

154368

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**CdS/CdTe HETEROEKLİMLERİN ELEKTRİKSEL VE
FOTOVOLTAİK ÖZELLİKLERİ**

Fizikçi S.Serkis YEŞİLKAYA

FBE Fizik Anabilim Dalı Fizik Programında
Hazırlanan

DOKTORA TEZİ

Tez Savunma Tarihi : 7 Mayıs 2004

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Tayyar CAFEROV (YTÜ)

Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Durul ÖREN (YTÜ)

Prof. Dr. Emel ÇINGİ (YTÜ)

Prof. Dr. Fatma TEPEHAN (İTÜ)

Prof. Dr. Nurten ÖNCAN (İÜ)

[Handwritten signatures and initials of the thesis committee members]

İSTANBUL, 2004

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	iv
KISALTMA LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ.....	vi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	ix
ÖNSÖZ.....	x
ÖZET.....	xi
ABSTRACT.....	xii
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1 Giriş	1
1.2 CdS ve CdTe'nin Fiziksel Özellikleri.....	2
1.3 Heteroeklemler.....	5
1.4 Difüzyon Kuralları ve Difüzyon Mekanizmaları	7
1.5 Elektrodifüzyon Kuralları	11
1.6 Güneş Pilleri.....	14
1.7 CdS/CdTe Heteroeklemler.....	18
2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	24
2.1 CdS Filmlerin Hazırlanması	24
2.1.1 CdS Filmlerin Termal Buharlaştırma Yöntemiyle Hazırlanması	24
2.1.2 CdS Filmlerin Kimyasal Püskürtme Yöntemiyle Hazırlanması	24
2.2 CdTe Filmlerin Hazırlanması	26
2.3 CdS/CdTe Heteroeklemlerin Hazırlanması	26
2.3.1 İnce Film CdS/CdTe Heteroeklemlerin Hazırlanması.....	27
2.3.2 CdS/CdTe(Bulk) Heteroeklemlerin Hazırlanması.....	28
2.4 CdS ve CdTe Filmlerin X-Işınları Kırınımı (XRD) Yöntemiyle Yapısal Analizi	28
2.5 Omik Kontakların Yapılması	29
2.6 CdS ve CdTe Örneklerin İletkenlik Tipi Ölçümleri.....	32
2.7 CdS ve CdTe Örneklerin Özdirenç Ölçümleri	33
2.8 Akım-Gerilim Karakteristikleri	34
2.9 Fotoduyarlılığın Spektral Dağılımı	34
2.10 Optik Geçirgenlik Ölçümleri	35
3. BULGULAR	38
3.1 CdS Filmlerin Yapısal Özellikleri	38
3.2 CdS Filmlerin Optik Özellikleri	39
3.3 CdS Filmlerin Elektriksel Özellikleri	43

3.4	CdTe Filmlerin Yapısal Özellikleri	44
3.5	İnce Film ve Bulk CdTe'nin Optik Özellikleri	45
3.6	İnce Film ve Bulk CdTe'nin Elektriksel Özellikleri	48
3.7	Kimyasal Aşındırmanın CdTe'nin Elektriksel Özelliklerine Etkisi	49
3.8	Bakır Katkısının CdTe'nin Elektriksel Özelliklerine Etkisi	50
3.9	CdS'nin Kristalik Yapısının CdS/CdTe Heteroeklemlerin Özelliklerine Etkisi	51
3.10	CdCl ₂ 'nin CdS/CdTe Heteroeklemlerin Özelliklerine Etkisi	54
3.11	Kimyasal Aşındırmanın CdS/CdTe Heteroeklemlerin Özelliklerine Etkisi	58
3.12	Cu Katkısının CdS/CdTe Heteroeklemlerin Özelliklerine Etkisi	59
3.13	CdS/CdTe(bulk) Heteroeklemlerin Özellikleri.....	63
3.14	Elektriksel Stresin CdS/CdTe Pillerin Performansına Etkisi	65
3.15	Işık Altında Kısa Devre Stresin CdS/CdTe(Cu) Pillerin Performansına Etkisi	68
4.	SONUÇLAR ve TARTIŞMA	69
	KAYNAKLAR	76
	ÖZGEÇMİŞ	80



SİMGE LİSTESİ

a, b, c	Örgü parametreleri
d	Kalınlık; Kristaldeki atomik düzlemler arası uzaklık
D	Difüzyon katsayısı
e	Elektronun yükü
E	Enerji; Elektrik alan şiddeti
E_c	İletim bandının dibi
E_F	Fermi seviyesinin enerjisi
E_g	Yasak bant aralığı
E_v	Valans bandının tavanı
ΔE_c	İletim bandı dibindeki kesinti
ΔE_v	Valans bandı tavanındaki kesinti
G	Difüzyonun aktivasyon enerjisi
h	Planck sabiti
(hkl)	Miller indisleri
I	Akım
I_{sc}	Kısa devre akımı
J	Akış; Akım yoğunluğu
J_{sc}	Kısa devre akım yoğunluğu
k	Boltzmann sabiti
m	İdeallik faktörü
n	Kırılma indisi
N	Atomların konsantrasyonu
P	Atomların atlama olasılığı; Güç
q	Yük
R	Direnç; Yansıtma katsayısı
t	Zaman
T	Optik geçirgenlik; Mutlak sıcaklık
V	Gerilim
V_{oc}	Açık devre gerilimi
μ	İyonun sürüklenme hızı
x	Kalınlık
α	Absorbsiyon katsayısı
ε	Uygunsuzluk parametresi
η	Pil verimi
λ	Dalga boyu
μ	İyonların mobilitesi
ν	Atomların kristaldeki titreşim frekansı; ışığın frekansı
ρ	Özdirenç
ϕ	İş fonksiyonu
χ	Afinite

KISALTMA LİSTESİ

AM	Air mass
CBD	Chemical bath deposition
CSS	Close-spaced sublimation
FF	Fill faktörü
ITO	Indium tin oxide
KP	Kimyasal püskürtme
NP	Nitrik fosforik asit
SP	Spray pyrolysis
TB	Termal buharlaştırma
TCO	Transparent conductive oxide
TEMK	Termal elektro-motor kuvvet
XRD	X-ray diffraction



ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 1.1 CdS bileşiğinin hekzagonal wurtzite kristal yapısı.....	3
Şekil 1.2 CdTe bileşiğinin çinko blendi kristal yapısı.....	3
Şekil 1.3 (a) n ve p-tipi yarıiletkenlerin ve (b) n-p heteroeklemin enerji band diyagramları	5
Şekil 1.4 Farklı örgü sabitlerine sahip örgüler arasındaki uyumsuzluk	6
Şekil 1.5 (1) Boşluk, (2) arayer ve (3) tane sınırları mekanizmaları ile hareket eden atomların difüzyon katsayılarının sıcaklığa bağımlılığı.....	9
Şekil 1.6 Atomların difüzyon mekanizmaları : (a) çift yerdeğiştirme, (b) halka yerdeğiştirme, (c) arayer, (d) vakansiyon ve (e) çinkonun GaAs'de dissosiyatif mekanizması.....	11
Şekil 1.7 Kristaldeki atom için potansiyel engelin gösterimi. G, potansiyel engelin yüksekliği.....	12
Şekil 1.8 Dış elektrik alan uygulanan kristaldeki atom için potansiyel engelin gösterimi. q, elektron yükü E, dış elektrik alan a , örgü parametresi.....	12
Şekil 1.9 Sabit konsantrasyonlu kaynaktan elektrodifüzyonda oluşan iyonların konsantrasyon dağılımları. 1 kaynak, 2 ve 3 örnekler, J_D ve J_E iyonların difüzyon ve elektrodifüzyon akıları.....	14
Şekil 1.10 Aydınlatılmış p-n eklemin bant diyagramı	15
Şekil 1.11 Yük direncine bağlı bir güneş pilinin eşdeğer devresi.....	15
Şekil 1.12 p-n eklem diyodun (1) karanlıkta ve (2) aydınlıkta akım-gerilim karakteristiği..	16
Şekil 1.13 Güneş ısınımının AM0 ve AM1'deki güç spektrumu	18
Şekil 2.1 Kimyasal püskürtme yöntemiyle film kaplama düzeneğinin şematik gösterimi.	25
Şekil 2.2 CSS yöntemiyle film kaplama düzeneğinin şematik gösterimi	26
Şekil 2.3 İnce film CdTe/CdS heteroeklem yapılar.....	27
Şekil 2.4 CdTe/CdS(bulk) heteroeklem yapıların kesit ve üstten görünüşü.....	28
Şekil 2.5 Yaklaşık omik kontakların akım-gerilim karakteristikleri. a) Küçük doğrultmaya sahip omik kontak. b) direnci gerilime bağlı olan omik kontak....	30
Şekil 2.6 Ag-In ikili faz diyagramı.....	31
Şekil 2.7 Termal EMK yöntemiyle (a) n-tipi ve (b) p-tipi yarıiletkenlerin iletkenlik tiplerinin ölçüm devresi.....	32
Şekil 2.8 Van der Pauw metodu ile öz direnç ölçümlerinde serbest plaka şeklindeki örnekte kontakların yerleşimi.....	33
Şekil 2.9 Van der Pauw metodu için düzeltme fonksiyonunun R_1/R_2 'ye karşı grafiği.....	33
Şekil 2.10 Örneklerin akım-gerilim karakteristiklerinin ölçüm devresinin şeması.....	34
Şekil 2.11 CdS/CdTe eklemlerin fotoduyarlılık spektrumlarının ölçüm düzeneği.....	35
Şekil 2.12 Monokromatör lambasının fotoduyarlılık kalibrasyon eğrisi.....	35
Şekil 3.1 Termal buharlaştırma ile elde edilen CdS filmin X-ışınları kırınım desenleri.....	38
Şekil 3.2 Kimyasal püskürtme ile elde edilen CdS filmin X-ışınları kırınım desenleri.....	39
Şekil 3.3 Termal buharlaştırma ile temiz cam üzerinde elde edilen CdS filmin (d=670nm) (a) optik geçirgenlik, (b) absorbsiyon spektrumu (T=300 K).....	40
Şekil 3.4 Kimyasal püskürtme ile temiz cam üzerinde elde edilen CdS filmin (d=500nm), (a) optik geçirgenlik, (b) absorbsiyon spektrumu (T=300 K).....	41
Şekil 3.5 (1) temiz cam, (2) F:SnO ₂ (d=1 µm) ve (3) SnO ₂ (d=0,7 µm) kaplı iletken camların optik geçirgenlik spektrumları.....	42
Şekil 3.6 (1) Temiz cam (2) F:SnO ₂ ve (3) SnO ₂ kaplı iletken camların üzerindeki CdS (d=1,2 µm) filmlerin optik geçirgenlik spektrumları.....	42
Şekil 3.7 CdS filmin akım yoğunluğu-gerilim karakteristiği, (1) karanlıkta, (2) aydınlıkta.	43
Şekil 3.8 Termal buharlaştırma ile elde edilen CdS filmlerin öz dirençlerinin termal tavlama süresi ile değişimi (T=200°C)	44

Şekil 3.9 CdTe filmin X-ışınları kırınım desenleri.....	45
Şekil 3.10 Cu katkılı CdTe filmin X-ışınları kırınım desenleri.....	45
Şekil 3.11 CdTe filmin ($d=3\text{ }\mu\text{m}$), (a) optik geçirgenlik, (b) absorpsiyon spektrumu ($T=300\text{ K}$)	46
Şekil 3.12 Bulk CdTe'nin, (a) optik geçirgenlik, (b) absorpsiyon spektrumu ($T=300\text{ K}$).....	47
Şekil 3.13 metal/p-CdTe(film)/metal yapıların akım yoğunluğu-gerilim karakteristiği (Au, Ag ve Ag-In için).....	48
Şekil 3.14 Kimyasal aşındırma uygulanmış CdTe filmin akım yoğunluğu-gerilim karakteristiği, (1) karanlıkta, (2) aydınlıkta.	50
Şekil 3.15 CdS(kübik)/CdTe heteroeklemin akım yoğunluğu-gerilim karakteristikleri, (1) karanlıkta, (2) aydınlıkta.....	51
Şekil 3.16 CdS/hekzagonal/CdTe heteroeklemin akım yoğunluğu-gerilim karakteristikleri, (a): (1) karanlıkta, (2) aydınlıkta, (b): karanlıkta (büyütülmüş)	52
Şekil 3.17 (1) CdS(kübik)/CdTe, (2) CdS(hekzagonal)/CdTe heteroeklemlerin fotoakım yoğunluğu-gerilim karakteristikleri.....	53
Şekil 3.18 (1) CdS(kübik)/CdTe, (2) CdS(hekzagonal)/CdTe heteroeklemlerin fotoduyarlılık spektral dağılımları.....	53
Şekil 3.19 CdCl ₂ uygulanmış CdS/CdTe heteroeklemin fotoakım yoğunluğu-gerilim karakteristikleri, (1) tavlamadan önce, (2) 1. tavlamadan sonra ($t=15\text{ dk}$), (3) 2. tavlamadan sonra ($t=15\text{ dk}$).....	55
Şekil 3.20 CdCl ₂ uygulanmış CdTe/CdS heteroeklemin fotoduyarlılık spektral dağılımı, (1) tavlamadan önce, (2) 1. tavlamadan sonra ($t=15\text{ dk}$), (3) 2. tavlamadan sonra ($t=15\text{ dk}$)	55
Şekil 3.21 CdS/CdTe heteroeklemin akım yoğunluğu-gerilim karakteristikleri, (1) karanlık, (2) aydınlık (CdCl ₂ uygulamasından önce).....	56
Şekil 3.22 CdCl ₂ uygulanmış CdS/CdTe heteroeklemin akım yoğunluğu-gerilim karakteristikleri, (a): (1) karanlıkta, (2) aydınlıkta, (b): karanlıkta (büyütülmüş)	57
Şekil 3.23 NP asit ile (1) dağlanmamış, (2) dağlanmış CdS/CdTe heteroeklemin fotoakım yoğunluğu-gerilim karakteristikleri.....	58
Şekil 3.24 NP asit ile (1) dağlanmamış, (2) dağlanmış CdS/CdTe heteroeklemin fotoduyarlılık spektral dağılımları	59
Şekil 3.25 Alt kontağa arayüzey olarak Cu kaplanmış ($d_{\text{Cu}}=5\text{ nm}$) CdS/CdTe heteroeklemin akım yoğunluğu-gerilim karakteristikleri, (a): (1) karanlık, (2) aydınlık, (b):karanlık (büyütülmüş).....	60
Şekil 3.26 Cu alt kontaklı ($d_{\text{Cu}}=72\text{ nm}$) CdS/CdTe(Cu) heteroeklemin akım yoğunluğu- gerilim karakteristikleri, (1) karanlık, (2) aydınlık (Difüzyondan önce)	61
Şekil 3.27 Cu alt kontaklı ($d_{\text{Cu}}=72\text{ nm}$) CdS/CdTe(Cu) heteroeklemin akım yoğunluğu- gerilim karakteristikleri, (1) karanlık, (2) aydınlık (Difüzyondan sonra)	61
Şekil 3.28 Cu alt kontaklı ($d_{\text{Cu}}=72\text{ nm}$) CdS/CdTe(Cu) heteroeklemin fotoakım yoğunluğu-gerilim karakteristikleri, (1) difüzyondan önce, (2) difüzyondan sonra.....	62
Şekil 3.29 Cu alt kontaklı ($d_{\text{Cu}}=72\text{ nm}$) CdS/CdTe(Cu) heteroeklemin fotoduyarlılık spektral dağılımı, (1) difüzyondan önce, (2) difüzyondan sonra.....	62
Şekil 3.30 CdS/CdTe(bulk) heteroeklemin fotoakım yoğunluğu-gerilim karakteristiği.	63
Şekil 3.31 CdS/CdTe(bulk) heteroeklemin ters yön akım yoğunluğu-gerilim karakteristiği (1) karanlık, (2) aydınlık.....	64
Şekil 3.32 CdS/CdTe(bulk) heteroeklemin fotoduyarlılık spektral dağılımı.....	64
Şekil 3.33 CdS/CdTe(Cu) pilde kısa devre akımının (1) ters yön ($= -2\text{ V}$) ve (2) doğru yön ($+2\text{ V}$) gerilim stres süresine bağlı değişimi	65
Şekil 3.34 CdS/CdTe(Cu) pilde açık devre geriliminin (1) ters yön ($= -2\text{ V}$) ve (2) doğru yön ($+2\text{ V}$) gerilim stres süresine bağlı değişimi.....	66

Şekil 3.35	CdS/CdTe pilde kısa devre akımının (1) ters yön ($=-2V$) ve (2) doğru yön ($+2V$) gerilim stres süresine bağlı değişimi.....	67
Şekil 3.36	CdS/CdTe pilde açık devre geriliminin (1) ters yön ($=-2V$) ve (2) doğru yön ($+2V$) gerilim stres süresine bağlı değişimi.....	67
Şekil 3.37	CdS/CdTe(Cu) pilde (1) kısa devre akımının (2) açık devre geriliminin ışık altında kısa devre stres süresine bağlı değişimi	68
Şekil 4.1	CdS/CdTe heteroeklemin enerji bant diyagramı.....	73
Şekil 4.2	CdS/CdTe(Cu) heteroeklemin enerji bant diyagramı.....	73



ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 1.1 CdS ve CdTe yarıiletkenlerinin bazı fiziksel özellikleri	4
Çizelge 4.1 CdS/CdTe heteroeklemlerin fotovoltatik parametreleri.....	72
Çizelge 4.2 n-SnO ₂ , n-CdS ve p-CdTe'nin parametreleri	73



ÖNSÖZ

Tez çalışmamın başlayıp şekillenmesinde ve tamamlanmasında bir çok kişinin yardımı, katkısı ve desteği oldu.

