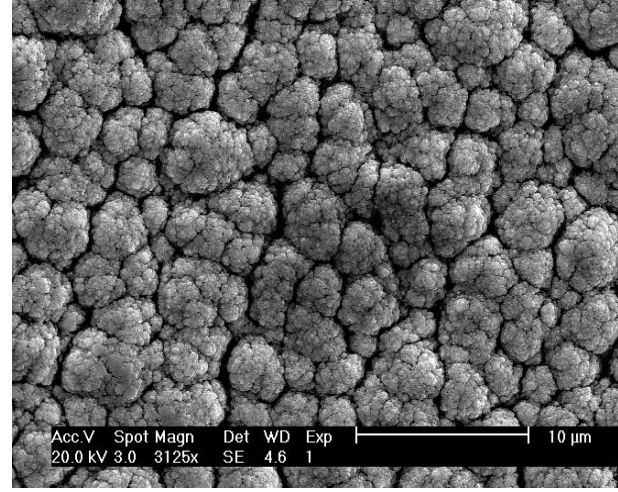
(c) 3125×

Şekil 6.3. Sabit bias voltajı (0 V), oksijen akış hızı ($8 \text{ cm}^3/\text{dakika}$) ve (a)150, (b)200, (c)250°C değişken sıcaklık koşullarında biriktirilen ince filmlere ait mikrograflar

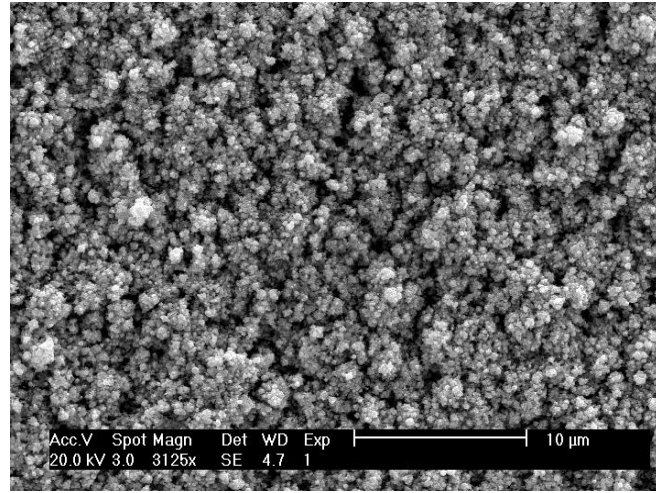
(a) 250 V bias voltajı, $12 \text{ cm}^3/\text{dakika}$ oksijen akış hızı, 150 °C sıcaklık, (b) 250V bias voltajı, $12 \text{ cm}^3/\text{dakika}$ oksijen akış hızı, 200 °C sıcaklık ve (c) 250V bias voltajı, $12 \text{ cm}^3/\text{dakika}$ oksijen akış hızı, 250 °C sıcaklık koşullarında biriktirilen ince filmlerde sıcaklık artışıyla birlikte tane ve küme boyutlarında küçülmeler gözlenmektedir. Şekil 6.4’de verilen 3125 büyütmedeki mikrograflar incelendiğinde, artan sıcaklıkla birlikte tanelerin incelendiği anlaşılmaktadır. Şekil 6.5.’de verilen 50000 büyütmedeki mikrograflardan ise artan sıcaklıkla birlikte daha küçük boyutlardaki kümelerin oluştuğu görülmektedir.



(a) 3125×

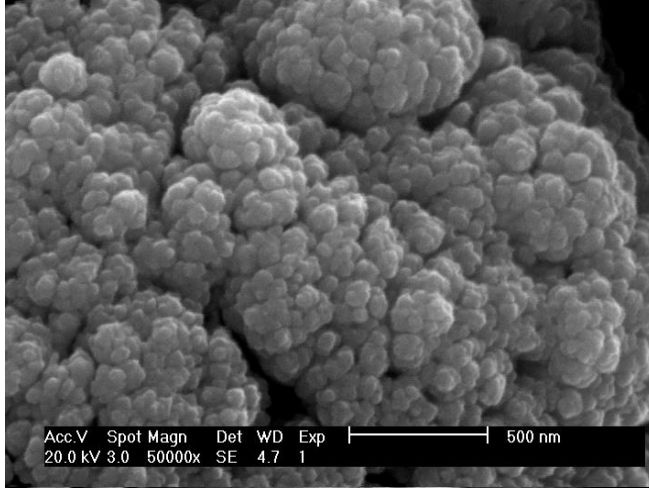


(b) 3125×

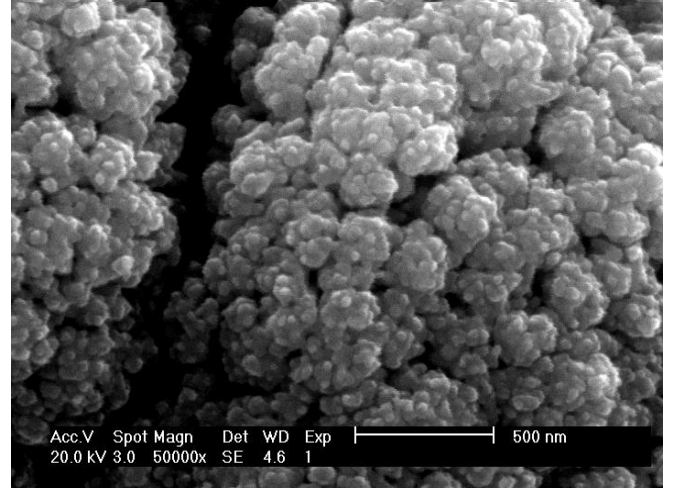


(c) 3125×

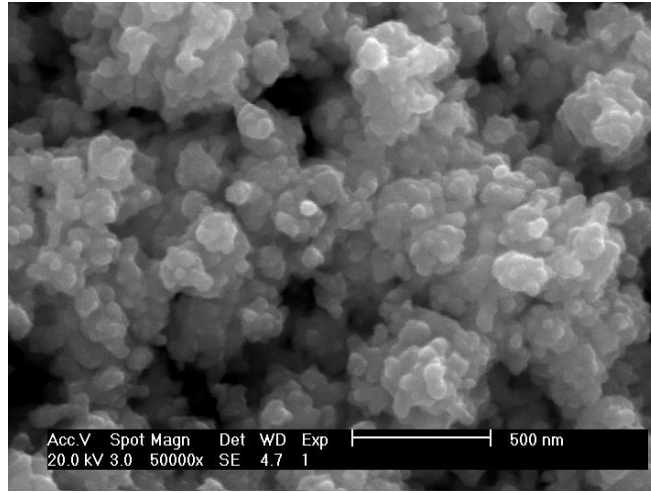
Şekil 6.4. (a) 250 V bias voltajı, 12 cm³/dakika oksijen akış hızı, 150 °C sıcaklık, (b) 250V bias voltajı, 12 cm³/dakika oksijen akış hızı, 200 °C sıcaklık ve (c) 250V bias voltajı, 12 cm³/dakika oksijen akış hızı, 250 °C sıcaklık koşullarında biriktirilen ince filmlere ait 3125 büyütmedeki mikrograflar