Öncelikle ve ayrıcalıkla, kendisinden çok şey öğrendiğim, tezimin konusunu belirleyen ve her aşamasında beni destekleyip yönlendiren, danışman hocam Sayın Prof. Dr. Tayyar Caferov'a çok teşekkür etmek isterim.

Üç ay gibi kısa bir süre için bulunduğu laboratuvarımızda, bilgisi ve deneysel çalışmalardaki özverili katkıları ile çok yardımını gördüğüm Sayın Prof. Dr. Ayaz Bayramov'a çok teşekkür ederim.

Fakültemizin dekanı Sayın Prof. Dr. Durul Ören'e ve bölüm başkanımız Sayın Prof. Dr. Emel Çingı'ya, rahat ve huzurlu bir çalışma ortamı yarattıkları için teşekkür ederim. Ayrıca kendilerine ve bölümümüzün tüm değerli öğretim üyelerine fizik eğitimim boyunca öğrettikleri her şey ve destekleri için çok teşekkür ederim.

Katıhal Elektroniği Araştırma Laboratuvarındaki tüm arkadaşlarıma her zaman gösterdikleri yardımlaşma ve dayanışmayla birlikte, Arş. Gör. Murat Çalışkan'a, Arş. Gör. Nimet Yılmaz Canlı'ya ve Arş. Gör. Fatih Ongül'e ayrıca tezimin deneysel aşamalarındaki yardımları için teşekkür ederim. Bölümümüzdeki tüm araştırma görevlisi arkadaşlarıma her konudaki dayanışmaları ve destekleri için teşekkür ederim

Örneklerin X-ışınları ölçümelerini yapan Karadeniz Teknik Üniversitesinden Dr. Emin Bacaksız'a ve K.T.Ü. Katıhal Fiziği Laboratuvarı çalışanlarına teşekkür ederim.

Fizik eğitimine başlayabilecek ve sürdürebilecek birikimi bana kazandıran ve üniversite öncesi eğitim hayatım boyunca bana çok emeği geçen tüm öğretmenlerime çok teşekkür ederim.

Son olarak özel bir teşekkürü aileme göndermek isterim. Bana verdikleri eğitimin yanı sıra, iyi bir öğrenim görmem için sağladıkları imkanlar nedeniyle anneme ve babama, bununla birlikte gösterdikleri özveri, sabır ve güvenleriyle bana her zaman destek olan ve her an yanımda hissettiğim kendilerine ve kardeşime çok teşekkür ederim.

ÖZET

CdS ve CdTe ince filmlerin ve CdS/CdTe ince film heteroeklemlerin yapısal, elektrik, optik ve fotovoltaiik özellikleri incelendi.

CdS filmler vakumda termal buharlaştırma ve kimyasal püskürtme yöntemleri ile hazırlandı ve CdTe filmler yakın mesafeli süblimasyon (close spaced sublimation-CSS) yöntemiyle elde edildi. CdS ve CdTe filmlerin kristalilik yapısı X-ışınları kırınımı ölçümleriyle araştırıldı ve yasak bant aralıkları optik absorbsiyon spektrumlarından hesaplandı. Termal buharlaştırmayla elde edilen CdS filmlerin kübik ($a=5,821\text{\AA}$), kimyasal püskürtme ile elde edilen CdS filmlerin ise hekzagonal yapıda kristalleştiği ($a=4,106\text{\AA}$, $c=6,672\text{\AA}$) belirlendi. Kübik CdS filmlerin yasak bant aralıkları $E_g=2,40\text{ eV}$, hekzagonal CdS filmlerin $E_g=2,47\text{ eV}$ olarak hesaplandı. CdTe filmler kübik yapıda kristalleşti ($a=6,465\text{\AA}$) ve yasak bant aralıkları $1,50\text{ eV}$ olarak hesaplandı. CdS(kübik)/CdTe ve CdS(hekzagonal)/CdTe heteroeklemlerin uygunsuzluk parametreleri sırasıyla %9,6 ve %4,0 olarak belirlendi.

CdS/CdTe heteroeklemlerin elektriksel ve fotovoltaiik özellikleri incelendi. CdS(hekz)/CdTe heteroeklemin fotovoltaiik parametrelerinin ($V_{oc}=310\text{ mV}$, $J_{sc}=2,15\text{ mA/cm}^2$), CdS(küb)/CdTe heteroeklem parametrelerinden ($V_{oc}=142\text{ mV}$, $J_{sc}=0,13\text{ mA/cm}^2$) yüksek olduğu gösterildi. Bunun sebebi CdS(hekz)/CdTe heteroeklemin uygunsuzluk parametresinin, CdS(küb)/CdTe heteroeklemine göre daha düşük olmasıdır. CdS(küb)/CdTe heteroekleminde CdCl_2 uygulamasından sonra heteroeklemin açık devre gerilimi 120 mV 'dan, 327 mV 'a ve kısa devre akım yoğunluğu $104\text{ }\mu\text{A/cm}^2$ 'den, $225\text{ }\mu\text{A/cm}^2$ 'ye arttığı gösterildi. CdTe yüzeyinin kimyasal aşındırılması sonucunda CdS(hekz)/CdTe heteroekleminde açık devre geriliminin 400 mV 'dan, 505 mV 'a ve kısa devre akım yoğunluğunun $1,67\text{ mA/cm}^2$ 'den, $2,5\text{ mA/cm}^2$ 'e arttığı bulundu. Ayrıca CdS(küb)/CdTe(bulk) heteroekleminde $3,6\text{ mA/cm}^2$ kısa devre akım yoğunluğu ile 720 mV 'luk yüksek açık devre gerilimi elde edildi.

CdTe filme bakır difüzyonu sonucu CdS/CdTe pillerin açık devre geriliminin 456 mV 'dan, 550 mV 'a, kısa devre akım yoğunluğunun 7 mA/cm^2 'den, 32 mA/cm^2 'ye, fill faktörünün $0,28$ 'den, $0,38$ 'e ve veriminin $\%0,9$ 'dan, $\%6,8$ 'e arttığı belirlendi. Parametrelerin iyileşmesinde önemli etken, Cu katkısıyla CdTe'nin direncinin düşmesi ve akımın artmasıdır.

CdS/CdTe(Cu) ve CdS/CdTe pillerin fotovoltaiik parametrelerinin değişimi (degradasyonu) ters yön ve doğru yönde uygulanan gerilimler ve kısa devre şartlarında incelendi. CdS/CdTe(Cu) pillerin performanslarının uygulanan etkiler sonucunda azaldığı (yaklaşık $\%15-40$) gösterildi. Bu sonuçlar, elektrodifüzyon neticesinde bakır iyonlarının eklem bölgesindeki ve CdTe filmdeki konsantrasyon dağılımının değişimi ile yorumlandı. Buna karşın bakır kullanılmayan CdS/CdTe pillerin performansı artmıştır. CdS/CdTe(Cu) pillerin degradasyon deneylerinden bakırın CdTe'de difüzyon katsayısı $D=3,3 \times 10^{-11}\text{ cm}^2/\text{s}$ olarak ($T=300\text{K}$) hesaplandı.

Anahtar Kelimeler: CdS/CdTe heteroeklem, difüzyon, degradasyon

ABSTRACT

Structural, electrical, optical and photovoltaic properties of CdS and CdTe thin films and CdS/CdTe heterojunctions were examined.

CdS films were grown by vacuum thermal evaporation and spray-pyrolysis methods and CdTe films obtained by close-spaced sublimation (CSS) method. Crystalline structure of CdS and CdTe films investigated by X-ray diffraction measurements and their band gap calculated from optical absorption spectra. It is determined that the CdS films, which obtained by thermal evaporation, were cubic ($a=5,821\text{\AA}$) and the films obtained by spray-pyrolysis were in hexagonal structure ($a=4,106\text{\AA}$, $c=6,672\text{\AA}$). Band gap of the films calculated as $E_g=2,40\text{ eV}$ for cubic CdS and $E_g=2,47\text{ eV}$ for hexagonal CdS. CdTe films were in cubic structure and their band gap calculated as $1,50\text{ eV}$. Lattice mismatch of CdS(cub)/CdTe and CdS(hehx)/CdTe heterojunctions determined as %9,6 and %4,0 respectively.

Electrical and photovoltaic properties of CdS/CdTe heterojunctions were investigated. It is shown that the parameters of CdS(hex)/CdTe heterojunction ($V_{oc}=310\text{ mV}$, $J_{sc}=2,15\text{ mA/cm}^2$) is higher than those of CdS/CdTe heterojunction ($V_{oc}=142\text{ mV}$, $J_{sc}=0,13\text{ mA/cm}^2$). The less lattice mismatch parameter value for CdS(hex)/CdTe comparing to CdS(cub)/CdTe is the reason of this result. It is shown that the open circuit voltage is increased to 327 mV from 120 mV and the short circuit current is increased to $225\text{ }\mu\text{A/cm}^2$ from $104\text{ }\mu\text{A/cm}^2$ after CdCl_2 treatment at CdS(cub)/CdTe heterojunction. It is found that chemical etching of CdTe surface at CdS(hex)/CdTe heterojunction resulted in an increase for open circuit voltage from 400 mV to 505 mV and an increase from $1,67\text{ mA/cm}^2$ to $2,5\text{ mA/cm}^2$ for short-circuit current density. Besides, a short-circuit current density of $3,6\text{ mA/cm}^2$ and a high open circuit voltage of 720 mV obtained at CdS(hex)/CdTe(bulk) heterojunction.

It is determined that copper diffusion into CdTe film resulted in increases from 456 mV to 550 mV for open circuit voltage, from 7 mA/cm^2 to 32 mA/cm^2 for short-circuit current density, from $0,28$ to $0,38$ for fill factor and from %0,9 to %6,8 for efficiency of CdS/CdTe cells. The important factor for the increase of cell parameters is the increase of current with the decrease of the CdTe resistance after Cu doping.

Changes in the photovoltaic parameters (degradation) of CdS/CdTe(Cu) and CdS/CdTe cells were examined under reverse and forward bias and under short-circuit circumstances. Decrease of the CdS/CdTe(Cu) cell performances (nearly %15-40) under these effects were shown. These results attributed to concentration redistribution of copper ions by electrodiffusion at junction region and in CdTe film. On the contrary, performance of undoped CdS/CdTe cells were increased. From the degradation experiments of CdS/CdTe(Cu) cells, diffusion coefficient of copper in CdTe calculated as $D=3,3 \times 10^{-11}\text{ cm}^2/\text{s}$ ($T=300\text{K}$).

Keywords: CdS/CdTe heterojunction, diffusion, degradation

1. GENEL BİLGİLER

1.1 Giriş

Dünyamızın artan nüfusu ve gelişen teknolojiyle birlikte insanlığın enerjiye olan ihtiyacı her geçen gün daha da artarken arayışlar sadece yeni enerji kaynakları yaratmak üzerine değil, daha kaliteli bir yaşam için temiz, ucuz, kolay elde edilebilir ve uzun ömürlü enerji elde etmek üzerine yoğunlaşmıştır. Tüm bu ihtiyaçları karşılayabilecek ve yaşamın kaynağı olarak gösterebileceğimiz Güneş, hazır bir enerji santrali olarak insanlığın hizmetindedir. Önemli olan Güneş'in ürettiği enerjiyi günlük hayatımızdaki ihtiyaçlarımızı karşılayacak şekilde kullanabilmektir. Bu aşamada devreye güneş pilleri girmektedir. Güneş pilleri, güneş enerjisinin doğrudan elektrik enerjisine dönüştürülmesi için kullanılan fotovoltaik dönüşüm aygıtlarıdır.

Güneş pilleri, metal-yarıiletken, p-n eklem veya heteroeklem yapılardan oluşabilir. Güneş pili olarak kullanılacak yapılarda aranan temel özellikler, malzemenin üzerine düşen dalga boyundaki ışığı soğurabilmesi ve yapının, bu ışığın yarattığı yük taşıyıcılarını birbirinden ayıracak elektriksel simetrisizliğe sahip olmasıdır. Fotovoltaik olayın verimlilik açısından en iyi gözlemlendiği yer yarıiletkenlerdir.

Güneş piline temel oluşturan çalışmalar 1839 yılında Fransız Fizikçi Edmund Becquerel tarafından fotovoltaik olayın keşfiyle başlar. Becquerel, bir elektrolit içine batırılmış iki elektrottan birinin üzerine ışık düştüğünde iki elektrot arasında potansiyel farkı oluştuğunu gözledi. 1873 yılında ise Willoughby Smith selenyumda fotoiletkenliği keşfetti. 1914 yılına kadar selenyum güneş pilinde % 1 verime ulaşıldı.

Fotovoltaik olayın modern çağı 1954 yılında başlar. Bu yılda Chapin tek kristal silisyum güneş pilinde % 6 verime ulaşmıştır. 1958 yılına gelindiğinde artık silisyum güneş pilinde % 14 verime ulaşılmıştı.

1954 yılında Reynolds Cu_xS/CdS heteroeklem güneş pilinde % 6 verime ulaştı ve bu olay tamamen ince filmlerden oluşmuş bir fotovoltaik sistemde gözlemlendiği için büyük ilgi çekti. İlerleyen yıllarda bu pilde % 10'luk verimlere ulaşılmasına rağmen Cu_xS 'den CdS 'e bakır difüzyonu sistemin kararlılığı için önemli bir problemli.

Gelişen teknolojiyle birlikte GaAs esaslı pillerde çalışmalar yoğunlaşmış ve Jenny'nin 1956'da ulaştığı % 4'lük verim, günümüzde % 25'in üzerine çıkarılmıştır.

Son 20 yıllık süreç içinde başka ince film güneş pilleri $\text{Cu}_x\text{S}/\text{CdS}$ 'in yerini almış ve bu yeni pillerde % 20'ye yaklaşan verimlere ulaşılmıştır. En çok ilgi çeken ince film güneş pilleri $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2/\text{CdS}$ ve CdTe/CdS 'dir.

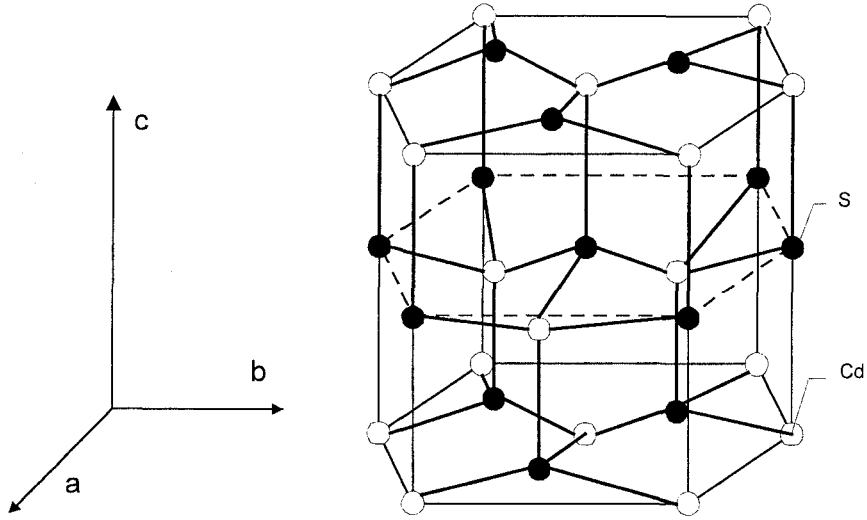
CdTe 'nin güneş pillerinde özel olarak önem kazanmasının nedeni, bu malzemenin güneş ışınımına uygun yasak enerji aralığına ve bu dalgaboylarında yüksek absorpsiyon katsayısına sahip olmasıdır. CdS ise CdTe ile uygun örgü parametresinin yanısıra yüksek optik geçirgenliği nedeniyle CdS/CdTe güneş pillerinde heteroeklemin n-tipi bölgesini oluşturan pencere malzemesidir.

İnce film güneş pillerinin hacimsel pillere oranla bir avantajı, daha kolay ve çok çeşitli yöntemlerle elde edilebilmesi, daha az malzeme kullanımı gerektirmesi ve maliyetinin düşük olmasıdır.

Bu çalışmada termal buharlaştırma ve kimyasal püskürtme yöntemleri ile elde edilen CdS ince filmlerin, CSS yöntemi ile elde edilen CdTe ince filmlerin ve CdS/CdTe heteroeklemlerin yapısal, elektrik, optik ve fotovoltaik özellikleri incelendi. Kimyasal aşındırmanın CdTe alt kontağın elektriksel özelliklerine, CdCl_2 uygulamasının, termik tavlamanın ve Cu termal difüzyonunun CdS/CdTe heteroeklemlerin fotovoltaik parametrelerine ve fotoduyarlılığine etkisi incelendi. Elektriksel stresin CdS/CdTe pillerin performanslarına etkisi araştırıldı.

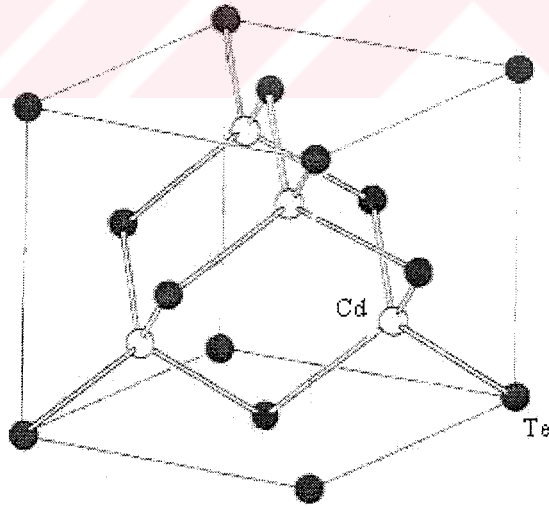
1.2 CdS ve CdTe 'nin Fiziksel Özellikleri

II-VI grubu yarıiletkenlerinden olan CdS bileşiği doğal olarak n-tipi elde edilen bir malzemedir. CdS hem kübik hem de hekzagonal wurtzite yapıda kristalleşebilmektedir ancak daha kararlı olduğu yapı hekzagonal wurtzite'dir. Şekil 1.1 CdS kristalinin hekzagonal yapısını göstermektedir.



Şekil 1.1 CdS bileşiğinin hekzagonal wurtzite kristal yapısı (Sibiński, 2000)

CdTe de CdS gibi II-VI grubu yarıiletkenlerindendir. CdTe p-tipi ve n-tipi olarak elde edilebilir. Çinko blendi yapısı (Şekil 1.2), atmosferik basınç altındaki CdTe için kararlı durumdur (Zanio, 1978).



Şekil 1.2 CdTe bileşiğinin çinko blendi kristal yapısı (Zanio, 1978).

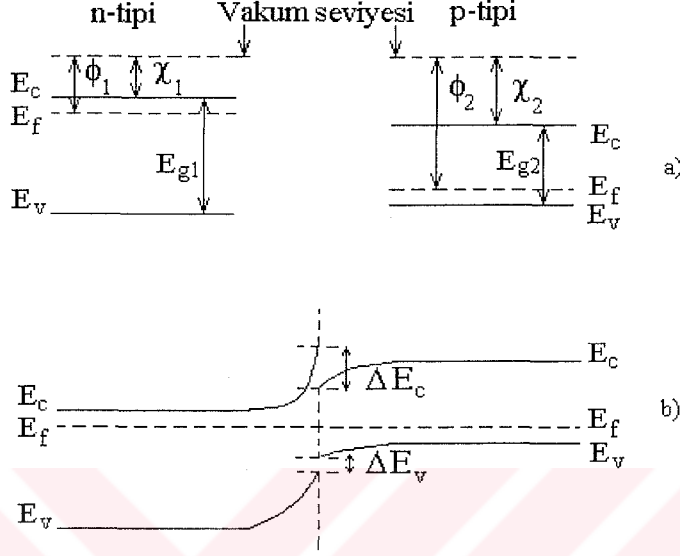
CdS ve CdTe yarıiletkenlerinin bazı fiziksel özellikleri çizelge 1.1’de verilmiştir.

Çizelge 1.1 CdS ve CdTe yarıiletkenlerinin bazı fiziksel özellikleri

Özellik	CdS	CdTe
Çinko Blendi Örgü Parametresi a_0 (300 K)	0,582 nm	0,648 nm
Wurtzite Örgü Parametresi (300 K)	$a_0 = 0,414$ nm $c_0 = 0,675$ nm	-----
CdS/CdTe Uygunsuzluk Parametresi	(Çinko Blendi)	(Çinko Blendi)
	%11	
	(Wurtzite)	(Çinko Blendi)
	$(a_0 \text{ için})$ %44 $(c_0 \text{ için})$ %4,1	
Çinko Blendi En Yakın Komşu Uzaklığı (300 K)	0,252 nm	0,281 nm
Çinko Blendi Yoğunluğu (300 K)	4,87 g/cm ³	5,86 g/cm ³
Wurtzite Yoğunluğu (300 K)	4,82 g/cm ³	
Kararlı Fazı (300 K)	Wurtzite	Çinko Blendi
Erime Noktası	1750 °C (wurtzite)	1041 °C (çinko blendi)
Termal İletkenlik	15,9 W m ⁻¹ K ⁻¹ (wurtzite)	6.28 W m ⁻¹ K ⁻¹ (çinko blendi)
Lineer Termal Genleşme Katsayısı	7,04 x10 ⁻⁶ K ⁻¹ (wurtzite)	5,86 x10 ⁻⁶ K ⁻¹ (çinko blendi)
Dielektrik Sabiti	8,28 (wurtzite)	9,65 (çinko blendi)
Kırılma İndisi	çinko blendi 2,506 Wurtzite 2,529	2,72
Yasak Enerji Aralığı E_g (300 K)	çinko blendi 2,50 eV, direk wurtzite 2,50 eV, direk	1,475 eV, direk
Elektron Hall Mobilitesi (300 K)	340 cm ² /V.s	1050 cm ² /V.s
Deşik Hall Mobilitesi (300 K)	340 cm ² /V.s	100 cm ² /V.s

1.3 Heteroeklemler

Kimyasal olarak farklı iki yarıiletkenin oluşan kontaklar *heteroeklem* olarak adlandırılır. Şekil 1.3 bir heteroeklemin enerji band diyagramını göstermektedir.



Şekil 1.3 (a) n ve p-tipi yarıiletkenlerin ve (b) n-p heteroeklemin enerji band diyagramları (Green,1982)

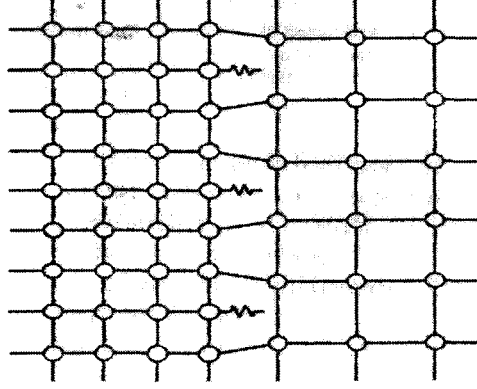
Farklı iki yarıiletken malzeme farklı enerji aralığına (E_g), termodinamik iş fonksiyonuna (ϕ), elektron afinitesine (χ) sahiptir. İş fonksiyonu ve elektron afinitesi sırasıyla Fermi seviyesinden ve iletkenlik seviyesinden elektronu vakum seviyesine çıkarmak için gerekli enerjidir.

n-tipi ve p-tipi yarıiletken temasa getirildiğinde yasak enerji aralıklarının farklı olması ($E_{g1} > E_{g2}$) nedeniyle, sınırda iletim bandı dibinin (E_c) ve valans bandı tavanının (E_v) dağılımında bir süreksizlik oluşur. İletim bandının dibindeki kesinti (ΔE_c) ve valans bandının tavanındaki kesinti (ΔE_v) şu şekilde verilir.

$$\Delta E_c = \chi_2 - \chi_1 \quad (1.1)$$

$$\Delta E_v = E_{g1} - E_{g2} - \Delta E_c \quad (1.2)$$

Eğer $\phi_p > \phi_n$ ise elektronlar n-tipinden p-tipine doğru geçerler, p-tipinde elektron sayısı ve potansiyel enerji artar, işareti ters olduğundan enerji seviyeleri aşağıya doğru kayar. n-tipinde ise elektron sayısı azaldığından potansiyel enerji azalır, enerji seviyeleri yukarı doğru kayar. Sistem dengeye ulaştığı zaman eklem her iki tarafındaki Fermi enerji düzeyi aynı seviyededir ve vakum düzeyi her yerde band kenarlarına paralel ve sürekli dir.



Şekil 1.4 Farklı örgü sabitlerine sahip örgüler arasındaki uyumsuzluk (Green,1982)

Heteroeklemlerde kullanılan iki yarıiletkenin örgü sabitlerinin ve termal genleşme katsayılarının kusursuz olarak eşleşmesi pratikte mümkün değildir. Kristal yapısı aynı bile olsa örgü sabitlerindeki farktan dolayı örgüde kusurlar oluşur. Bu kusurlar ara yüzey dislokasyonları şeklindedir ve yoğunlukları örgüler arasındaki uygunluk derecesine bağlıdır (Şekil 1.4). Kristal örgüdeki kusurlar yasak bandta izinli enerji düzeylerinin artışına neden olur. Bu seviyeler eklem bölgesindedir ve rekombinasyon merkezi gibi davranırlar. Bu bölgenin dar olmasından dolayı akım kuantum mekaniksel tünelleme olayına göre kavşanın bir tarafından diğer tarafına akar. Bu durum güneş pilinin verimini azaltır. Heteroeklemin özelliklerini idealleştirebilmek için mümkün olduğu kadar örgü yapıları benzer yarıiletkenler kullanılmalıdır.

Bir heteroeklemin elde edilmesinde, iki yarıiletkenin erime noktaları arasındaki fark kullanılarak, eritip tekrar büyütür ek yapılan arayüzey-alaşım (interface-alloy) tekniği, tek kristal yarıiletken altlığı üzerine tek kristal yarıiletken filmin kristalografik doğrultularının üst üste gelmesi ile yapılan epitaksiyel büyütme tekniği, bir malzemenin diğeri üzerine vakumda çökeltme tekniği vb. yöntemler kullanılır.

Bunlardan epitaksiyel büyütme yöntemi son yıllarda çok sık kullanılmaktadır. Bu yöntemle büyütölmüş filmlere *epitaksiyel filmler* ve bu şekilde elde edilen heteroeklemlere *epitaksiyel*

heteroeklemler denir. Epitaksiyel yöntemle tek kristal heteroeklemlerin büyütülmesinin şartları şunlardır:

- a) Büyütülen kristalin ve altlığın kristalik örgüleri aynı yapıda olmalıdır (kübik- kübik vb.).
- b) Büyütülen filmin ve altlığın örgü parametrelerinin değerleri (a_1, a_2) çok yakın olmalıdır. Örgü parametrelerinin farkları uyumsuzluk parametresi (ε) ile karakterize edilmektedir

$$\varepsilon = \frac{a_1 - a_2}{\bar{a}} 100 = 2 \frac{(a_1 - a_2)}{(a_1 + a_2)} 100 \quad (1.3)$$

Epitaksiyel yöntemle tek kristalik filmi tek kristal altlığın üstünde büyütmek için $\varepsilon \leq 3\%$ olmalıdır, aksi taktirde film- altlık sınırında deformasyon ve dislokasyonlar oluşur ve bu nedenle polikristal yapıya sahip filmler büyütülmektedir.

- c) Filmin ve altlığın genleşme katsayılarının değerleri çok yakın olmalıdır, $\alpha_1 \approx \alpha_2$ (Cafer, T., 2000)

1.4 Difüzyon Kuralları ve Difüzyon Mekanizmaları

Katılarda atomlar ısının etkisiyle denge konumları etrafında küçük genlikli titreşimler yaparlar. Sıcaklık arttıkça titreşimlerin genliği artar ve bazı atomlar komşu atomlarla bağlarını koparıp yeni bir denge konumuna geçebilirler. Bu süreç birçok atom için çok sayıda tekrarlanabilir. Bu şekilde atomların ısı etkisiyle bir denge konumundan diğerine atlamalarına *difüzyon* denir. Dolayısı ile atomların malzeme içinde taşınması difüzyon olayı olarak tanımlanır. Eğer taşınan atomlar, saf malzemenin kendi atomları ise olay *özdifüzyon*, katkı atomları yarıiletkenlerde hareket ederse *difüzyon* olarak adlandırılır.

a) Difüzyon kuralları

Difüzyonun kuralları 1855’de Fick tarafından verilmiştir. 1. ve 2. Fick kuralı denilen iki temel kural vardır (Caferov, 1998).

1.Fick kuralı :

Homojen katılarda atomların serbest difüzyon akısı, konsantrasyon gradyenti ile orantılıdır.

$$J = -D \frac{dN}{dx} \quad (1.4)$$

Bu eşitlikte J atom akısı, N atomların konsantrasyonu, D difüzyon katsayısıdır. (-) işareti atomların akış yönünün, konsantrasyon gradyentinin küçüldüğü yönde gerçekleştiğini göstermektedir. Difüzyon katsayısı D ,

$$D = \alpha a^2 \nu \quad (1.5)$$

şeklinde ifade edilir. a örgü parametresi, ν atomların kristaldeki titreşim frekansı ve α bir sabittir. α 'nın değeri basit örgüde 1/3, hacim merkezli kübik örgüde 1/8 ve yüzey merkezli kübik örgüde 1/12' dir. Difüzyon katsayısı atomların kristaldeki hareket hızını ifade eder ve birimi cm^2/s dir. Atomların yarıiletkenlerdeki difüzyon katsayısı yüksek sıcaklıklarda (500°C - 1000°C) yaklaşık 10^{-6} - 10^{-14} cm^2/s aralığında değişmektedir.

2. Fick kuralı :

Eşitlik (1.6)'daki süreklilik denklemi 1. Fick Kuralına (Eşitlik 1.4) uygulanırsa, 2. Fick kuralını ifade eden (1.7) eşitliği elde edilir.

$$\frac{\partial N}{\partial t} = - \frac{\partial J}{\partial x} \quad (1.6)$$

$$\frac{\partial N}{\partial t} = D \frac{\partial^2 N}{\partial x^2} \quad (1.7)$$

Bu kurala göre konsantrasyonun zamanla değişim hızı, konsantrasyonun ikinci türevine bağlıdır. 2. Fick kuralının çözümleri başlangıç ve sınır şartlarına bağlıdır. Yarı sonsuz örneğe sabit konsantrasyonlu kaynaktan difüzyon

$$N(0, t) = N_o \quad (1.8)$$

$$N(x, t) = 0 \quad (1.9)$$

bağıntıları ile verilir. 2. Fick denkleminin çözümü

$$N(x, t) = \left(1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (1.10)$$

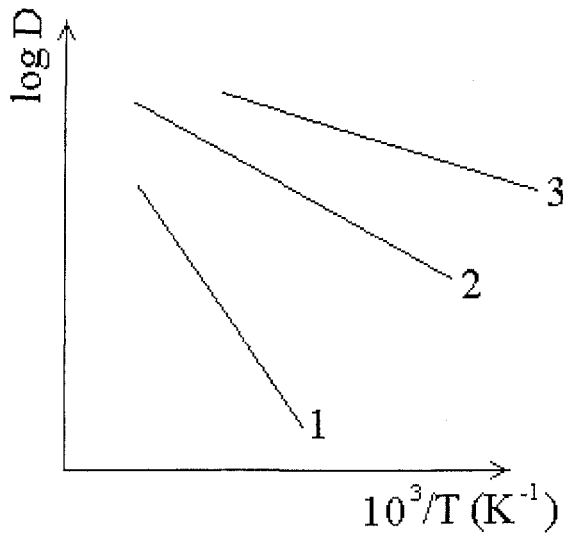
şeklindedir (Caferov, 1998). Burada N_0 örnek yüzeyindeki ($x=0$) sabit konsantrasyon, $\operatorname{erf}(z)$ Gauss hata fonksiyonudur

$$\operatorname{erf} z = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-z^2} dz \quad (1.11)$$

Katılarda difüzyon katsayısı, Arrhenius kuralına uygun olarak sıcaklıkla eksponansiyel değişim gösterir. Eşitlik (1.12) Arrhenius bağıntısıdır

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{G}{kT}\right) \quad (1.12)$$

Eşitlikteki G difüzyonun aktivasyon enerjisi, D_0 üstel fonksiyon çarpanıdır. Şekil 1.5 atomların difüzyon katsayısının sıcaklığa bağlılığını göstermektedir.



Şekil 1.5 (1) Boşluk, (2) arayer ve (3) tane sınırları mekanizmaları ile hareket eden atomların difüzyon katsayılarının sıcaklığa bağlılığı (Caferov, 1998)

b) Difüzyon mekanizmaları

Genellikle düzenli kristallerde atomların taşınması beş farklı yolla veya mekanizmayla olur.

1) Çift yerdeğiştirmesi:

İki komşu atom aynı anda yer değiştirir. Bu mekanizmanın (çift yerdeğiştirmesi) oluşma olasılığı oldukça küçüktür ve genellikle metallerde görülür (Şekil 1.6a).