(a) 50000×



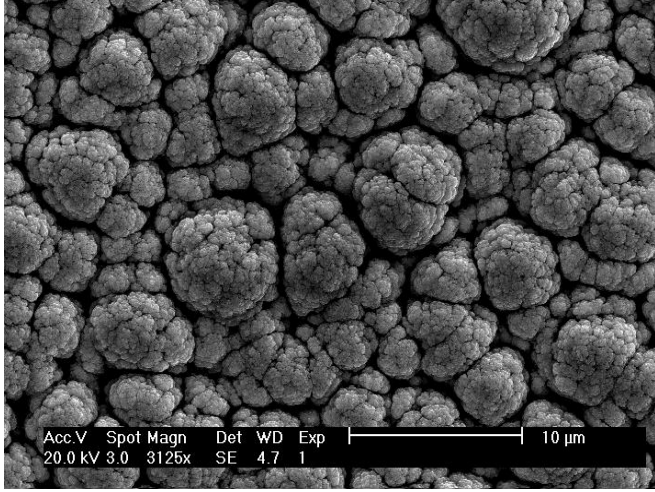
(b) 50000×



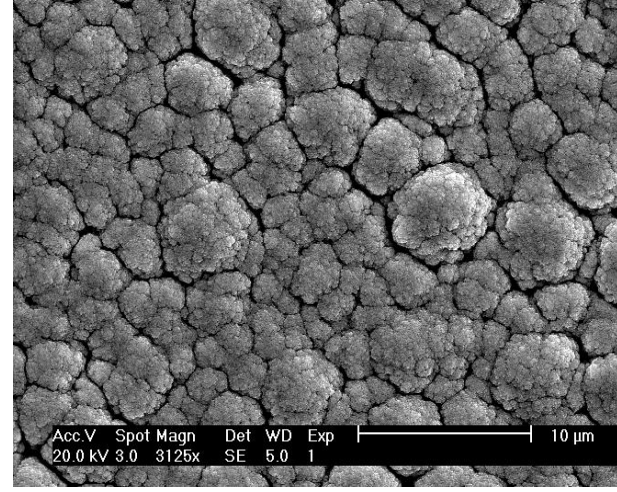
(c) 50000×

Şekil 6.5. (a) 250 V bias voltajı, 12 cm³/dakika oksijen akışı, 150 °C sıcaklık, (b) 250V bias voltajı, 12 cm³/dakika oksijen akış hızı, 200 °C sıcaklık ve (c) 250V bias voltajı, 12 cm³/dakika oksijen akış hızı, 250 °C sıcaklık koşullarında biriktirilen ince filmlere ait 50000× büyütmedeki mikrograflar

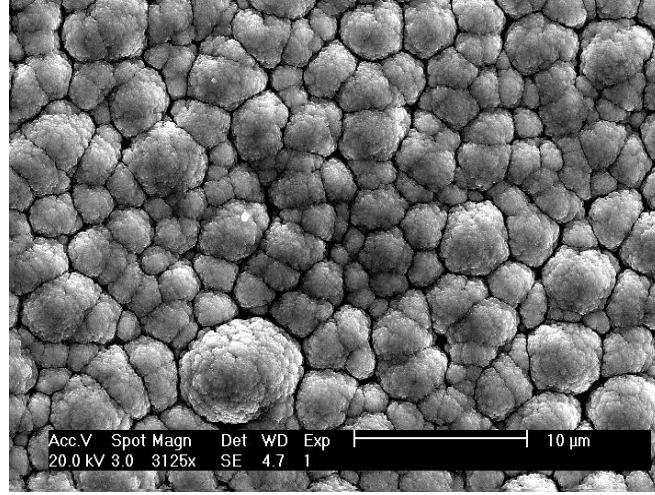
Bias'ın biriktirilen ince filmler üzerindeki etkisi ise, tane boyutunu küçültüp yoğunluğunu artırması şeklindedir. Uygulanan bias voltajındaki artış, biriktirme hızının, dolayısıyla da oluşan çekirdek sayının artmasına neden olmaktadır. Artan çekirdek sayısı ile birlikte tane boyutu küçülmekte, yoğunluk ise artmaktadır. Şekil 6.6.ve Şekil 6.7'de verilen (a) 150°C sıcaklık 8 cm³/dakika oksijen akış hızı, 0V bias, (b) 150°C sıcaklık 8 cm³/dakika oksijen akış hızı, 125V bias, (c) 150°C sıcaklık 8 cm³/dakika oksijen akış hızı, 250V bias koşullarında biriktirilen numunlerde, sabit sıcaklık, oksijen akış hızı ve değişken bias voltajının etkileri görülmektedir.



(a)

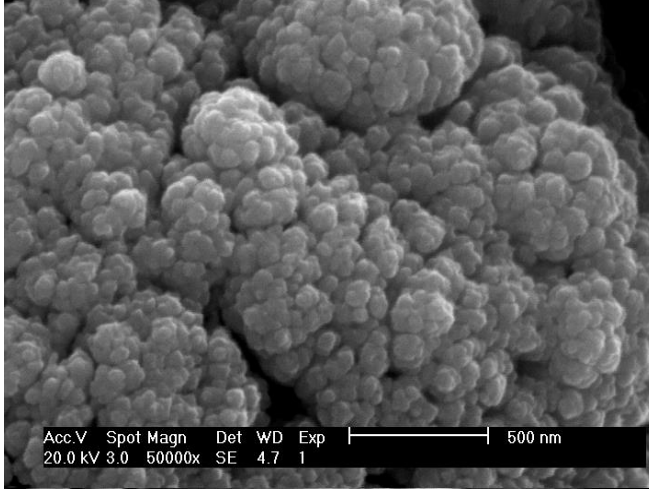


(b)

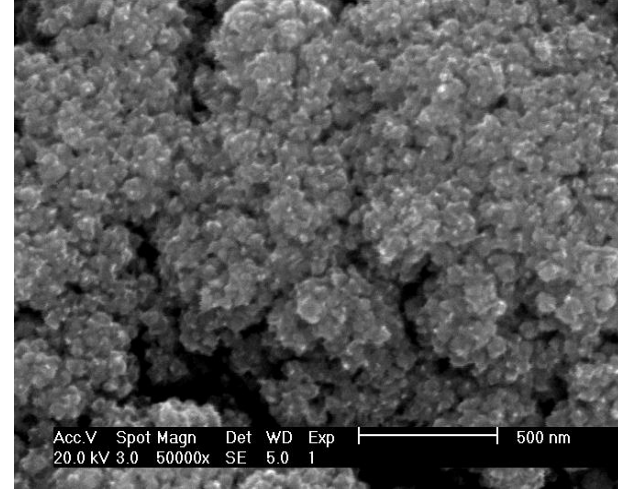


(c)

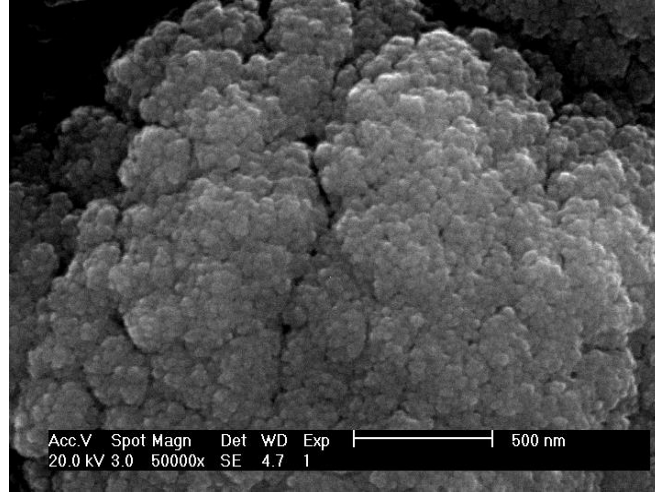
Şekil 6.6. (a) 150°C sıcaklık, 8 cm³/dakika oksijen akışı, 0V bias, (b) 150°C sıcaklık, 8 cm³/dakika oksijen akış hızı, 125V bias, (c) 150°C sıcaklık, 8 cm³/dakika oksijen akışı, 250V bias şartlarında biriktirilen ince filmlerin 3125× büyütmedeki SEM mikrografları



(a)



(b)