2) Halka yerdeğiştirmesi:

Dört komşu atom aynı anda dairesel olarak yer değiştirir (halka yerdeğiştirmesi). Her atom bir örgü parametresi uzaklığa atlamaktadır. Bu mekanizmanın da olasılığı küçüktür (Şekil 1.6b).

3) Vakansiyon veya boşluklarla difüzyon:

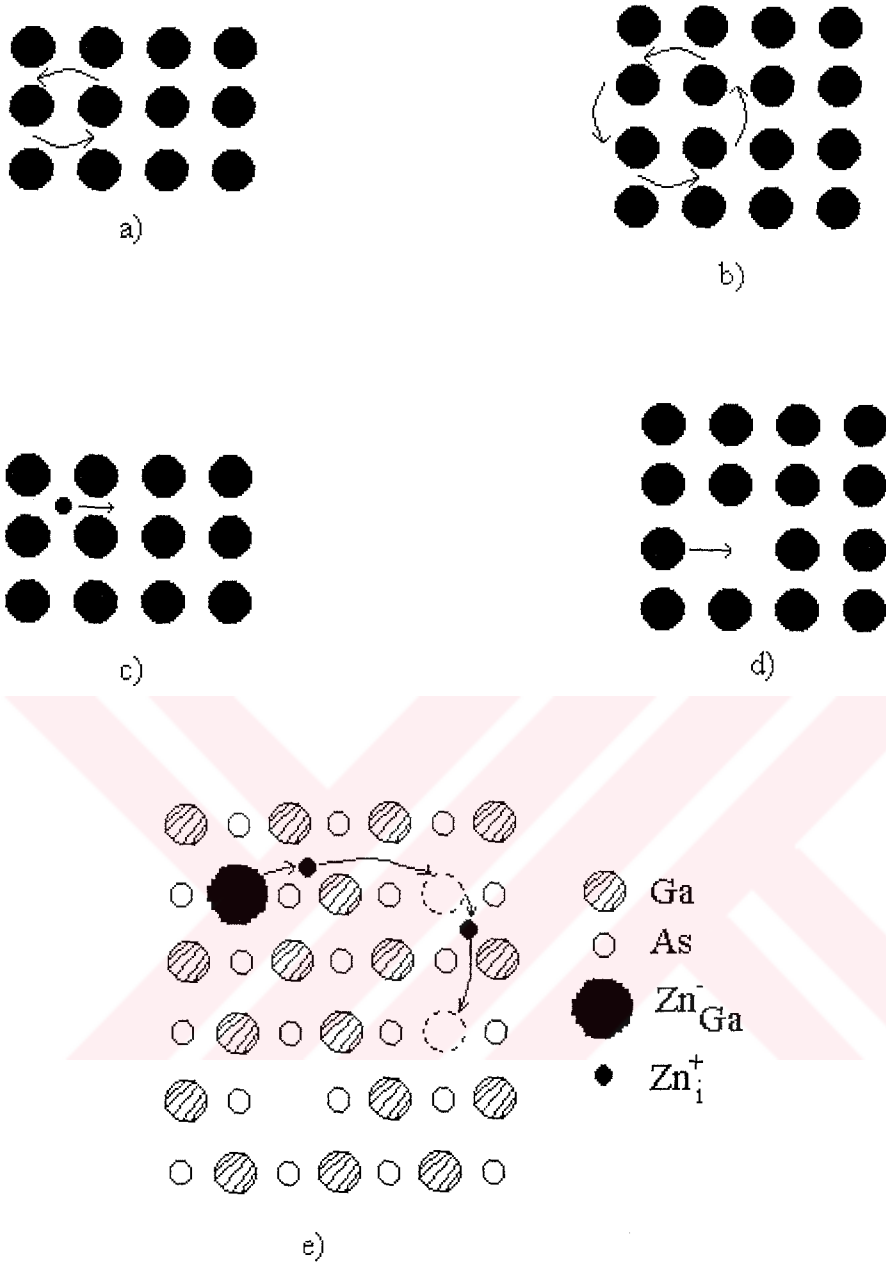
Vakansiyonda atom düğümünden komşu boşluğa geçer (vakansiyon mekanizması). Bu mekanizma en çok kristallerde, metallerde olur (Şekil 1.6d).

4) Arayerle difüzyon:

Kristalde atomun bir arayer pozisyonundan diğerine atlaması ara yer mekanizmasının temelidir (arayerle difüzyon). Bu mekanizma iyon yarıçapı küçük atomlar için mümkündür (Şekil 1.6c).

5) Karmaşık veya dissosiyatif mekanizma:

Bu mekanizma 3 ve 4 numaralı mekanizmaların bileşimidir (Şekil 1. 6e).



Şekil 1.6 Atomların difüzyon mekanizmaları : (a) çift yerdeğiştirme, (b) halka yerdeğiştirme, (c) arayer, (d) vakansiyon ve (e) çinkonun GaAs'de dissosiyotif mekanizması (Caferov, 1998)

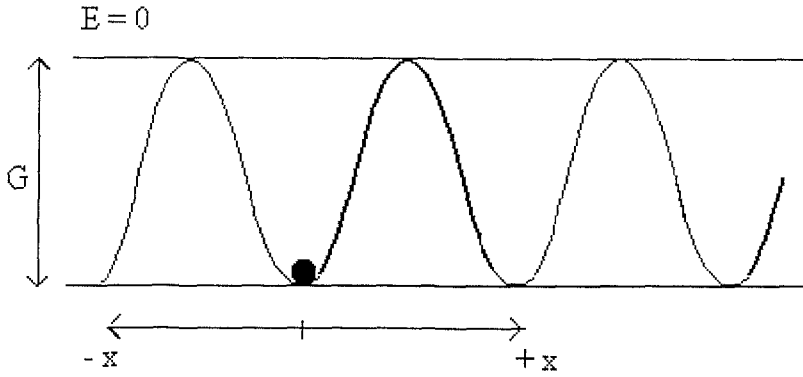
1.5 Elektrodifüzyon Kuralları

Katılarda iyonların dış elektrik alanda taşınması olayı *elektrodifüzyon* olarak tanımlanır.

Serbest difüzyon için kristalde potansiyel engel içindeki atomun (Şekil 1.7) denge durumundan sağa veya sola geçme olasılığı aynıdır ve (Caferov, T., 1998)

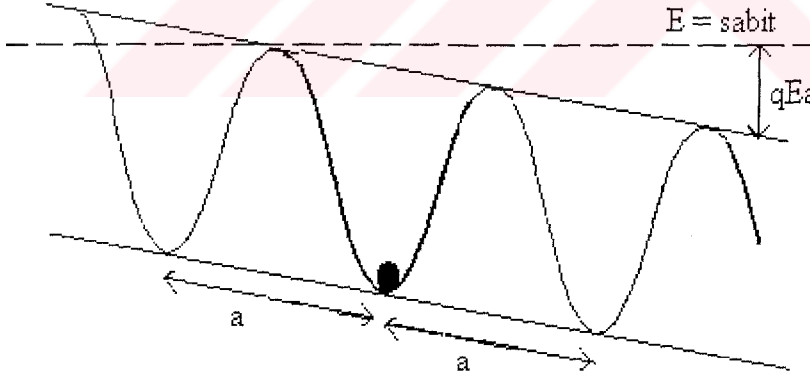
$$P = \frac{P_0}{2} = \frac{1}{2} \exp\left(-\frac{G}{kT}\right) \quad (1.13)$$

şeklinde yazılabilir. Burada P_0 parçacıkların sağa veya sola atlamalarının tam olasılığı, G potansiyel engelin yüksekliğidir.



Şekil 1.7 Kristaldeki atom için potansiyel engelin gösterimi. G , potansiyel engelin yüksekliği (Caferov, 1998)

Dış elektrik alan uygulandığında potansiyel engeller eğilirler (Şekil 1.8).



Şekil 1.8 Dış elektrik alan uygulanan kristaldeki atom için potansiyel engelin gösterimi. q , elektron yükü E , dış elektrik alan a , örgü parametresi (Caferov, 1998)

Bu durumda iyonların $+x$ ve $-x$ yönlerine geçme olasılıkları farklıdır

$$P^+ = \frac{1}{2} \exp\left(-\frac{G - qEa}{kT}\right) \quad (1.14)$$

$$P^- = \frac{1}{2} \exp\left(-\frac{G + qEa}{kT}\right) \quad (1.15)$$

Pozitif yüklü iyonların $+x$ yönünde akma ihtimali $-x$ yönündekinden daha büyüktür. Bu nedenle elektrik alan yönünde, iyonların difüzyon akısına (J_D) ilave olarak, elektrik alanla uyarılmış elektrik akısı (J_E) meydana gelir.

$$J_E = N\mathcal{G} \quad (1.16)$$

İyonların sürüklenme hızı $\mathcal{G}$, şu şekilde verilir.

$$\mathcal{G} = \frac{\nu a^2}{2} \frac{qE}{kT} \exp\left(-\frac{G}{kT}\right) \quad (1.17)$$

Burada ν , iyonların veya atomların kristal örgüdeki titreşim frekansıdır. Böylece kristale elektrik alan uygulandığında iyonların toplam akısı

$$J = J_D + J_E \quad (1.18)$$

veya

$$J = -D \frac{\partial N}{\partial x} + N\mathcal{G} \quad (1.19)$$

eşitlikleriyle verilir. İyonların sürüklenme hızı $\mathcal{G}$ ve hareketliliği (mobilitesi) μ arasındaki bağıntı şu şekildedir.

$$\mathcal{G} = \mu E \quad (1.20)$$

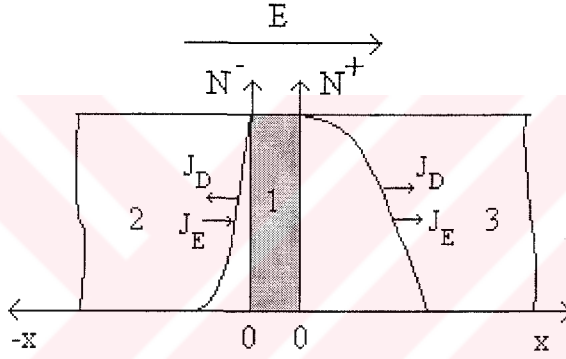
Bu bağıntının (1.20) denkleminde yerine konulmasıyla iyonların toplam akısı

$$J = -D \frac{\partial N}{\partial x} + N\mu E \quad (1.21)$$

şekline dönüşür. (1.21) eşitliğini süreklilik denkleminde (Eşitlik 1.6) uygularsak *elektrodifüzyon denklemi* şu şekli alır

$$\frac{\partial N}{\partial t} = D \frac{\partial^2 N}{\partial x^2} - \mu E \frac{dN}{dx} \quad (1.22)$$

Şekil 1.9, sabit konsantrasyonlu katkı tabakasından iki katı örnekte (2,3) elektrik alanının (E) etkisiyle oluşan konsantrasyon dağılımlarını göstermektedir. Katkı tabakasının (1) sol kenarındaki örnekte (2) elektrodifüzyon (J_E) ve difüzyon (J_D) akılarının yönleri zıttır, oysa sağdaki örnekte (3) J_E ve J_D akılarının yönleri aynıdır.



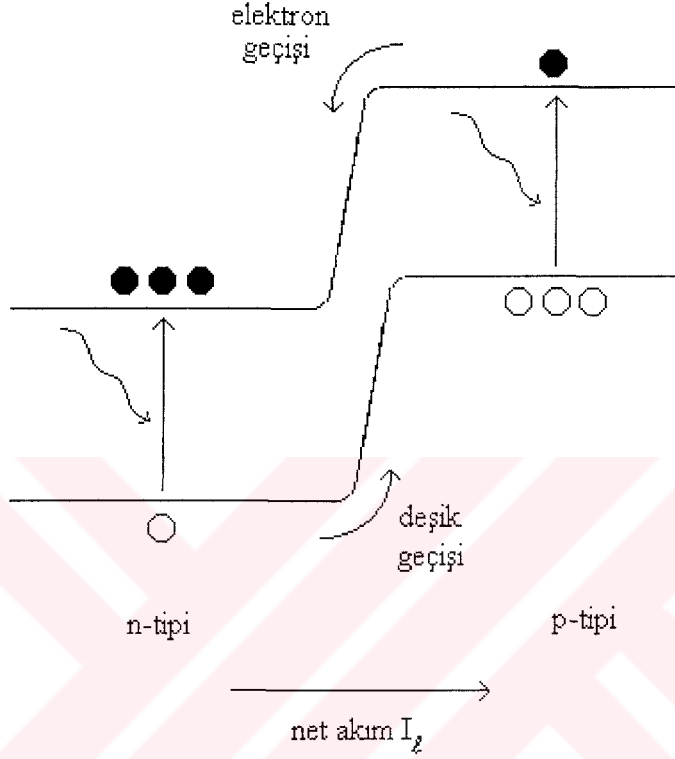
Şekil 1.9 Sabit konsantrasyonlu kaynaktan elektrodifüzyonda oluşan iyonların konsantrasyon dağılımları. 1 kaynak, 2 ve 3 örnekler, J_D ve J_E iyonların difüzyon ve elektrodifüzyon akıları (Caferov, 1998)

Bu nedenle sağ örnekteki (3) iyonların konsantrasyon dağılımının uzunluğu sol örnektekinden (2) daha büyüktür. Elektrodifüzyon deneylerinden iyonların sürüklenme hızını $\mathcal{G}$ veya iyonların hareketliliğini μ ($\mathcal{G} = \mu E$) bulabiliriz.

1.6 Güneş Pilleri

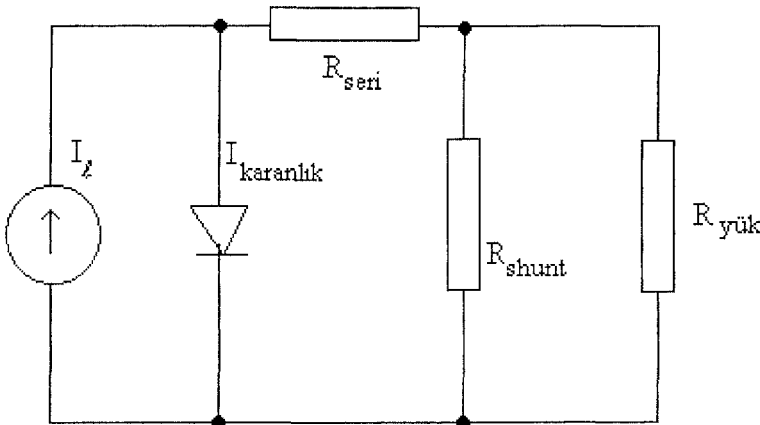
Güneş pillerinin çalışma prensibinin temeli, ışığın yarattığı elektron-deşik çiftlerinin bir elektrik alan ile birbirinden ayrılarak elektrik akımı oluşturmaya esasına dayanan fotovoltajik olaydır. Güneş pilleri p-n eklem, heteroeklem ve Schottky bariyeri yapılarında hazırlanabilirler. Bu eklemlerde oluşan elektrik alan sayesinde ışığın etkisiyle oluşan elektron-deşik çiftleri birbirinden ayrılır. Şekil 1.10 aydınlatılmış p-n eklem bant diyagramını göstermektedir. Işık, n-tipi ve p-tipi bölgelerde elektron-deşik çifti yaratır. Yaratılan azınlık

taşıyıcıları (p-tipinde elektronlar ve n-tipinde boşluklar) ekleme doğru difüz ederler ve buradaki elektrik alan ile akarak aygıtta elektrik akımı oluştururlar. Böylece p-n eklem zıt yüklü yük taşıyıcılarını birbirinden ayırır ve bantlar arasında oluşan jenerasyon akımı I_g 'yi p-n eklem boyunca bir elektrik akımına dönüştürür.



Şekil 1.10 Aydınlatılmış p-n eklem bant diyagramı (Markvart, 2000).

Güneş pilinin akım-gerilim karakteristiği, çizilen bir eşdeğer devre modeli yardımıyla elde edilebilir (Şekil 1.11).

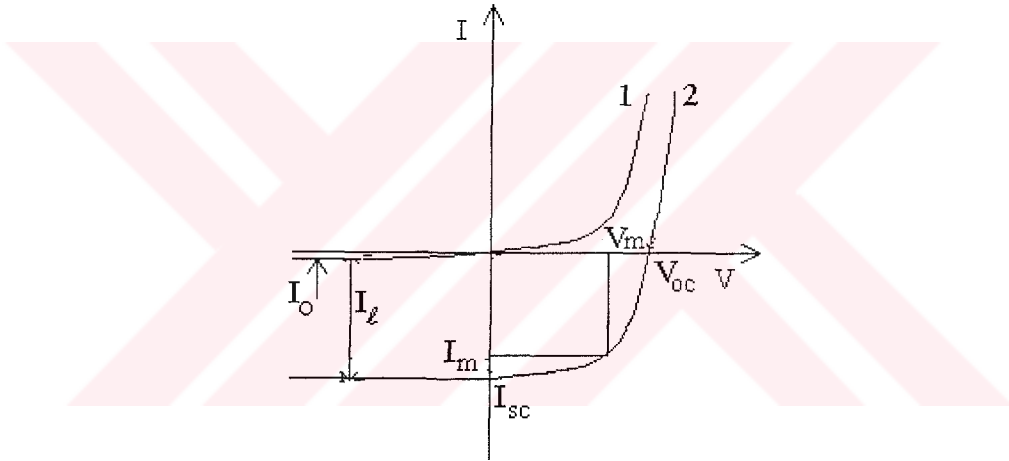


Şekil 1.11 Yük direncine bağlı bir güneş pilinin eşdeğer devresi (Shur, 1996).