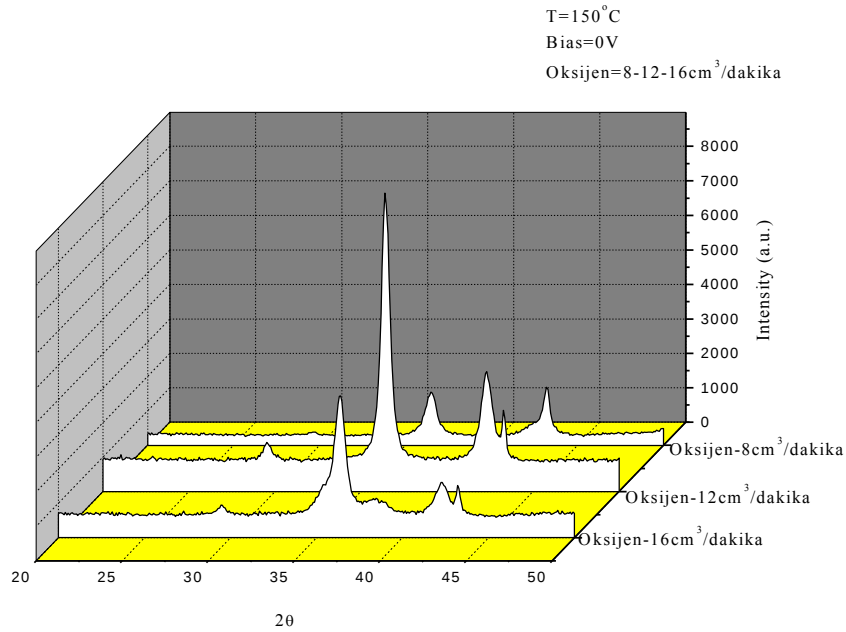
(c)

Şekil 6.7. (a) 150°C sıcaklık, 8 cm³/dakika oksijen akışı, 0V bias, (b) 150°C sıcaklık, 8 cm³/dakika oksijen akışı, 125V bias, (c) 150°C sıcaklık, 8 cm³/dakika oksijen akış hızı, 250V bias şartlarında biriktirilen ince filmlerin 50000× büyütmedeki SEM mikrografları

6.2 X-Işını Difraksiyonu Çalışmaları

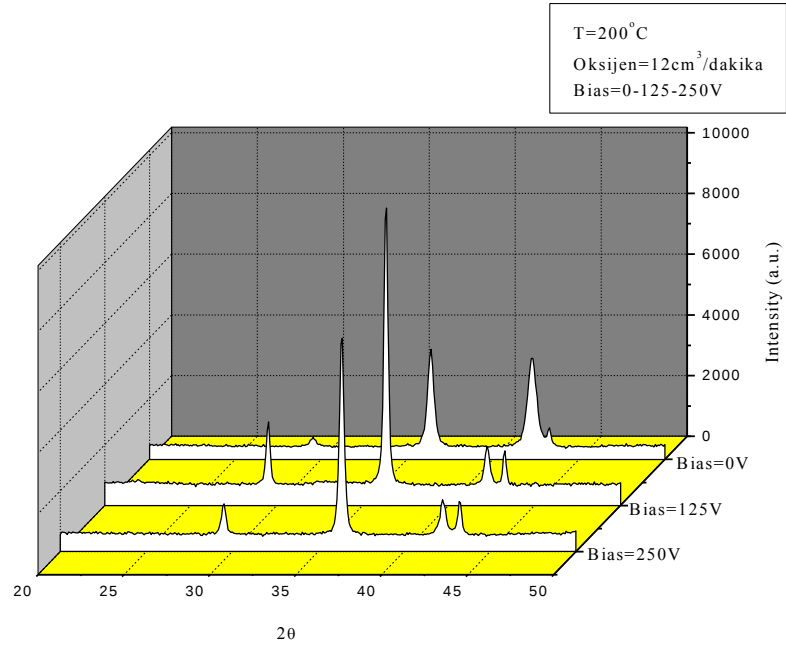
Farklı koşullar altında biriktirilen ince filmlerde oluşan fazları belirlemek amacıyla x-ışını difraksiyonu metodu kullanılmıştır. Yapılan faz tayini çalışmalarıyla, biriktirme işlemleri sırasında uygulanan sıcaklık, Bias voltajı ve oksijen akış hızı değişkenlerinin oluşan yapı üzerindeki etkileri ortaya konulmuştur. Bu etkiler Şekil 6.8.-Şekil 6.21.'de karşılaştırılmalı olarak gösterilmiştir.

Şekil 6.8.'de verilen 150°C sıcaklık, 0V Bias ve 8-12-16 cm³/dakika oksijen akış hızı koşullarında biriktirilen numunelerin x-ışını difraksiyonları incelendiğinde artan oksijen akışıyla birlikte oksidasyon miktarının artmasına bağlı olarak Cu₂O oluşumunun arttığı, bununla birlikte yapıdaki Cu oranının azaldığı görülmektedir.

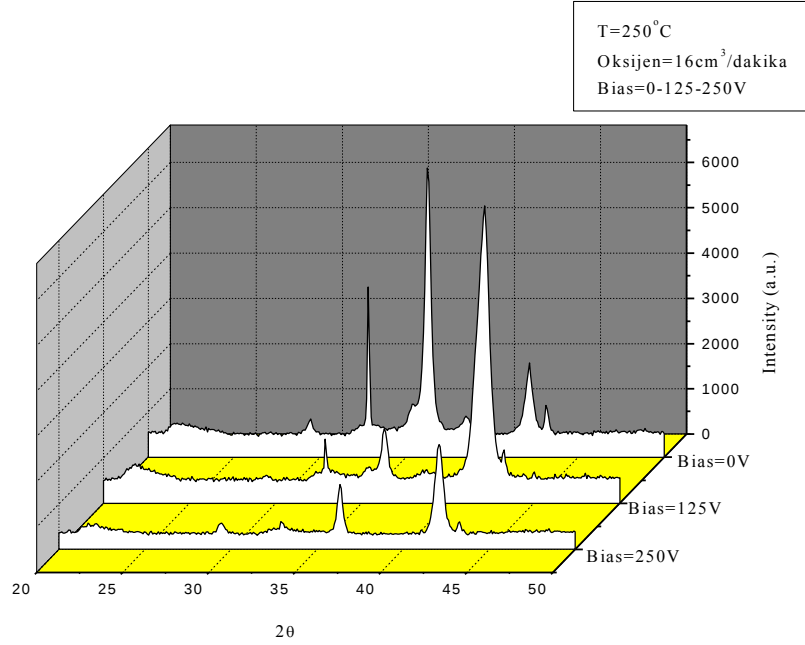


Şekil 6.8. 150°C sıcaklık, 0V Bias ve 8-12-16 cm³/dakika oksijen akış hızı koşullarında biriktirilen numunelere ait x-ışını difraksiyonları

Artan Bias voltajı ile biriktirme hızı artmakta, bu durumda da O₂-Cu oranı düşmektedir. Azalan Cu-O₂ oranı ise Cu₂O oluşumuna olumsuz etkimektedir. Artan biriktirme hızıyla birlikte oksijen kısmi basıncı da düşmekte, düşük oksijen miktarlarında da öncelikli olarak Cu₂O oluşumu gerçekleşmektedir. Şekil 6.9. ve Şekil 6.10.'da Bias voltajının oluşan filmin bileşimine etkisi görülmektedir.