I_ℓ akımının ışık tarafından oluşturulması, p-n eklemi temsil eden bir diyoda paralel bağlanan bir akım kaynağı ile temsil edilir. Bu durumda elde edilen I akımı ışıkla üretilen I_ℓ akımı ile diyod akımı I_D arasındaki farka eşittir. Eşitlik (1.23) bu akımı verir.

$$I = I_\ell - I_o \left[\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right] \quad (1.23)$$

Açık devre durumunda $I=0$ iken, ışık tarafından üretilen tüm akım diyoddan geçer. Kısa devre durumunda ($V=0$) ise tüm akım dış yükten geçer. Güneş pilinin akım-gerilim karakteristiği ve diyot karakteristiği ile ilişkisi şekil 1.12’de verilmiştir.



Şekil 1.12 p-n eklem diyodun (1) karanlıkta ve (2) aydınlıkta akım-gerilim karakteristiği (Green,1982).

Gerçekte pilde kullanılan yarıiletkenin yüksek dirençli olması veya kontağın iyi olmaması durumlarında, pilin seri direnci yüksek olabilir. Bu durum esas olarak pilin fill faktörünü azaltarak pilin çalışmasını etkiler. Bu durumda pratikte kullanılan bir aygıtın akım bağıntısı eşitlik (1.23)’e R_s seri direncin de katılmasıyla şu şekilde verilir,

$$I = I_\ell - I_o \left[\exp\left(\frac{qV + IR_s}{mkT}\right) - 1 \right] \quad (1.24)$$

Bu eşitlikte m ideallik faktörüdür ve genellikle değeri bir kabul edilir.

Akım-gerilim karakteristiğinin bazı önemli noktaları vardır. Bunlardan biri, basitçe ışık tarafından üretilen I_ℓ akımı diyebileceğimiz, kısa devre akımı I_{sc} 'dir. İkincisi ise eşitlik (1.25)'de verilen ve $I=0$ durumunda elde edilen açık-devre gerilimi V_{oc} 'dir.

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{I_\ell}{I_o} + 1 \right) \quad (1.25)$$

I_ℓ ve I_o akımlarının her ikisi de aygıtın yapısına ve işleyişine bağlıdır. Ancak pratikte kullanılan aygıtlarda açık devre gerilimini belirleyen temelde I_o değeridir.

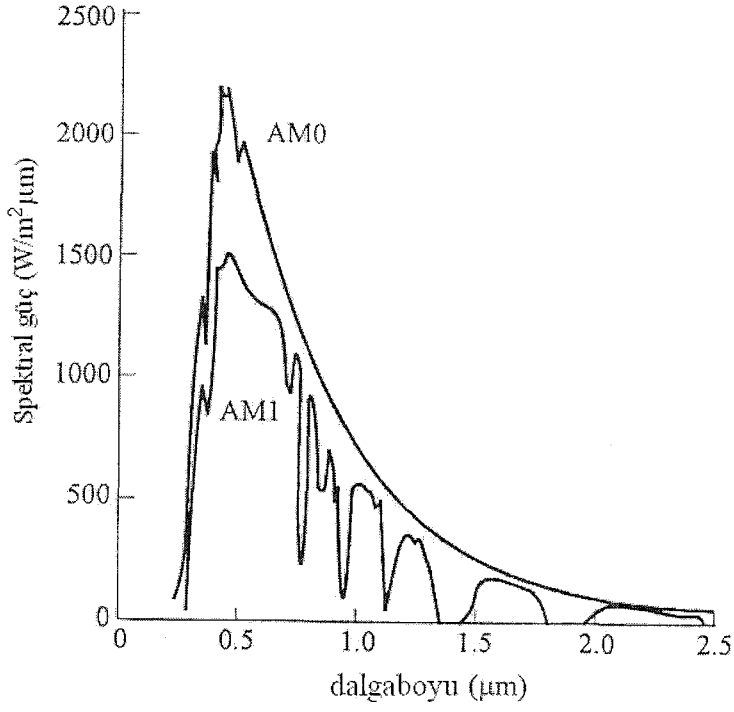
Açık devre veya kısa devre şartlarında güç üretimi olmaz. P_{max} maksimum gücü, karakteristikte IV çarpımının maksimum olduğu noktaya ulaşıldığında elde edilir. Bu nokta şekil 1.12'de I_m ve V_m değerlerinin kesiştiği noktadır. Bu maksimum güç noktası karakteristikte en büyük alanlı dörtgeni temsil eder. Pillerden alınacak maksimum gücü tanımlayan fill faktörü bu nokta kullanılarak eşitlik (1.26)'deki gibi hesaplanır.

$$FF = \frac{V_{max} I_{max}}{V_{oc} I_{sc}} \quad (1.26)$$

Güneş pillerinin en önemli parametresi, enerjinin dönüşüm oranını belirleyen verimdir. Pil verimi şu şekilde hesaplanır,

$$\eta = \frac{P_{çıkış}}{P_{giren}} = FF \frac{V_{oc} I_{sc}}{P_{ışık}} \quad (1.27)$$

Ölçümlerde sıklıkla kullanılan şartlar 100 mW/cm^2 birim alana düşen güç, standart AM1,5 spektrumu ve 25°C sıcaklıktır. Air mass (AM) güneş ışığının aygıta ulaşana kadar geçmesi gereken hava kütlesi miktarı ile ilişkilidir. AM değeri güneşin dik konumuyla, o anki konumu arasındaki açının secant değeridir. Güneşin dik konumu AM1'dir. 48° 'de AM1,5 ve 60° 'de AM2'dir. Şekil 1.13 AM0 ve AM1 değerleri için güneş ışınımının spektrumunu vermektedir.



Şekil 1.13 Güneş ışınımının AM0 ve AM1'deki güç spektrumu (Ng, 1995).

1.7 CdS/CdTe Heteroeklemler

Güneş enerjisinin elektrik enerjisine dönüştürülmesi için fotovoltaik dönüşüm aygıtları (güneş pilleri) kullanılmaktadır. Polikristalik ince film CdS/CdTe heteroeklem güneş pilleri geniş ölçekli fotovoltaik güç üretimi için çok ilgi çekmektedirler (Alamri ve Brinkman, 2000). CdTe, fotovoltaik uygulamalara elverişli değerlerdeki direk yasak bandı, yüksek soğurma katsayısı nedeniyle ince film güneş pillerinin hazırlanması için (CuInGaSe₂ ile birlikte) en uygun malzemedir. CdTe/CdS heteroeklemde n-tipi bölgeyi elde etmek üzere optik geçirgenliği yüksek bir yarıiletken olan CdS kullanılır. CdS ince filmler, geniş yasakbandı, yüksek optik geçirgenliği, uygun elektron afinitesi ve örgü sabiti ile CdTe'de yüzey pasivasyonunu sağlaması nedeniyle CdTe güneş pillerinde pencere malzemesi olarak kullanılmaktadır (Dobson vd. 2000).

İlk CdS/CdTe heteroeklem güneş pili Adirovich ve arkadaşları tarafından 1969 yılında SnO₂ (TCO) kaplı camlar üzerinde yapılmıştır (Zanio, 1978) ve 1972 yılında Bonnet ve Rabenhorst bu pillerde %5-6'lık verim bildirmişlerdir (Zanio, 1978). Günümüzde Amerikan Ulusal Fotovoltaik Merkezinde (NCPV) yapılan çalışmalarda %16,4'lük verime ulaşılmıştır.

CdS/CdTe heteroeklem güneş pilleri çoğunlukla cam/TCO/CdS/CdTe/metal yapısında (superstrate) (Alamri ve Brinkman, 2000) hazırlanırlar. Burada sırasıyla TCO, CdS, CdTe ve metalik omik kontak cam altlık üzerinde büyütülür. Çok fazla kullanılmayan ikinci bir yapı, bunun tersi bir sıralamayla ince metal altlıklar üzerinde önce CdTe, sonra CdS ve en son TCO kaplanmasıyla hazırlanan substrate yapılarıdır (Singh vd., 1999).

CdTe/CdS güneş pilleri hazırlanırken üst kontak olarak SnO_2 (TCO) veya indiyum katkılı SnO_2 (ITO) kullanılır ve CdS bu yarıiletkenlerin üzerine kaplanır. SnO_2 , n-CdS ile omik kontak sağlar. Düşük seri direnci nedeniyle ITO kaplı camlar çokça kullanılmasına rağmen, yüksek iş fonksiyonu nedeniyle n-CdS için uygun omik kontak malzemesi değildir (Alamri ve Brinkman, 2000). Güneş pillerinde ideal kullanım için TCO düşük dirence ($<10 \Omega/\square$) ve yüksek optik geçirgenliğe ($> \%90$) sahip olmalıdır (Alamri ve Brinkman, 2000). İletken ITO tabakanın $1,8 \mu\text{m}$ 'den ince olması bu pillerin fill faktörlerinin düşmesine ve pozitif aydınlık akımın limitlenmesine (roll-over) sebep olmakta ve bu nedenle düşük pil parametreleri ve düşük pil verimi alınmaktadır (Romeo vd., 2000). Roll-over olayının temel sebebi omik kontakların iyi olmamasıdır ve CdTe'ye yapılan alt kontağın iyi omik olmaması da roll-over'a neden olur (Leimkühler vd., 2001). Amin vd. (2001) flor katkılı $\text{F}:\text{SnO}_2$ filmlerin tanecik boyutlarının ITO'ya göre daha büyük olduğunu ve pürüzlülüğün daha fazla olduğunu göstermişlerdir. Caicedo vd. (2002), $\text{F}:\text{SnO}_2$ ve ZnO gibi farklı iletken tabakalar da kullanmış ve her ikisinin de güneş pili uygulamaları için uygun olduğunu göstermişlerdir.

İnce CdS pencere tabakasıyla hazırlanan CdS/CdTe piller sıklıkla sızma akımında artış ve açık devre gerilimi ve fill faktöründe azalma gösterirler. İnce CdS kullanımı, CdS'de oluşan pinhol ve kusurlar nedeniyle pillerin kuantum veriminin düşmesine sebep olur (Uda, vd., 2003). Bu nedenle yüksek verimli CdS/CdTe pillerin yapımında kaliteli CdS filmlerin hazırlanması gerekir. CdS filmler kimyasal püskürtme (spray-pyrolysis), vakumda buharlaştırma, kimyasal çöktürme (Chemical bath deposition-CBD), yakın mesafeli süblimasyon (Close-spaced sublimation-CSS) gibi metotlarla elde edilir (Lee vd., 1999). CdS/CdTe heteroeklemlerin hazırlanmasında sıklıkla kimyasal çöktürme yöntemiyle hazırlanmış CdS filmler kullanılır. Bu yöntemle çok ince, homojen ve geniş yüzeyli filmlerin kaplanması mümkündür (Hariskos vd., 2001). Albin vd. (1997) CBD ve CSS yöntemleri ile elde ettikleri CdS filmlerin özelliklerini ve CdTe üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Elde ettikleri sonuçlara göre daha yüksek altlık sıcaklıklarında elde edilen CSS-CdS filmler CBD-CdS filmlere göre daha büyük tanecik boyutlarına sahiptir. Yaptıkları çeşitli ölçümler sonucu

CSS-CdS filmlerin, CBD-CdS filmlere göre daha kaliteli olduğunu ancak buna rağmen CBD-CdS/CdTe pillerin daha yüksek açık devre gerilimi ve daha yüksek fill faktörüne sahip olduklarını bulmuşlardır. Bunun bir sebebinin, CdS/CdTe arayüzeyindeki Cd/(S+Te) oranların farklılığı olabileceğini söylemişlerdir.

CdTe filmler de CdS filmlere benzer yöntemlerle elde edilebilirler ancak yüksek kaliteli CdTe ince filmlerin elde edilmesinde son yıllarda en çok kullanılan, yakın mesafeli süblimasyon (CSS) metodudur (Okamoto vd., 2001a). CSS yönteminde kaynak malzeme polikristalite veya tek kristal olabilir. Ancak tek kristal büyütülmesi zor ve pahalıdır ve bu nedenle çoğunlukla polikristalite kaynak kullanılır (Han vd., 1998). CSS yöntemi ile CdTe filmler genellikle 10^{-1} Torr mertebesindeki vakum sistemlerinde elde edilir ve yüksek vakum kullanılmaz. Sistemde kalan bir miktar oksijenin, CdTe filmin direncini düşürdüğü bilinmekteydi ve bunun oksijen katkısı ile olduğu düşünülmekteydi (Chung vd., 1995). Chung vd. (1995) yaptıkları çalışmada CdTe filmleri ayrı ayrı He₂ ve O₂ ortamlarında CSS yöntemi ile büyütmüşlerdir ve filmlerin öz dirençlerinin sırasıyla 10^6 Ω cm ve 10^5 Ω cm olduğunu belirlemişlerdir. Yaptıkları analizler sonucu oksijen ortamında büyütülen filmlerin yapısında oksijen elementi olmadığını görmüşlerdir. Bu da düşük direnç oksijen katkısının sebep olmadığını göstermektedir. Bu filmlerde Cd miktarı He₂ ortamında büyütülen filmlere göre daha azdır. Cd, Te'ye göre O₂ ile daha rahat reaksiyona girer. Kaynak malzemesindeki Cd, O₂ ile bir tür kadmiyum oksit oluşturur ve kaynak malzemesi Te zengin olur. Azalan Cd miktarı ile kadmiyum boşluk kusurları ve deşik konsantrasyonu artmakta böylece CdTe filmin p-tipliği iyileşmekte ve direnç azalmaktadır. Böylece O₂ ortamında büyütülen CdTe filmlerin dirençlerinin azalmasında oksijen katkısının değil Cd/Te kompozisyonundaki değişimin etkili olduğu sonucuna varmışlardır.

CdTe/CdS heteroeklemlerde önemli bir adım da CdCl₂ uygulamasıdır. CdCl₂ katkısı CdTe'ye yapılır ve ardından heteroeklemler hava ortamında yaklaşık 400°C'de 30 dakika tavlanylrlar. CdCl₂'nin rolü tam olarak anlaşılamamış olsa da CdTe tanecik boyutlarının büyümesini sağladığı ve V_{Cd-Cl_{Te}} akseptör kompleksi ile p-tipi katkı sağladığı düşünülmektedir (Dobson 2000). Fritsche vd. (2001b) hava ortamındaki CdTe filmlerde yüzey oksidasyonu ile birlikte TeO₂ ve CdO oluştuğunu ancak filmlerin CdCl₂ ile aktive edilmesinin bu oksidasyonu azalttığını göstermişlerdir. Ayrıca CdCl₂ kullanılmayan yüzeylerin bu oksidasyona bağlı olarak daha n-tipi olduğunu ve bunun da yüzey bariyeri oluşturduğunu göstermişlerdir. Kim ve Kim (2001) yaptıkları çalışmada CdCl₂ ile tavladıkları CdS filmlerde daha büyük

tanecikler ve gözenekler belirlemişlerdir. Daha büyük tanecik boyutları nedeniyle pillerin performanslarının artması beklenirken bu tip CdS ile hazırlanan CdTe pillerin performansı daha düşük olmuştur. Bunun sebebi de oluşan gözeneklerin ITO ile CdS arasında shunt rolü oynamasına bağlanmıştır.

Eklemler düşük CdCl_2 konsantrasyonunda heteroeklem davranışı sergilerken, yüksek CdCl_2 konsantrasyonunda homoekleme benzer davranış göstermekte ve bu da CdCl_2 'nin arayüzeydeki CdS ve CdTe arasındaki difüzyonu artırmasına bağlanmaktadır (Dhere vd., 1997). Yapılan çalışmalar ara yüzey bölgesinde difüzyon sonucu $\text{CdTe}_{1-x}\text{S}_x$ fazının oluştuğunu göstermiştir (Aslan vd., 1997 ve Mouthinho vd., 1997). Oluşan bu yeni faz bölgesinin örgü parametresi CdS/CdTe eklem bölgesinde daha düşük uygunsuzluk parametresine sebep olabilir. CdCl_2 ile yapılan tavlama süresine bağlı olarak bu üçlü faz pikinin şiddetlendiği ve bu nedenle arayer difüzyonunda CdCl_2 'nin etkili olduğu sonucuna varılmıştır (Aslan vd., 1998).