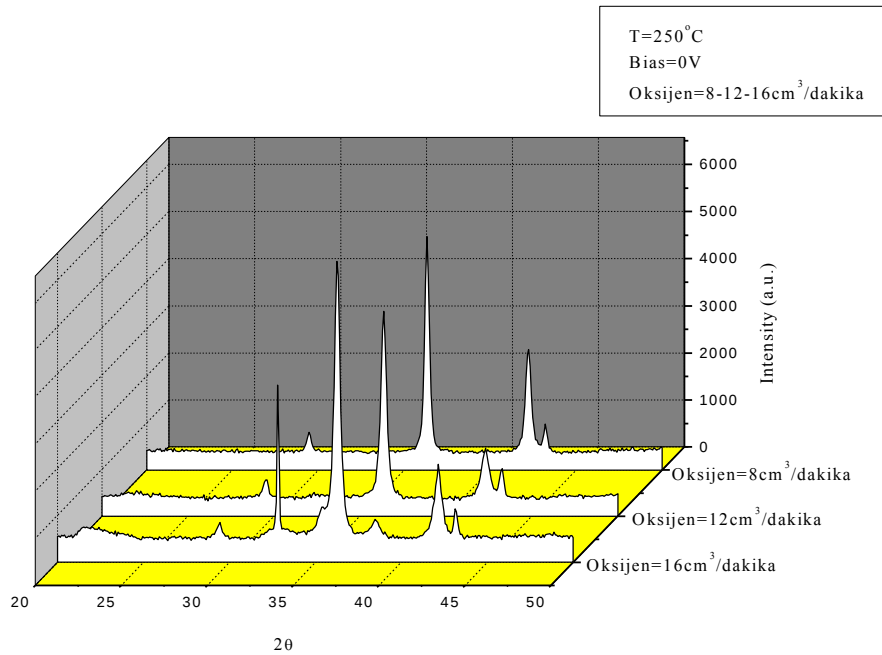


Şekil 6.9. 200°C, 12cm³/dakika oksijen akış hızı, 0-125-250 V Bias voltajı şartlarında biriktirilen ince filmlere ait x-ışını difraksiyonları



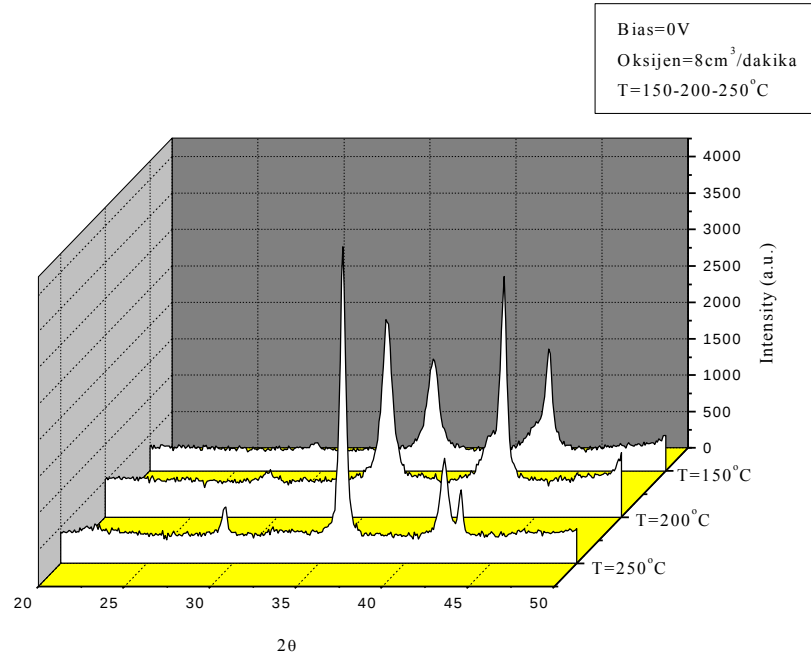
Şekil 6.10. 250°C, 16cm³/dakika oksijen akış hızı, 0-125-250 V Bias voltajı koşullarında biriktirilen ince filmlere ait x-ışını difraksiyonları

Sıcaklık ve oksijen akışında uç değerler uygulandığında CuO oluşumu başlamaktadır. Sıcaklık ve oksijen miktarındaki artışla birlikte ince filmlerdeki Cu miktarı azalmakta, böylelikle Cu₂O miktarında artış ve CuO oluşumu gözlenmektedir. Artan sıcaklık değerleriyle birlikte film yapısındaki birincil fazın Cu₂O'den CuO yapısına doğru geçiş gösterdiği yapılan literatür çalışmalarından belirlenmiştir. Uygun miktardaki sıcaklık ve oksijen değerlerine ulaşıldığında $2\text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{CuO}$ reaksiyonuna göre yapıdaki CuO oksijen ile birleşerek CuO oluşturmaya başlamaktadır. Şekil 6.11.'de verilen 250°C, 0V Bias voltajı, 8-12-16 cm³/dakika oksijen akış hızında biriktirilen ince filmlere ait x-ışın difraksiyonlarında bahsi geçen durum gözlenmektedir. Bununla birlikte oksijen akış hızı ve Bias voltajının aynı miktarda tutulduğu düşük sıcaklık uygulamalarında CuO oluşmamasının sebebi ise, yeterli sıcaklığa ulaşılamaması olarak açıklanabilir.

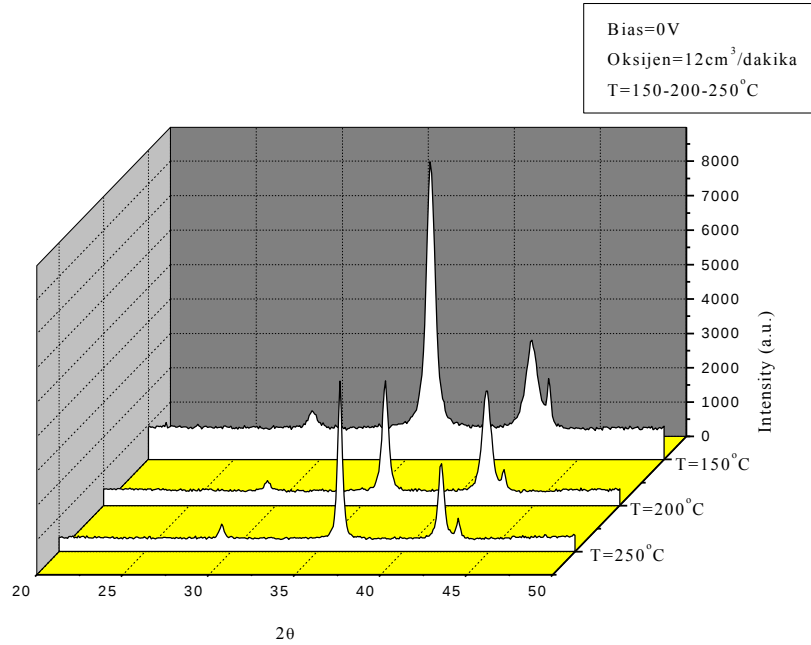


Şekil 6.11. 250°C, 0V Bias voltajı, 8-12-16cm³/dakika oksijen akış hızında biriktirilen ince filmlere ait x-ışını difraksiyonları

Düşük oksijen miktarlarında sıcaklık, oksidasyona yardımcı olup Cu₂O miktarının artışı yönünde rol oynarken, oksijen miktarının artışıyla birlikte oksidasyonda etkin parametre olmaktan çıkmaktadır. Şekil 6.12. ve Şekil 6.13.'de farklı oksijen miktarlarında sıcaklığın oksidasyon üzerindeki etkisi gözlenebilmektedir.

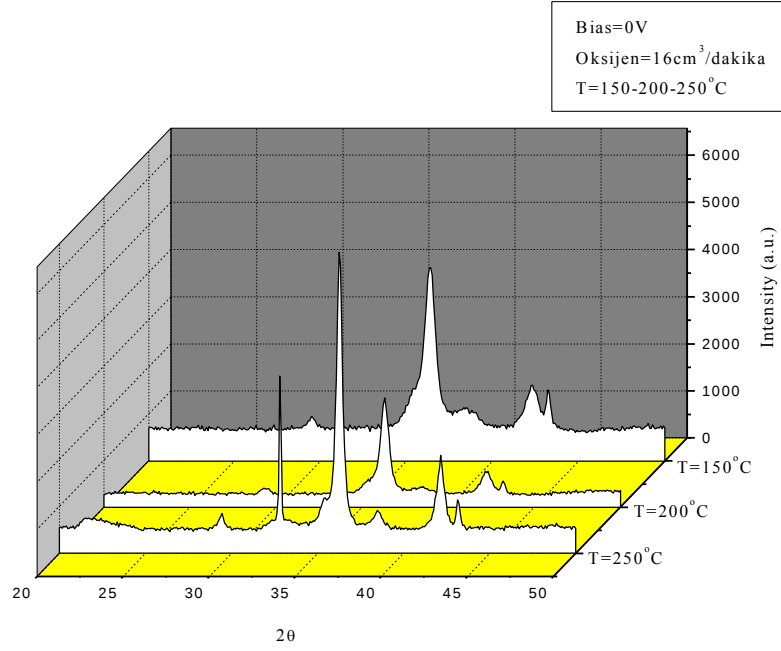


Şekil 6.12. 0V Bias voltajı, 8cm³/dakika oksijen akış hızı, 150-200-250°C sıcaklık koşullarında biriktirilmiş ince filmlere ait x-ışını difraksiyonları



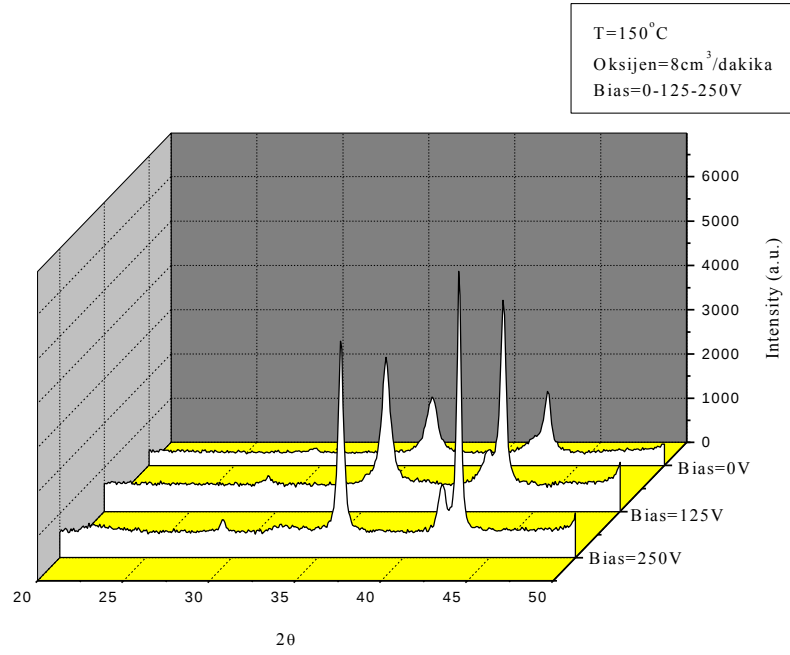
Şekil 6.13. 0V Bias voltajı, 12cm³/dakika oksijen akış hızı, 150-200-250°C sıcaklık koşullarında biriktirilmiş ince filmlere ait x-ışını difraksiyonları

0V Bias voltajıyla birlikte oksijen akış hızında uç değerlerin uygulandığı biriktirme işlemlerinde ise artan sıcaklığın oksidasyonu daha da hızlandırdığı ve CuO oluşumuna olanak sağladığı görülmektedir. Şekil 6.14.'de 0V Bias voltajı, $16\text{cm}^3/\text{dakika}$ oksijen akış hızı ve $150\text{-}200\text{-}250^\circ\text{C}$ sıcaklık koşullarının uygulandığı biriktirme koşullarında elde edilen ince filmlere ait x-ışını difraksiyonları verilmiştir.

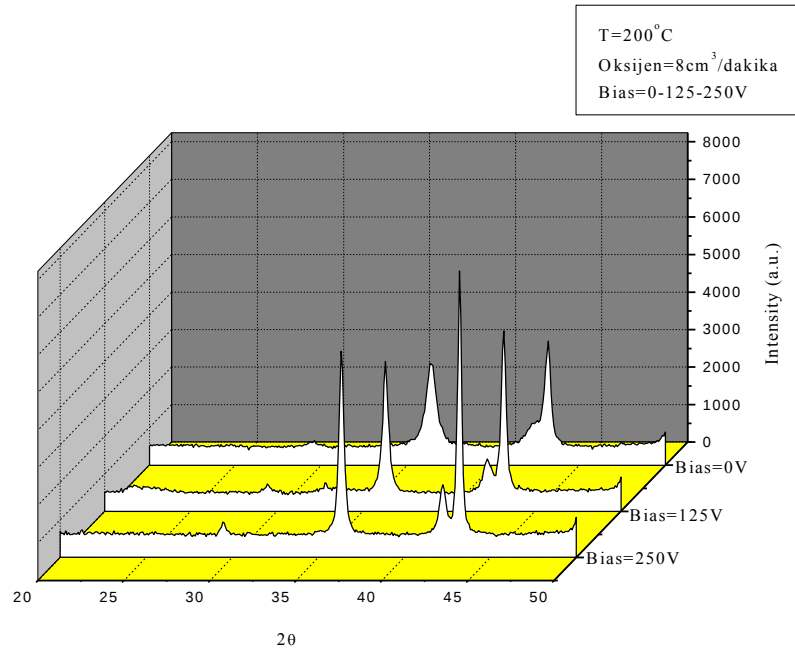


Şekil 6.14. 0V Bias voltajı, $16\text{cm}^3/\text{dakika}$ oksijen akış hızı ve $150\text{-}200\text{-}250^\circ\text{C}$ sıcaklık şartlarının uygulandığı biriktirme koşullarında elde edilen ince filmlere ait x-ışını difraksiyonları

Sabit oksijen akışının uygulandığı biriktirme şartlarında, artan sıcaklıklara rağmen Bias voltajının etkisi oksitlenme miktarını azaltan yönde olmaktadır. Şekil 6.15. ve Şekil 6.16.'da farklı sıcaklık şartlarında Bias voltajının etkileri görülmektedir. Yüksek Bias voltajlarında biriktirme hızıyla orantılı olarak Cu miktarı da artmakta, yetersiz kalan oksijen miktarı sebebiyle düşük oksidasyon oranları sağlanabilmektedir. Sıcaklık, düşük oksijen miktarlarında, Bias voltajının uygulanmadığı şartlarda oksidasyon hızını artırıcı etki gösterirken, yüksek bias voltajlarında bu şekilde bir etki gösterememektedir.