CdTe esaslı güneş pillerinin karakteristiklerinin idealden uzaklaşmasında, roll-over ve fill faktörü kayıplarının yaşanmasında en önemli etkenin, CdTe'ye yapılan alt kontak olduğu düşünülmektedir (Nollet vd., 2000). p-CdTe üzerine omik kontak yapabilmek için iş fonksiyonu 5,7 eV'den büyük bir metale ihtiyaç vardır. Böyle metaller mevcut olmadığı için alt kontakta meydana gelebilecek Schottky engelini ortadan kaldırmak üzere çeşitli yollar kullanılabilir. Yüksek p-katkılı yüzey elde etmek için CdTe'ye Cu veya Sb gibi ara tabakalar buharlaştırılabileceği gibi, kimyasal aşındırma yöntemleri de uygulanır (Batzner vd., 2001 ve Woods vd., 1998).

Fritsche vd. (2002) CdTe'nin Br_2 /metanol ile aşındırılması sonucu yüzeyde O, C ve Br artıklarının kaldığını ve bunların sputter yöntemiyle uzaklaştırılabileceğini söylemişlerdir. Aşındırmayı NP asit (%60 H_3PO_4 , %1 HNO_3 , %39 H_2O) ile yaptıklarında ise yüzeyden Cd'nin ayrılması ile ince bir Te tabakasının oluştuğunu göstermişlerdir. Karşılaştırma amacıyla CdTe üzerine Te, termal buharlaştırma ile kaplanmış ancak bu durumda ilk duruma göre daha düşük pil verimi elde etmişlerdir. Bunun sebebi olarak kimyasal aşındırma ile yaratılan Te tabakası nedeniyle yüzeyin daha güçlü p-katkılı olduğunu ve böylece tünel kontak oluştuğunu söylemişlerdir.

Cu, CdTe'de bir arayer iyonu (Cu_i^+) olarak yer alır ve derin akseptör seviyesi oluşturur. Ayrıca ($\text{Cu}_i^+ - \text{Cu}_{\text{Cd}}$) ve ($\text{Cu}_i^+ - \text{V}_{\text{Cd}}^{2-}$)² kompleksleri oluşturabilir. Bu kompleksler difüzyonun yavaş bileşenleri olarak ve oda sıcaklığında da hareketli olan (Cu_i^+) iyonu da difüzyonun hızlı bileşeni olarak kabul edilir Tek kristal CdTe'de Cu'nun difüzyon katsayısı $D \sim 3 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ ($T=300\text{K}$) olarak verilmektedir (Dobson vd., 2000). CdTe alt kontağa katkı olarak kullanılan Cu, yüzeyde p-katkısı sağlayarak omik kontağı iyileştirmesine rağmen CdS/CdTe güneş pillerinde, CdTe'den ekleme doğru difüzyonundan dolayı, pil degradasyonunda en önemli etken olduğu düşünülmektedir (Dobson vd., 2000, Rotlevi vd., 2001 ve del Cueto vd., 2003) ancak bu olayın mekanizması tam olarak anlaşılamamıştır (Dobson vd., 2000 ve del Cueto vd., 2003).

Del Cueto vd. (2003) omik kontağında Cu katkısı bulunan CdS/CdTe modül pillerde yaptıkları degradasyon testinde, pilleri güçlü ışıığa maruz bıraktılar ($W=820 \text{ W/m}^2$, $T=65^\circ \pm 7^\circ \text{C}$). Karşılaştırma iki farklı modül grubu arasında yapıldı ve ikinci grup pillerin kontağında %40 daha az Cu kullanıldı. Testler sonucu birinci grup pillerin performansında 400-600 saat içinde %7-%15 azalma olurken ikinci grup pillerin performansı %7,9-%8,5 azalmıştır. Townsend vd. (2001) degradasyon testlerini 100°C sıcaklıkta yapmışlar ve pillere doğru yönde (0,5 V) ve ters yönde (-1 V) gerilimler uygulamışlardır. Testler sonucu ters yön gerilim altında pillerin performansının daha çok azaldığını ve bu şartlarda pil veriminin 590 saatte %13,8'den %7,7'ye düştüğünü göstermişlerdir.

Cu içermeyen kontak çalışmaları arasında Sb ve Sb_2Te_3 öne çıkmaktadır (Romeo vd., 1999, Romeo vd., 2000 ve Batzner vd., 2000). Sb ve Sb_2Te_3 ara yüzey malzemesi olarak kullanılmaktadır. Bu çalışmalardan elde edilen sonuçlara göre metal kontak olarak Au veya Al kullanıldığında veya arayüzey malzemesinin Cu olduğu durumlarda pillerde degradasyon olurken, Ara yüzey olarak Sb ve Sb_2Te_3 ve metalik kontak olarak da Mo kullanılması durumunda pillerin degradasyona uğramadığı gözlenmiştir (Batzner vd., 2000). Batzner vd (2003) stabil kontaklarla hazırlanmış CdS/CdTe pillerin de degradasyona uğrayabileceğini göstermişlerdir. Özellikle uzay çalışmalarında kullanılan pillerin degradasyonunda yüksek enerjili protonlarla ve elektronlarla ışınladıkları Sb/Mo kontaklı piller standart parçacık akısı için stabil kalırken akı 2 mertebe artırıldığında degradasyona uğramıştır. Yaptıkları ölçümlerle degradasyonda, pilin yarıiletken bileşenlerindeki safsızlıkların difüzyonunun ve radyasyonla yaratılan pasivasyon ve rekombinasyon merkezlerinin etkili olduğunu göstermişlerdir.

Güneş pillerinin çok önemli bileşenleri olan kontakların özellikle CdTe’de iyi omik olarak elde edilememesi, akım ve gerilim kayıplarının yanısıra roll-over’a sebep olmakta böylece fill faktörü ve pil verimi azalmaktadır (Nollet vd., 2000, Romeo vd., 2000 ve Leimkühler vd., 2001). Çalışmaların bir çoğu pillerin verimini artırmanın yanısıra stabil pil performanslarına ulaşılması ve bu nedenle stabil kontakların yapılması üzerine yoğunlaşmıştır (Dobson vd, 2000, Romeo vd., 2000, Batzner vd., 2001, Batzner vd, 2003 ve Romeo vd., 2003).

Günümüzde CdS/CdTe güneş pillerinin geniş alanlı modül uygulamalarında ortalama verim % 8 civarında ve ulaşılan maksimum verim %10 civarındadır. Beş yıl içinde bu verimin % 13’e çıkarılabileceği öngörülmüştür (Abken vd, 2003). Laboratuar çalışmalarında %16’lık verimlere ulaşılırken (Aramoto vd., 1997, Ferekides vd., 2000, Fritsche vd., 2001a ve Romeo vd., 2003) en yüksek verim %16,4 ile Amerikan Ulusal Fotovoltaik Merkezinde (NCPV) elde edilmiştir ve yakın bir zamanda %17 verim hedeflenmektedir [1].



2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1 CdS Filmlerin Hazırlanması

CdS filmler, termal buharlaştırma ve kimyasal püskürtme yöntemi olmak üzere iki farklı yöntemle hazırlandılar. CdS filmler cam ve cam/SnO₂ (SnO₂ filmin öz direnci $\rho=2 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$) altlıklar üzerine kaplandılar. Altlıklar yaklaşık olarak $1 \times 1 \text{ cm}^2$ boyutlarında kesildi. Kaplamalardan önce altlıkların temizliğine özen gösterildi. Cam altlıklar önce kromik asitte 18-20 saat bekletildi. Daha sonra tüm altlıklar önce saf su sonra metanol ve son olarak da yine saf su ile iyice yıkandılar. Tüm altlıklar kir ve toz almayacak bir şekilde kurumaya bırakıldılar.

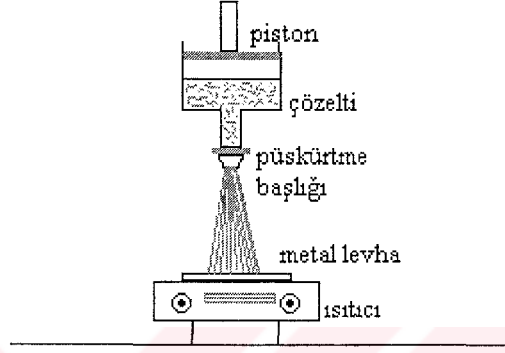
2.1.1 CdS Filmlerin Termal Buharlaştırma Yöntemiyle Hazırlanması

CdS filmler, termal buharlaştırma yöntemi ile vakumda, cam ve cam/SnO₂ altlıklar üzerine kaplandı (Lee vd., 1999). Kaplama, basıncı 10^{-4} Torr'a düşürülmüş vakum sisteminde yapıldı. CdS tozu kuartz potaya yerleştirildi ve pota, etrafına sarılmış içinden akım geçen bir tungsten flaman ile ısıtıldı. Kaplanacak olan altlıklar potadan 5 cm uzağa yerleştirildiler. Altlıklar, üzerlerine yerleştirilen Ni-Cr telden hazırlanmış bir ısıtıcı ile ısıtıldılar. Kaplamalar esnasında pota sıcaklığı $740-750^\circ\text{C}$ arasında ve altlık sıcaklığı 200°C de sabitlendi. Pota ve altlık sıcaklıkları iki ayrı termočift ile ölçüldü. Filmlerin büyütme hızı yaklaşık 250nm/dak 'dır ve film kalınlıkları, optik geçirgenlik spektrumları kullanılarak (2.14) eşitliği ile hesaplandı.

2.1.2 CdS Filmlerin Kimyasal Püskürtme Yöntemiyle Hazırlanması

CdS filmler ikinci bir yöntem olarak kimyasal püskürtme yöntemiyle hazırlandılar (Dzhafarov vd., 1993). Kimyasal çözeltide kadmiyum (Cd) kaynağı olarak CdCl₂ ve sülfür (S) kaynağı olarak da (NH₂)₂CS (thiourea) kullanılmıştır. Çözelti, saf su içinde 0,025 M CdCl₂ ve 0,025 M (NH₂)₂CS ile hazırlandı. Çözelti hazırlanırken yaklaşık 50°C 'ye ısıtılarak maddelerin iyice çözünmesi sağlandı. Bu çözelti bir gün oda sıcaklığında bekletilerek çözünmeden kalan katı parçacıkların çökmesi sağlandı. Daha sonra bu katı parçacıkların kapta kalması sağlanarak üst taraftan alınan çözelti başka bir kaba aktarıldı. Böylece çözelti mümkün olduğunca katı parçacıklardan arındırılmış ve bu parçacıkların püskürtme başlığını tıkaması engellenmiş oldu.

Kaplanacak olan altlıklar bir ısıtıcı üzerine yerleştirilmiş 4 mm kalınlığındaki alüminyum plaka üzerine konuldu. Altlıklar 400°C'ye ısıtılarak oda sıcaklığındaki çözelti, 30 cm uzaklıktan altlıkların üzerine püskürtüldü (Şekil 2.1). Filmlerin büyütme hızı yaklaşık 50nm/dak'dır ve film kalınlıkları optik geçirgenlik spektrumları kullanılarak (2.14) eşitliği ile hesaplandı.



Şekil 2.1 Kimyasal püskürtme yöntemiyle film kaplama düzeneğinin şematik gösterimi

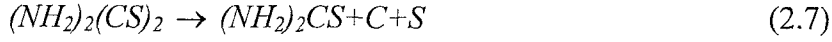
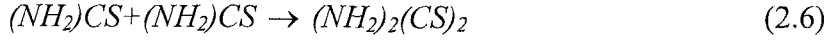
Çözelti sıcak altlıkların üzerine geldiğinde Cd ve S dışındaki tüm bileşenler buharlaşmakta ve Cd ve S, altlıklar üzerinde birleşerek CdS film oluşmaktadır.

$CdCl_2$ 'den Cd'nin ayrılması aşağıdaki reaksiyon zinciriyle olmaktadır.



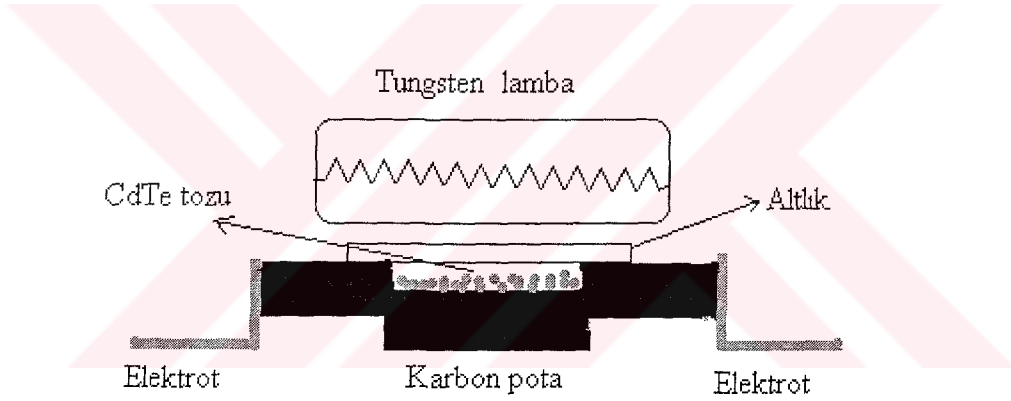
$(NH_2)_2CS$ 'den S elde edilmesini sağlayan reaksiyon zinciri ise şöyledir;





2.2 CdTe Filmlerin Hazırlanması

CdTe filmler yakın mesafeli süblimasyon (close-spaced sublimation-CSS) yöntemiyle hazırlandılar (Feredikes vd., 2000 ve Okamoto vd., 2001a). Kaplama, basıncı 10^{-1} torr'a düşürülmüş vakum sisteminde yapıldı. CdTe tozu karbon bir potaya yerleştirildi (Şekil 2.2). Potadan akım geçirilerek pota ısıtıldı. Kaplanacak olan altlıklar kaynaktan 2 mm uzağa yerleştirildi. Altlıklar, üzerlerindeki kontrollü gerilim verilen bir lamba yardımıyla ayrıca ısıtıldılar. Kaplama esnasında kaynak sıcaklığı ve altlık sıcaklığı termočiftlerle ölçülerek sırasıyla 615 °C ve 595 °C'de sabitlendiler.



Şekil 2.2 CSS yöntemiyle film kaplama düzeneğinin şematik gösterimi

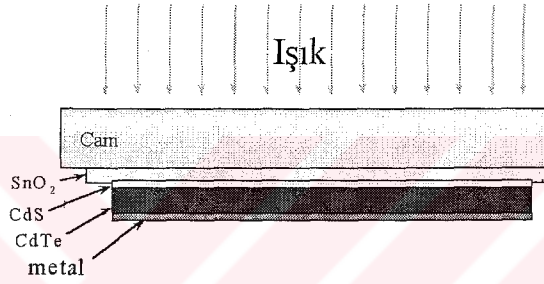
Bakır katkılı CdTe filmler Cu'nun termal difüzyonu ile hazırlanmıştır. CdTe üzerine 20-30nm kalınlığındaki Cu filmi vakumda elektron demeti buharlaştırma yöntemiyle kaplandı. Cu/CdTe yapılar, vakumda 400°C'de 30 dakika tavlandılar. Cu ile katkılanmış CdTe filmlerin öz dirençleri 10^4 - 10^9 Ωcm'den 10^{-1} - 10^2 Ωcm'ye düşmüştür.

2.3 CdS/CdTe Heteroeklemlerin Hazırlanması

CdS/CdTe heteroeklemler ince film CdTe ve hacimsel (bulk) tek kristal p-tipi CdTe kullanılarak iki farklı türde hazırlandılar.

2.3.1 İnce Film CdS/CdTe Heteroeklemlerin Hazırlanması

CdS filmler, cam/SnO₂ altlıklar üzerinde termal buharlaştırma ve kimyasal buharlaştırma yöntemiyle bölüm 2.1.1 ve 2.1.2’de anlatıldığı şekilde 200-500 nm kalınlığında kaplandılar. CdTe filmi elde edilen cam/SnO₂/CdS yapılar üzerinde, bölüm 2.2’de anlatılan yakın mesafeli süblimasyon (CSS) yöntemi ile 4-5 µm kalınlığında büyütüldü. Bu sistemde optik geçirgen ve iletken SnO₂ film ön kontak görevini yapmaktadır. Sistemi tamamlamak üzere CdTe’ye metalik omik kontak yapıldı. Metal olarak Ag-In alaşımı ve Cu kullanıldı. Bu metaller cam/SnO₂/CdS/CdTe yapılara, vakumda elektron demeti buharlaştırma yöntemiyle 60-70 nm kalınlığında kaplandılar. Şekil 2.3 ince film CdS/CdTe heteroeklem yapıları göstermektedir.



Şekil 2.3 İnce film CdTe/CdS heteroeklem yapıları.