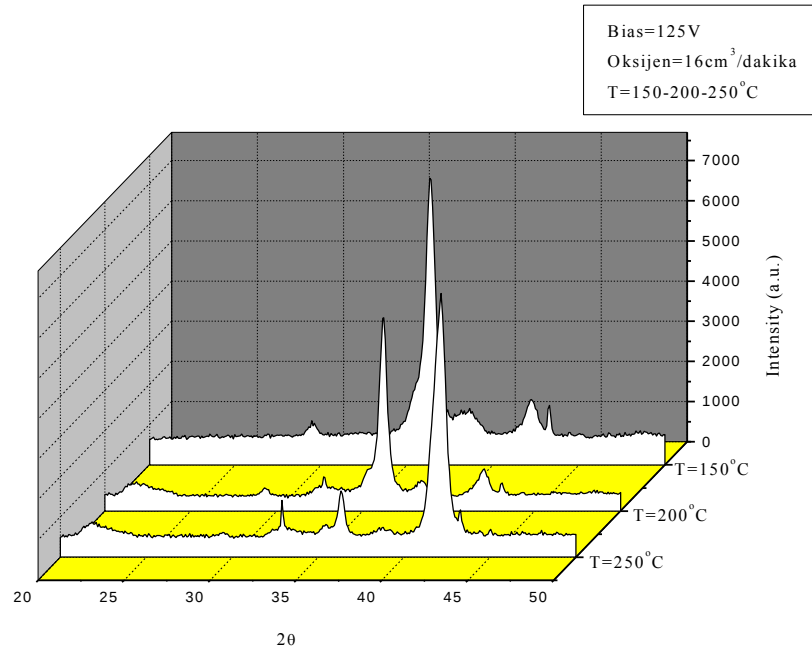


Şekil 6.15. 150°C, 8cm³/dakika oksijen akış hızı, 0-125-250V b,Bias voltajı koşulları altında biriktirilmiş ince filmlere ait x-ışını difraksiyonları



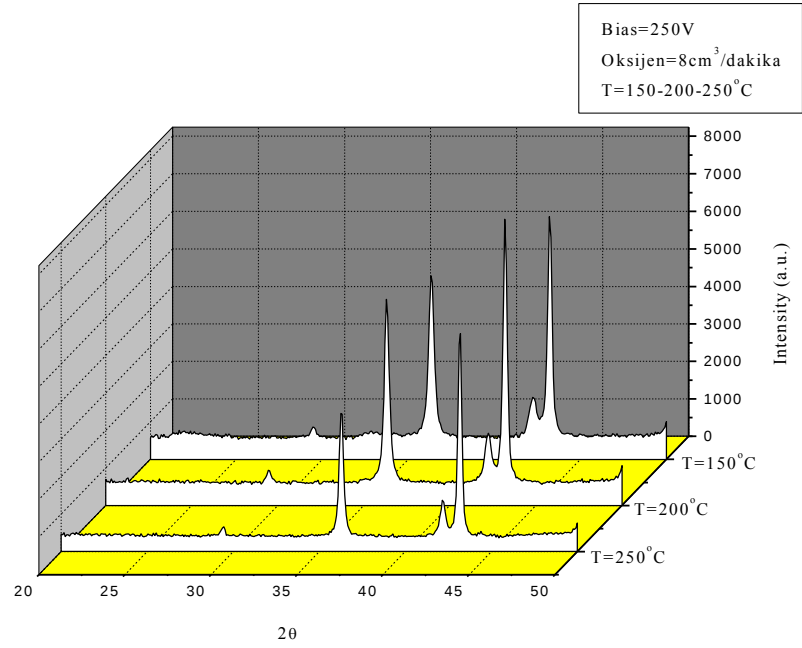
Şekil 6.16. 200°C, 8cm³/dakika oksijen akış hızı, 0-125-250V Bias voltajı koşulları altında biriktirilmiş ince filmlere ait x-ışını difraksiyonları

125V Bias voltajı, oksijen akış hızı için uç değer olan $16\text{cm}^3/\text{dakika}$ akışı ve değişken sıcaklık uygulanarak biriktirilen ince filmlerde sıcaklığın artışıyla birlikte CuO oluşumunun başladığı gözlenmektedir. Düşük sıcaklıklarda Cu_2O için 100 piki 36° , ikincil pik 42° iken ,CuO yapının olduğu yüksek sıcaklık ve yüksek oksijen akışı şartlarında, 42° piki 100 piki, 36° piki ise ikincil pik haline gelmektedir. Şekil 6.17.'de 125V Bias voltajı, $16\text{cm}^3/\text{dakika}$ oksijen akış hızı ve $150\text{-}200\text{-}250^\circ\text{C}$ sıcaklık koşullarında gerçekleştirilen biriktirme işlemi sonucunda elde edilen ince filmlere ait x-ışın difraksiyonları verilmiştir.

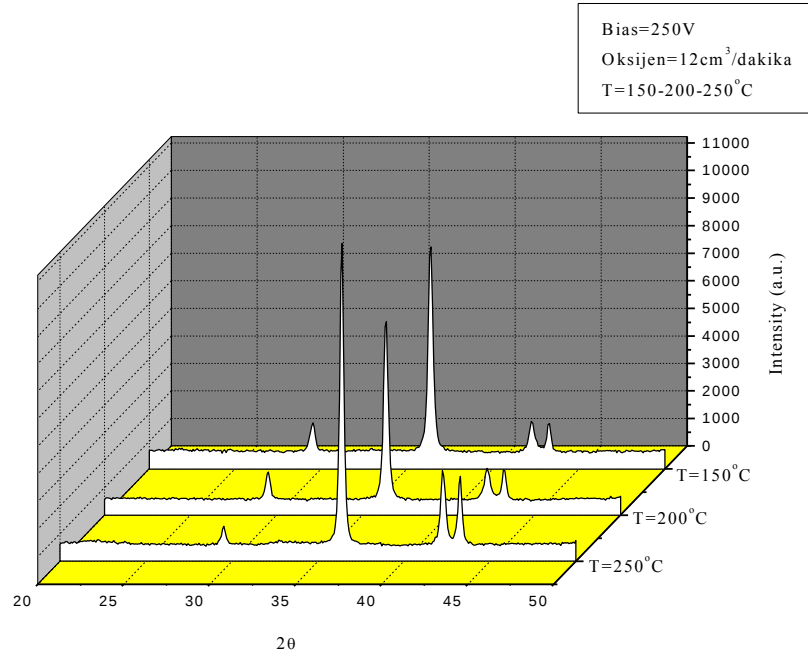


Şekil 6.17. 125V Bias voltajı, $16\text{cm}^3/\text{dakika}$ oksijen akış hızı ve $150\text{-}200\text{-}250^\circ\text{C}$ sıcaklık koşullarında gerçekleştirilen biriktirme işlemi sonucunda elde edilen ince filmlere ait x-ışını difraksiyonları

Yüksek Bias voltajlarında oksijen akış hızı ile birlikte sıcaklığın artması durumunda ise, Cu piki şiddetinde artan oksijen miktarına bağlı olarak düşüş gözlenmektedir. Şekil 6.18. ve Şekil 6.19.'da Bias voltajının sabit, oksijen akış hızı ve sıcaklığın değişken olduğu şartlarda biriktirilen ince filmlere ait x-ışını difraksiyonları verilmiştir.