CdCl₂’nin heteroeklemlere etkisini incelemek için bazı yapılarda CdS ve CdTe filmleri arasında kalmak üzere CdS üzerine, bazı yapılarda metalik omik kontakdan önce CdTe üzerine CdCl₂ kaplandı. CdCl₂ kaplaması vakumda elektron demeti buharlaştırma yöntemi ve kimyasal çöktürme yöntemi olmak üzere iki farklı metotla yapıldı. Kimyasal çöktürme yönteminde CdCl₂ metanol içinde çözünerek 55 °C’de doymuş çözelti hazırlandı. Bu çözeltiden iri damlalar oda sıcaklığındaki kaplanacak örneğin üzerine bırakıldı. Daha sonra örnek üzerinde yakılan 50 Watt’lık bir halojen lamba ile örnekler kurutuldu ve CdCl₂’nin örnekler üzerine çökmesi sağlandı.

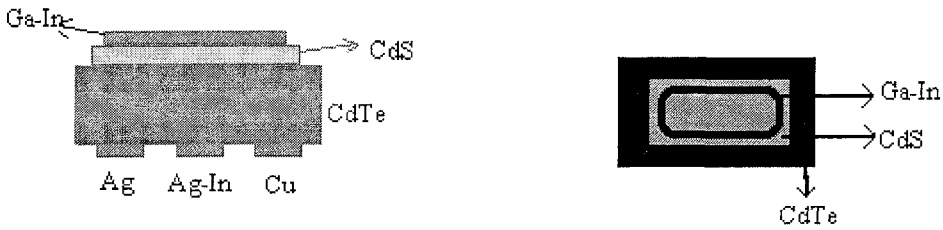
Tüm heteroeklemler metalik omik kontak kaplamasından önce hava ortamında bir fırın içinde 30 dakika süreyle 450 °C’de tavlандılar. Bu tavlama CdCl₂’nin difüzyonu ile birlikte CdS ve CdTe arasında arayüzey difüzyonunu sağlamakta, CdTe filmin p-tipi özelliğini iyileştirmektedir (Moutinho vd, 1997 ve Okamoto vd, 2001b).

Yüksek öz direnci ve yüksek iş fonksiyonu nedeniyle p-tipi CdTe’ye omik kontak yapmak çok zordur. Bu nedenle yüzey bölgesinde CdTe’nin öz direnci düşürülmeli, p-tipliği iyileştirilmeli

yani aşırı katkılı p^+ bölge yaratılmalı, böylece bariyer genişliği daraltılarak kontakta tünellemeye imkan sağlanmalıdır (Batzner vd., 2001). Bunu sağlamak üzere bazı heteroeklemlerde CdTe'ye nitrik-fosforik (NP) asitle (%1 HNO_3 , % 70 H_3PO_4 ve % 29 H_2O) 30 saniye kimyasal aşındırma yapılmıştır. Kimyasal aşındırma yüzey bölgesinden Cd'yi uzaklaştırarak Te yönünden zengin bir bölge yaratmaktadır. Böylece yüzey bölgesi p^+ -tipli olmakta ve iş fonksiyonu azalmaktadır. CdTe'nin öz direncini azaltmak ve p-tipliğini iyileştirmek için bazı heteroeklemlerde bakır kullanılmıştır. Bazı eklemlerde Cu, omik kontaktan önce arayüzey bazılarında ise CdTe'ye katkı ve kontak olarak kullanılmıştır. CdS/CdTe heteroeklemlerin CdTe tabakasının Cu ile katkılanması için 72 nm kalınlığındaki Cu filmi vakumda, elektron demeti buharlaştırma yöntemiyle kaplandı ve eklemler 10^{-1} Torr basınçtaki vakum sisteminde $400^\circ C$ sıcaklıkta 5 dakika tavlandılar.

2.3.2 CdS/CdTe(Bulk) Heteroeklemlerin Hazırlanması

Tek kristal p-tipi CdTe ($\rho=3 \times 10^5 \Omega cm$, [111]) altlıklar metanol ile temizlenip saf su ile yıkandıktan sonra her iki yüzeyi elmas macun ile parlatıldı ve tekrar metanol ve saf su ile temizlendi. CdS filmi, bu altlıklar üzerinde termal buharlaştırma metodu ile büyütüldü. CdS film üzerine Ga-In alaşımı ile halka şeklinde omik kontak yapıldı. Altlıkların diğer yüzeyine omik kontak olarak Ag, Ag-In alaşımı ve Cu yaklaşık 1 mm aralıklı olacak şekilde vakumda elektron demeti ile buharlaştırıldı (Şekil 2.4).



Şekil 2.4 CdTe/CdS(bulk) heteroeklem yapılarının kesit ve üstten görünüşü

2.4 CdS ve CdTe Filmlerin X-Işınları Kırınımı (XRD) Yöntemiyle Yapısal Analizi

CdS ve CdTe filmlerin X-ışınları kırınım analizi "RigakuD/Max-IIIC" difraktometresi ile yapıldı*. Bu analizde dalgaboyu $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$ olan CuK_{α} ışını kullanıldı. X-ışınları yapı

* XRD ölçümleri Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fizik Bölümü Katıhal Laboratuvarında Yapılmıştır.

analizinde (2.8) formülü ile düzlemler arası mesafe d hesaplanabilir. d değerleri difraktometre tarafından hesaplanmıştır. Bu ölçümlerde hata payı $\pm 0,003 \text{ \AA}$ 'dür

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2.8)$$

Burada d kristaldeki düzlemler arası mesafe, θ örgüye düşen X-ışınları ile örgünün yüzeyi arasındaki açı, n yansıma mertebesi, λ kristale düşen X-ışınlarının dalgaboyudur. Filmlerin kristal yapısı, d ve piklerin Miller indisleri (hkl) belirlendikten sonra kübik yapı için

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (2.9)$$

ve hekzagonal yapı için

$$\frac{1}{d^2} = \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (2.10)$$

eşitlikleriyle örgü parametreleri hesaplanır.

Yapılan analiz sonucu termal buharlaştırma ve kimyasal püskürtme yöntemiyle büyütülen CdS filmlerin kristal yapısının sırasıyla kübik ve hekzagonal, CdTe filmlerin kübik olduğu belirlenmiştir.

2.5 Omik Kontakların Yapılması

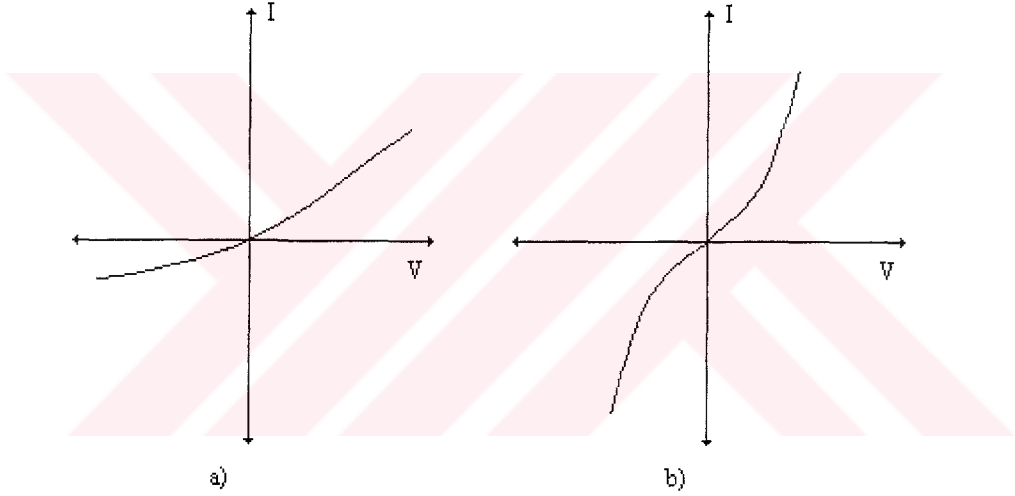
Yarıiletken aygıtlara, elektriksel karakteristiklerini ölçebilmek için omik kontaklar yapılır. Bir omik kontak aşağıdaki özelliklere sahip olmalıdır (Caferov, 1998)

- Kontakların akım-gerilim karakteristiği doğrultucu özellik göstermemelidir, yani kontak direnci akım yönüne bağlı olmamalıdır.
- Kontak direnci akım şiddetine bağlı olmamalıdır.
- Kontak direnci yarıiletkenin direncinden çok küçük (en az bir mertebe) olmalıdır.
- Kontaktan akım geçerken gürültü olmamalıdır.
- Kontak malzemesi yarıiletkenle mekanik olarak iyi birleşmelidir.

Ayrıca kontak için metalin seçiminde aşağıdaki şartlar da gerçekleştirilmelidir.

- a) n-tipi yarıiletkende kullanılan metalin çıkış işi, yarıiletkenin termodinamik çıkış işinden daha küçük olmalıdır. p-tipi yarıiletken için, metalin çıkış işi yarıiletkeninkinden daha büyük olmalıdır.
- b) n-tipi yarıiletken için kullanılan metal, bu yarıiletkende donör özelliği göstermelidir. p-tipi yarıiletken için metal akseptör özelliği göstermelidir.

Kontaklar yapıldıktan sonra yarıiletkenin elektrik özellikleri incelenebilir, metal-yarıiletken kontağın akım-gerilim karakteristiği (Şekil 2.5) kontağın omikliğinin göstergesidir.



Şekil 2.5 Yaklaşık omik kontakların akım-gerilim karakteristikleri. a) Küçük doğrultmaya sahip omik kontak. b) direnci gerilime bağlı olan omik kontak.(Caferov, 1998).

Eşitlik (2.11)'de verildiği gibi kontağa düşen gerilimin kontakta geçen akıma oranı omik kontakta direncini verir

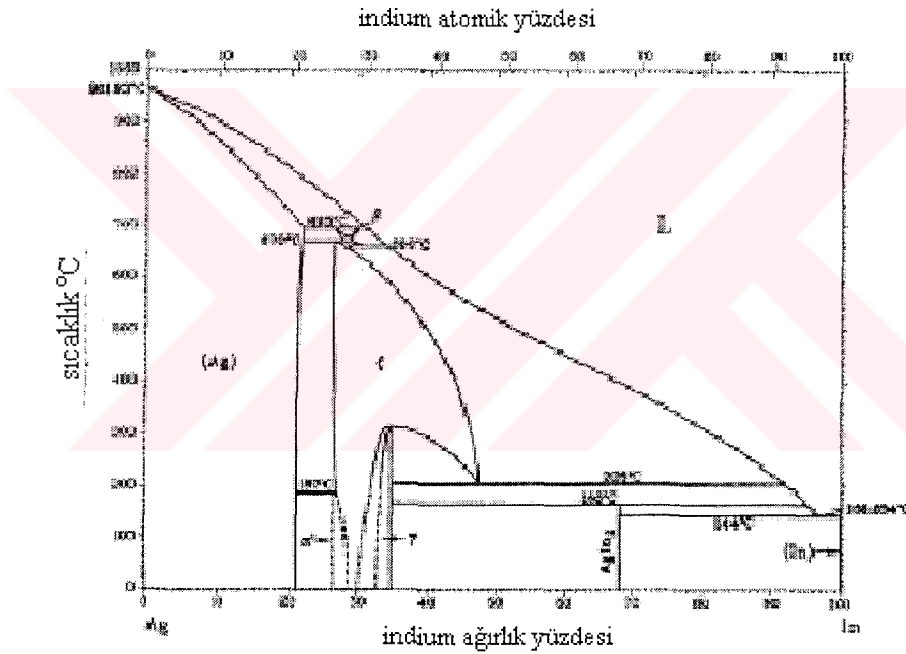
$$R = \frac{V}{I} \quad (2.11)$$

Kontağın direnci ne kadar az ise kontak o kadar iyi omik kontakta. Omik kontakta direnci onun alanına bağlıdır bu nedenle farklı alanlı omik kontakların dirençlerini karşılaştırmada bu kontakları öz dirençleri kullanılmalıdır. Bu da kontağa düşen gerilimin kontakta geçen akım yoğunluğuna oranı ile verilir (Eşitlik 2.12) ve birimi (ohm.cm²)'dir.

$$\rho = \frac{V}{J} \quad (2.12)$$

Deneysel çalışmalarda tam lineer akım-gerilim karakteristikli metal-yarıiletken kontak yapmak zordur. Kontakın akım-gerilim karakteristiği lineer olmadığı takdirde kontakın doğrultma derecesi akımın doğru ve ters yönlerdeki değerlerinin oranı ile belirlenmektedir ve bu akımların oranı kontakın doğrultma katsayısı olarak tanımlanır. İdeal omik kontakın doğrultma katsayısı birdir.

n-CdS filmlerin elektriksel ölçümlerinde Ga-In alaşımı, ince film ve bulk p-CdTe örneklerin ölçümünde Ag ve Ag-In alaşımı kullanıldı. Şekil 2.6 Ag-In faz diyagramını göstermektedir.



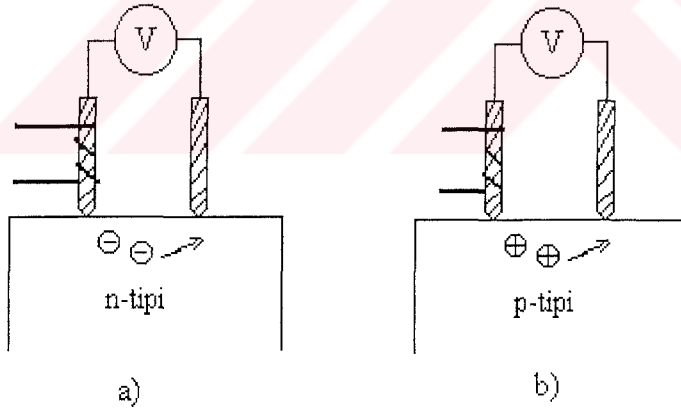
Şekil 2.6 Ag-In ikili faz diyagramı (Lee ve So, 2000)

Ag-In alaşımının hazırlanması için eşit kütlelerdeki Ag ve In metalleri bir kuartz ampule yerleştirildi ve ampulün havası boşaltılarak kapatıldı. Ampul ısıtılarak Ag ve In'un eriyerek alaşım oluşturması sağlandı. Ga ve In oda şartlarında temas ettirilerek sıvı hale getirildi ve Ga-In alaşımı elde edildi. CdS üzerinde kontak yapılacak yüzey sıvı Ga-In ile sıvanırken, CdTe'ye metal kontaklar vakumda elektron demeti buharlaştırma yöntemiyle kaplandı. Ga-In/n-CdS/Ga-In ve Ag-In(Ag)/p-CdTe/Ag-In(Ag) yapıların akım-gerilim karakteristikleri sırasıyla bölüm 3.3 (Şekil 3.7) ve bölüm 3.6 (Şekil 3.13) da verilmiştir. Ga-In/n-CdS/Ga-In yapılar için kontak öz direnci $1,5 \times 10^1 \Omega \text{cm}^2$ ve Ag-In(Ag)/p-CdTe/Ag-In(Ag) yapıların her

ikisi için kontak öz direnci $2,4 \times 10^5 \Omega \text{cm}^2$ olarak hesaplandı. CdS/CdTe yapılarında omik kontak olarak, CdS için SnO_2 kaplı cam (TCO), CdTe için Ag-In alaşımı ve Cu kullanıldı.

2.6 CdS ve CdTe Örneklerin İletkenlik Tipi Ölçümleri

CdS ve CdTe örneklerin iletkenlik tipi ölçümlerinde *termal elektro-motor kuvvet (TEMK)* yöntemi kullanıldı (Caferov, 1998). n-tipi yarıiletken malzemeye temas eden bir sıcak prob, aynı malzemede oda sıcaklığında bulunan bir diğer kantağa göre pozitif olacaktır. Yarıiletkenin p-tipi olması durumunda ise sıcak kontak negatif olacaktır. Bunun sebebi n-tipi için sıcak bölgede ısınan elektronların soğuk bölgeye difüzyonu ve p-tipi için pozitif yüklü deliklerin sıcak bölgeden soğuk bölgeye difüzyonudur. Böylece iki kontak arasında termal elektromotor kuvvet oluşur. Eğer yarıiletkenin bu noktaları kapalı devre haline getirilirse devreden termoelektrik akımı geçer. Uygun bir milivoltmetre yardımı ile örneklerin iletkenlik tipi belirlenir (Şekil 2.7). Deneysel ölçümlerde yarıiletken örneklerin iletkenlik tipini bulmak için önce tipi bilinen bir yarıiletkenin TEMK ölçümü ile devredeki voltmetrenin kalibrasyonu yapılır ve sonra incelenen örneğin tipi belirlenir.

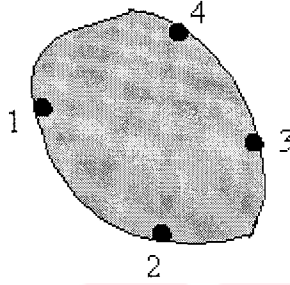


Şekil 2.7 Termal EMK yöntemiyle (a) n-tipi ve (b) p-tipi yarıiletkenlerin iletkenlik tiplerinin ölçüm devresi (Caferov, 1998).