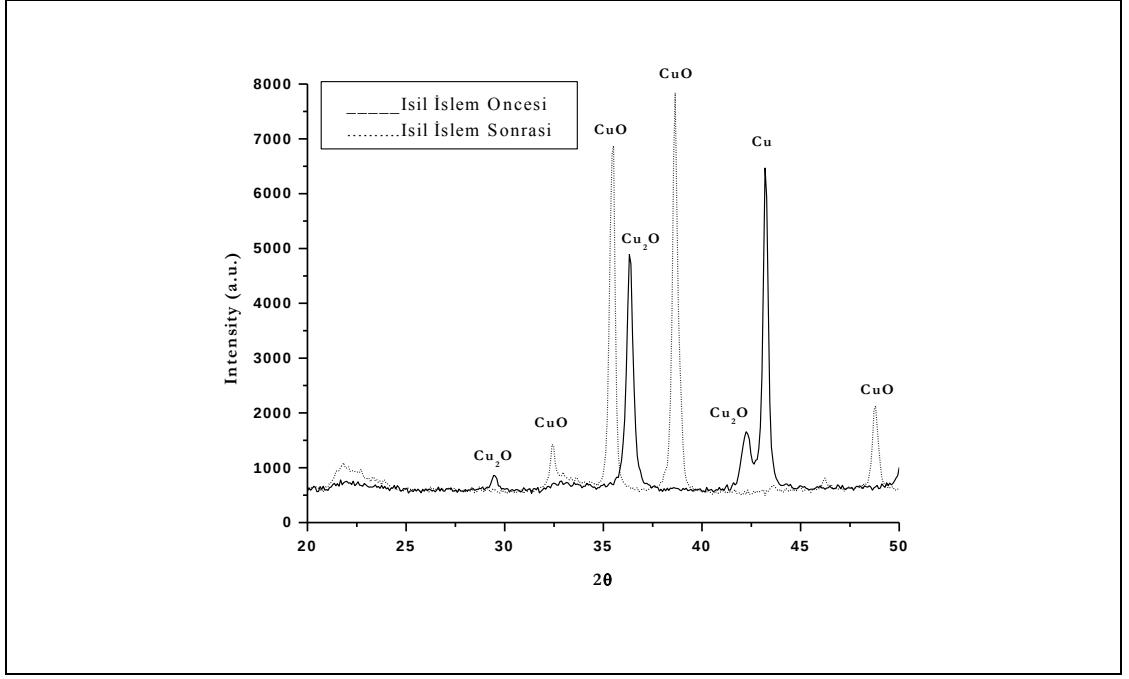


Şekil 6.18. 250V Bias voltajı, 8cm³/dakika ve 150-200-250°C sıcaklık koşullarında biriktirilmiş ince filmlere ait x-ışını difraksiyonları

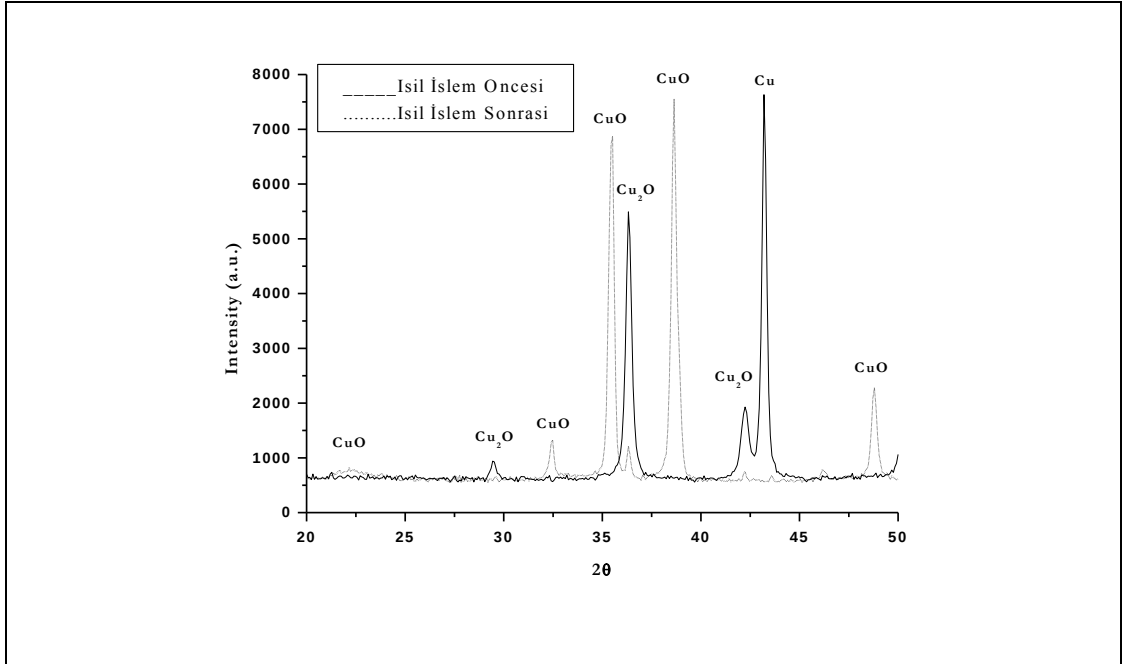


Şekil 6.19. 250V Bias voltajı, 12cm³/dakika ve 150-200-250°C sıcaklık koşullarında biriktirilmiş ince filmlere ait x-ışını difraksiyonları

150°C sıcaklık, 250V Bias voltajı, 8cm³/dakika oksijen akış hızı ve 200°C sıcaklık, 250V Bias voltajı, 8cm³/dakika oksijen akış hızı koşulları altında biriktirilen ince filmler, sıcaklığa bağlı Cu₂O-CuO stabilitelerini tesbit etmek amacıyla hava atmosferi ortamında 500°C sıcaklıkta 1 saat süre ile ısıtılma işlemine tabi tutulmuştur. Isıl işlem öncesi Cu ve Cu₂O'den oluşan yapı, ısıtılma işlemi ile birlikte CuO yapısına dönüşmüştür. Cu₂O yapısının kinetik olarak CuO yapısına göre öncelikli olarak oluşmasından dolayı, 200°C sıcaklık, 250V Bias voltajı, 8cm³/dakika oksijen akış hızı şartları altında biriktirilen ince filmlerde ısıtılma işlemi öncesi görülen Cu yapısı, ısıtılma işlemi ile birlikte Cu₂O'ye dönüşmüş, ısıtılma işlemi süresinin yapının tamamının CuO'ye dönüşmesi için yeterli olmaması sebebiyle ısıtılma işlemi sonrası yapıda kalıntı Cu₂O bulunmaktadır. Biriktirme işlemi sonrası yapılan x-ışın difraksiyonu çalışmaları sonrası, 200°C sıcaklık, 250V Bias voltajı, 8cm³/dakika oksijen akış hızı koşulları altında biriktirilen ince filmlerdeki Cu/Cu₂O oranının 150°C sıcaklık, 250V Bias voltajı, 8cm³/dakika oksijen akış hızı koşulları altında biriktirilen ince filmlerdeki Cu/Cu₂O oranına göre daha büyük olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle, 150°C sıcaklık, 250V Bias voltajı, 8cm³/dakika oksijen akış hızı koşulları altında biriktirilen ince filmlerde kalıntı Cu₂O'ye rastlanmazken, 200°C sıcaklık, 250V Bias voltajı, 8cm³/dakika oksijen akış hızı koşulları altında biriktirilen ince filmlerde kalıntı Cu₂O görülmektedir. Şekil 6.20.'de 150°C sıcaklık, 250V Bias voltajı, 8cm³/dakika oksijen akış hızı koşulları altında biriktirilen ince filmlere, Şekil 6.21.'de ise 200°C sıcaklık, 250V Bias voltajı, 8cm³/dakika oksijen akış hızı koşulları altında biriktirilen ince filmlere ait ısıtılma işlemi öncesi ve sonrası yapıları gösteren x-ışın difraksiyonları verilmiştir.



Şekil 6.20. 150°C sıcaklık, 250V Bias voltajı, 8cm³/dakika oksijen akış hızı koşulları altında biriktirilen ince filmlerin ısıtıl işlem öncesi ve sonrası x-ışını difraksiyonları



Şekil 6.21. 200°C sıcaklık, 250V Bias voltajı, 8cm³/dakika oksijen akış hızı koşulları altında biriktirilen ince filmlerin ısıtıl işlem öncesi ve sonrasına ait x-ışını difraksiyonları

7. GENEL SONUÇLAR

Yüksek safiyette n-tipi tek kristal silisyum yarı iletken taban malzeme üzerine reaktif DC magnetron sıçratma tekniği ile, yüksek safiyette, yüksek iletkenliğe sahip, oksijen içermeyen bakır hedef malzeme kullanarak, farklı oksijen akış hızı, bias voltajı ve sıcaklıklarda bakır oksit ince film biriktirme işlemi sonucunda elde edilen bakır oksit ince film kaplamalar üzerinde yapılan x-ışını difraksiyonu ve taramalı elektron mikroskobu çalışmaları sonucunda aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir ;

- Sabit sıcaklık ve bias voltajı altında artan oksijen akış hızıyla birlikte yoğunlukta artış ve kümelerin boyutlarında büyüme gerçekleşmektedir.
- Düşük oksijen akış hızlarında anizotropik taneler gözlemlenirken, artan oksijen akışı ile birlikte izotropik yapı oluşmaktadır
- Artan sıcaklık, ince filmlerin tane boyutu ile birlikte yoğunluğunu ve ince filmlerdeki kümelerin boyutlarını düşürmektedir.
- Bias voltajının biriktirilen ince filmler üzerindeki etkisi ise, tane boyutunu küçültüp yoğunluğunu arttırması şeklindedir. Artan Bias voltajı ile tane boyutu küçülmekte yoğunluk ise artmaktadır.
- Artan oksijen akış hızı oksidasyon miktarını arttırmakta, bu artışa bağlı olarak da Cu_2O oluşumu artmakta, bununla birlikte yapıdaki Cu oranı azalmaktadır.
- Artan Bias voltajı ile biriktirme hızı artmakta, bu durumda da O_2 -Cu oranı düşmektedir. Azalan Cu- O_2 oranı ise Cu_2O oluşumuna olumsuz etkimektedir
- Sıcaklık ve oksijen miktarındaki artışla birlikte ince filmlerdeki Cu miktarında azalma, Cu_2O miktarında artış ve CuO oluşumu gözlenmektedir.
- Düşük Bias voltajı, düşük sıcaklık ve yüksek oksijen akış hızı uygulamalarında ise, sıcaklığın yetersiz kalması nedeniyle CuO oluşumu gerçekleşmemektedir.

- Düşük oksijen miktarlarında sıcaklık, oksidasyona yardımcı olup Cu_2O miktarının artışı yönünde rol oynarken, oksijen miktarının artışıyla birlikte oksidasyonda etkin parametre olmaktan çıkmaktadır.
- 0V Bias voltajıyla birlikte oksijen akışında uç değerlerin uygulandığı biriktirme işlemlerinde ise artan sıcaklık oksidasyonu daha da hızlandırmakta ve CuO oluşumuna olanak sağlamaktadır.
- Yüksek Bias voltajlarında biriktirme hızıyla orantılı olarak Cu miktarı da artmakta, yetersiz kalan oksijen miktarı sebebiyle düşük oksidasyon oranları sağlanabilmektedir
- Hava atmosferi ortamında 500°C sıcaklıkta 1 saat süre ile ısıtıl işlem sonrası Cu_2O yapısı CuO yapısına dönüşmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] **Hovel, H. J.**, 1975. Semiconductors and Semimetals volume II, Solar Cells
- [2] **Messenger, R., Ventre, J.**, 2000. Photovoltaic System Engineering
- [3] **Maissel, L.I., Glang, R.**, Handbook of Thin Film Technology
- [4] **Yoon, K.H., Choi, W.J., Kang, D.H.**, 2000. Photoelectrochemical properties of copper oxide thin films coated on an *n*-Si substrate, Thin Solid Films 372, 250-256
- [5] **Von Richthofen, A., Domnick, R., Cremer, R.**, 1996. Preparation of cuprite (Cu_2O), paramelaconite ($\text{Cu}_3^{2+}\text{Cu}_2^{1+}\text{O}_4$) and tenorite (CuO) with magnetron sputtering ion plating: characterization by EPMA, XRD, HEED and SEM, Fresenius Anal. Chem.
- [6] **Ghosh, S., Avasthi, D.K., Shah, P., Ganesan, V., Gupta, A., Sarangi, D., Bhattacharya, R., Assman, W.**, 2000. Deposition of thin films of different oxides of copper by RF reactive sputtering and their characterization, Vacuum, vol. 57, 377-385
- [7] **Gao, W., Gong, H., He, J., Thomas, A., Chan, L., Li, S.**, 2001. Oxidation behaviour of Cu thin films on Si wafer at 175-400°C, Materials Letters, 51, 78-84
- [8] **Nancheva, N., Docheva, P., Misheva, M.**, 1999. Defects in Cu and Cu-O films produced by reactive magnetron sputtering, Materials Letters, vol. 39, 81-85
- [9] <http://www.webelements.com/webelements/elements/text/Cu/Key.html>
- [10] **Nair, M.T.S., Guerro, L., Arenas, O.L., Nair, P.K.**, 1999. Chemically deposited copper oxide thin films: structural, optical and electrical characteristics, Applied surface sciences, vol. 150, 143-151
- [11] **Markvart, T.**, 1994., Solar Electricity
- [12] **Roberts, S.**, 1991. Solar Electricity
- [13] **Möller, H.J.** 1993. Semiconductors For Solar Cells
- [14] **(Ed.) John Wiley and Sons**, 1984. Encyclopedia of Semiconductor Technology, New York

- [15] **Mathew, X., Mathews, N.R., Sebastian, P.J.,** 2001. Temperature dependence of the optical transitions in electrodeposited Cu₂O thin films *Solar Energy Materials & Solar Cells* 70, 277-286
- [16] **Klein, L.C.,** 1988. *Sol-Gel Technologie For Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics and Specialty Shapes*
- [17] **Arpaç, E., Avcı, G., İnan, O.,** 1996. Özel Amaçlı Alüminyum Folyolarda Kompozit Kaplama, Tübitak Raporu
- [18] **Klein, L.C.,** 1994. *Sol-Gel Optics: Processing and Application*
- [19] **Pérez-Robles, J.F., García-Rodríguez, F. J., Yáñez-Limón J. M., Espinoza-Beltrán, F. J., Vorobiev, Y. V., González-Hernández, J.,** 1999. Characterization of sol-gel glasses with different copper concentrations treated under oxidizing and reducing conditions, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Volume 60, Issue 10, 1729-1736
- [20] **Morosanu, C. E.,** 1990. *Thin Films By Chemical Vapour Deposition*
- [21] **Chopra, K. L.,** 1969. *Thin Film Phenomena*
- [22] **George, J.,** 1992. *Preparation of Thin Films*
- [23] **Anderson, J.C.,** 1966. *The Use Of Thin Films In Physical Investigations*, London, England
- [24] **Musa, A.O., Akomolafe, T., Carter, M. J.,** 1998. Production of cuprous oxide, a solar cell material, by thermal oxidation and study of its physical and electric properties, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 51, 305-316
- [25] **Stuart, R.V.,** 1983. *Vacuum Technology., Thin Films And Sputtering*, Orlando, Florida
- [26] **Townsend, P.D., Kelly, J.C., Hartley, N.E.W.,** 1976. *Ion Implantation, Sputtering and Their Applications*
- [27] **Richardt, A., Durant, A. M.,** 1994. *LE VIDE Les couches minces Les couches dures*, Editions IN FINE, Paris, France
- [28] **Smith, D. L.,** *Thin-film deposition*, 1995.
- [29] **Ohring, M.,** 1992. *The Materials Science of Thin Films*, Academic Press, U.S.A.
- [30] **Muthe, K. P., Vyas, J. C., Narang, Savita N., Aswal, D. K., Gupta, S. K., Bhattacharya, Debarati, Pinto, R., Kothiyal, G. P. and Sabharwal, S. C.,** 1998. A study of the CuO phase formation during thin film deposition by molecular beam epitaxy, *Thin Solid Films*, Volume 324, Issues 1-2, 37-43

ÖZGEÇMİŞ

S.Alper Yeşilçubuk 1975 yılında Ankara’da doğdu. Orta ve lise öğrenimini Ankara Anadolu Lisesi’nde tamamladıktan sonra 1993 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya Metalurji Fakültesi Metalurji Mühendisliği Bölümü’nde başladığı lisans eğitimini 1997 yılında tamamladı. 1998 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı Üretim Metalurjisi Programı’nda yüksek lisans eğitimine başladı. Halen İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya Metalurji Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü’nde araştırma görevlisi olarak çalışmaktadır.