Yukarıda anlatılan yöntem ile termal buharlaştırma ve kimyasal püskürtme yöntemleri ile elde edilen CdS filmlerin n-tipi, yakın mesafeli süblimasyonla elde edilen CdTe filmlerin n-tipi ve p-tipi oldukları belirlendi.

2.7 CdS ve CdTe Örneklerin Özdirenç Ölçümleri

Örneklerin özdirenç ölçümleri Van der Pauw metodu ile yapıldı. Van der Pauw metodu ile özdirenç ölçümünde, serbest plaka şeklindeki örneğin (Şekil 2.8) önce 1 ve 2 kontaklarından akım geçirilerek 3 ve 4 kontakları arası gerilim ölçülür. Buradan Ohm bağıntısıyla R_1 , direnci hesaplanır. Daha sonra 2 ve 3 kontaklarından akım geçirilir ve 1-4 kontakları arasındaki gerilim ölçülerek R_2 direnci hesaplanır.

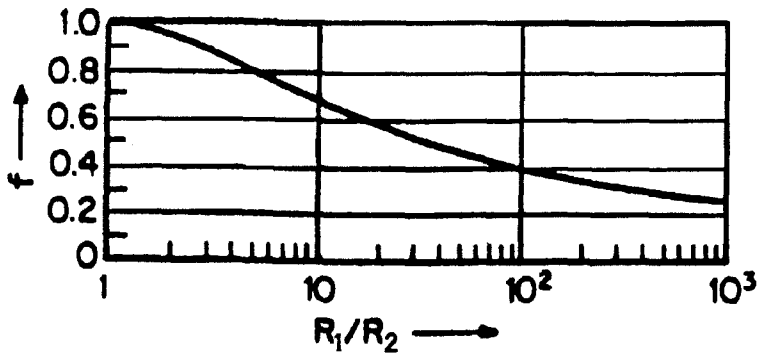


Şekil 2.8 Van der Pauw metodu ile özdirenç ölçümlerinde serbest plaka şeklindeki örnekte kontakların yerleşimi

Elde edilen değerlerle aşağıdaki (2.13) eşitliği kullanılarak örneğin ρ özdirenci hesaplanır.

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \frac{R_1 + R_2}{2} f\left(\frac{R_1}{R_2}\right) \quad (2.13)$$

Bu denklemde d örneğin kalınlığı, $f\left(\frac{R_1}{R_2}\right)$ düzeltme fonksiyonudur. Düzeltme fonksiyonunun grafiği şekil 2.9'daki gibidir.

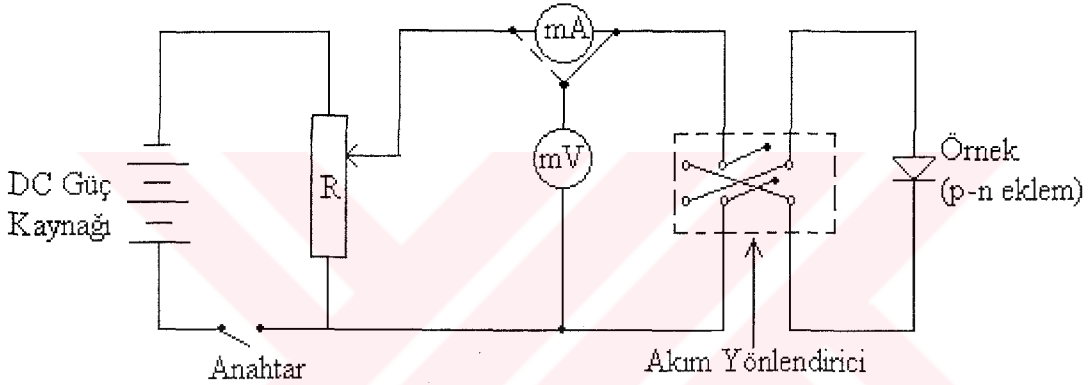


Şekil 2.9 Van der Pauw metodu için düzeltme fonksiyonunun R_1/R_2 'ye karşı grafiği (Runyan, 1975)

Elde edilen CdS(kübik) filmlerin öz direnci 10^1 - $10^3 \Omega\text{cm}$, CdS(hekzagonal) filmlerin $10^2 \Omega\text{cm}$, ve CdTe filmlerin 10^4 - $10^9 \Omega\text{cm}$ olarak ölçüldü.

2.8 Akım-Gerilim Karakteristikleri

CdS/CdTe heteroeklemlerin ve metal/CdS, metal/CdTe kontakların akım-gerilim karakteristikleri, karanlıkta ve 50 Watt'lık tungsten lamba ile aydınlıkta (örneğin üzerine düşen ışık şiddeti $P=100 \text{ mW/cm}^2$), oda sıcaklığında ölçüldü. Şekil 2.10 akım-gerilim karakteristiklerinin ölçülmesinde kullanılan devrenin şemasını göstermektedir.



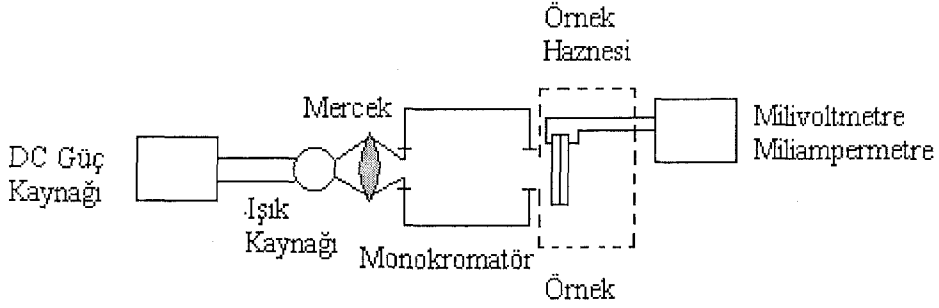
Şekil 2.10 Örneklerin akım-gerilim karakteristiklerinin ölçüm devresinin şeması

Akım ve gerilim ölçümleri için 10^{-5} V ve 10^{-8} A hassasiyetindeki “Thurlby 1503” dijital multimetreler kullanıldı.

2.9 Fotoduyarlılığın Spektral Dağılımı

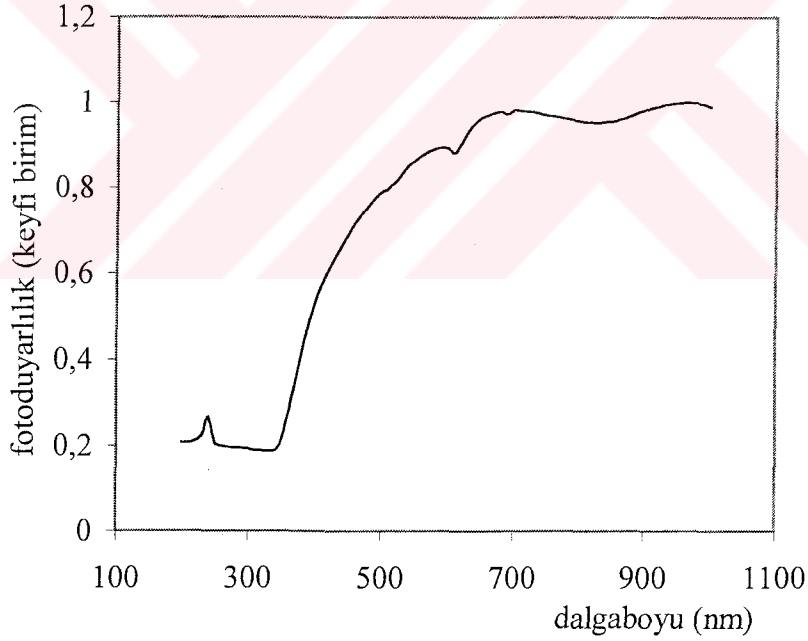
CdS/CdTe eklemlerin fotoduyarlılık dağılım spektrumları $\lambda=300$ - 1000 nm dalgaboyu aralığında oda sıcaklığında incelendi. Fotoduyarlılığın spektral dağılımı ölçümlerinde “Oriol” marka monokromatör kullanıldı. Şekil 2.11 ölçüm düzeneğini göstermektedir. “Osram” lambasından saçılan ışık mercekle monokromatörün girişine odaklanmakta ve monokromatörden çıkan monokromatik ışık demeti örneğin yüzeyine düşürülmektedir. Işığın etkisiyle eklemden oluşan açık devre fotogerilim (veya kısa devre fotoakım) “Thurlby 1503” dijital multimetre ile ölçüldü. Her ölçümde örneklerin monokromatöre eşit uzaklıkta bulunmalarına ve eşit miktarda ışık almalarına özen gösterildi. Örnekler kapalı bir hazne

içinde tutularak ortamdan ışık almaları engellendi. Bu ölçümlerin sonucunda örneğin yüzeyine düşen ışık şiddetinin spektral dağılımı değerlendirildi ve fotogerilim (fotoakım)-dalgaboyu spektrumları elde edildi.



Şekil 2.11 CdS/CdTe eklemlerin fotoduyarlılık spektrumlarının ölçüm düzeneği

Monokromatör lambasının kalibrasyon spektrumuna göre (Şekil 2.12) eklemlerin spektrumları normalize edildi.



Şekil 2.12 Monokromatör lambasının fotoduyarlılık kalibrasyon eğrisi

2.10 Optik Geçirgenlik Ölçümleri

CdS ve CdTe örneklerin optik geçirgenlik ölçümleri, "Perkin Elmer Lambda 2S" spektrometresi kullanılarak yapılmıştır. Örnekler hazırlanan maskelere yerleştirilerek

$\lambda=300-1100$ nm dalgaboyu aralığında optik spektrumlar incelenmiştir. CdS ve CdTe filmlerin kalınlıkları (2.14) formülüyle hesaplandı (Runyan, 1975).

$$\frac{1}{2nd} = \frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2} \quad (2.14)$$

Bu formülde d filmin kalınlığı, n filmin kırılma indisi, λ_1 ve λ_2 ise optik geçirgenlik spektrumunda ardışık maksimumlara veya ardışık minimumlara karşılık gelen dalgaboylarıdır. Optik geçirgenlik spektrumlarından faydalanarak CdS ve CdTe için optik absorpsiyon spektrumları çizildi. Direk bantlı yarıiletkenler olan CdS ve CdTe'nin yasak bant aralıkları bu spektrumlardan (2.15) eşitliğine uygun olarak hesaplandı.

$$\alpha^2(h\nu)^2=B(h\nu-E_g) \quad (2.15)$$

burada α absorpsiyon katsayısı, h Planck sabiti, ν gelen ışığın frekansı ve E_g yasak bant aralığıdır.

Optik geçirgenlik spektrumu kullanılarak absorpsiyon katsayısı aşağıdaki gibi hesaplanabilir (Runyan, 1975).

$$T = \frac{I}{I_o} = \frac{(1-R)^2 \exp(-\alpha d)}{1-R^2(-2\alpha d)} \quad (2.16)$$

$\alpha d \gg 1$ ise

$$T = \frac{I}{I_o} = (1-R)^2 \exp(-\alpha d) \quad (2.17)$$

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{(1-R)^2}{T} \right) \quad (2.18)$$

Bu eşitliklerde T optik geçirgenlik, I_o örneğe giren ışık şiddeti, I örnekten çıkan ışık şiddeti, α absorpsiyon katsayısı, d örneğin kalınlığı, R yansıtma katsayısıdır. Yansıtma katsayısı (2.19) eşitliğinden bulunabilir.

$$R = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} \quad (2.19)$$

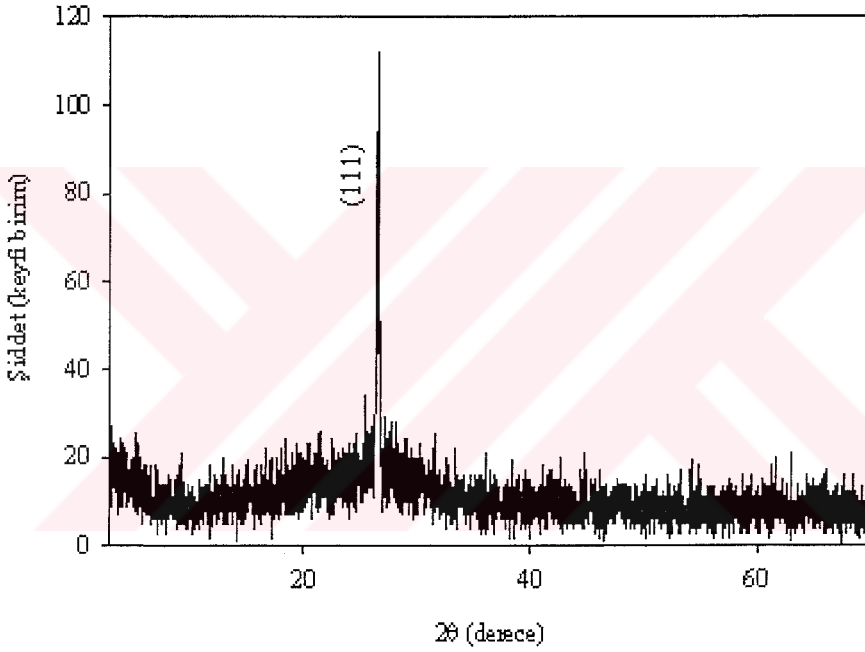
Yukarıda anlatılan yöntem kullanılarak kübik ve hekzagonal CdS filmlerin yasak bant aralıkları sırasıyla 2,4 eV ve 2,47 eV, CdTe filmin 1,5 eV olarak hesaplandı.



3. BULGULAR

3.1 CdS Filmlerin Yapısal Özellikleri

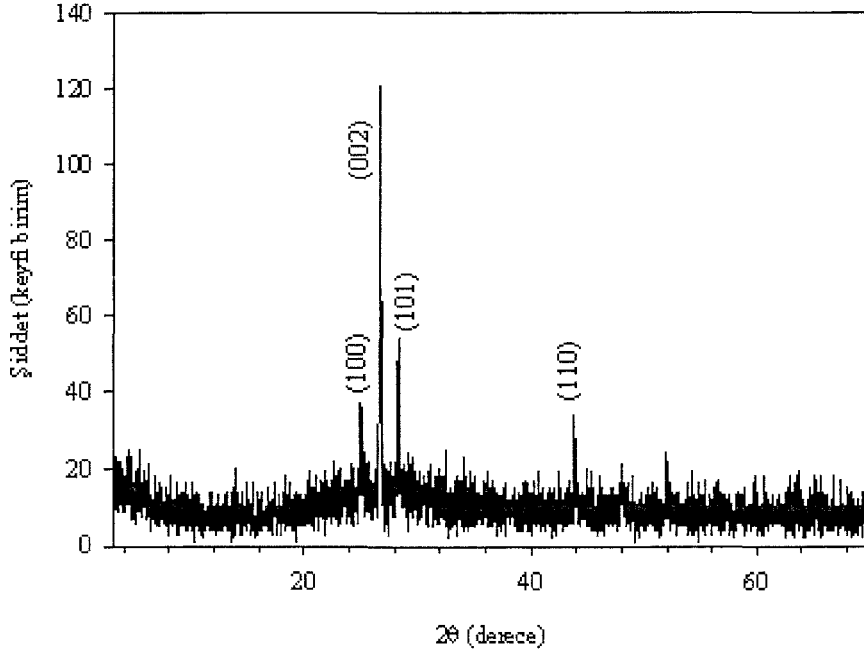
Termal buharlaştırma ve kimyasal püskürtme yöntemleri ile hazırlanan CdS filmlerin yapısal özellikleri X-ışınları kırınım metodu ile incelendi. Örnekler cam üzerinde yaklaşık 500 nm kalınlığında büyütüldüler. Yapılan analiz sonucu termal buharlaştırma ile elde edilen CdS filmlerin kübik, kimyasal püskürtme ile elde edilenlerin ise hekzagonal yapıda kristalleştiği belirlendi. Şekil 3.1 ve şekil 3.2 bu filmlerin X-ışınları kırınım desenlerini göstermektedir.



Şekil 3.1 Termal buharlaştırma ile elde edilen CdS filmin X-ışınları kırınım desenleri

Termal buharlaştırma yöntemi ile kübik yapıda büyüyen CdS filmin (111) düzleminde yönelme gösterdiği belirlenmiştir. Difraktometreden alınan düzlemler arası mesafe $d=3,361 \text{ Å}$ değeri kullanılarak (2.9) formülüyle hesaplanan örgü sabiti $a=5,821 \text{ Å}$ 'dür.

Kimyasal püskürtme ile büyütülen hekzagonal CdS filmlerin ise en şiddetli yönelmeyi (002) düzleminde gösterdiği ve bu düzlemler arası mesafenin $d=3,334 \text{ Å}$ olduğu bulunmuştur. (100) düzlemleri arası mesafe ise $d=3,556 \text{ Å}$ 'dür. Bu değerler kullanılarak (2.10) formülüyle hesaplanan örgü parametreleri $a=4,106 \text{ Å}$ ve $c=6,672 \text{ Å}$ 'dür.

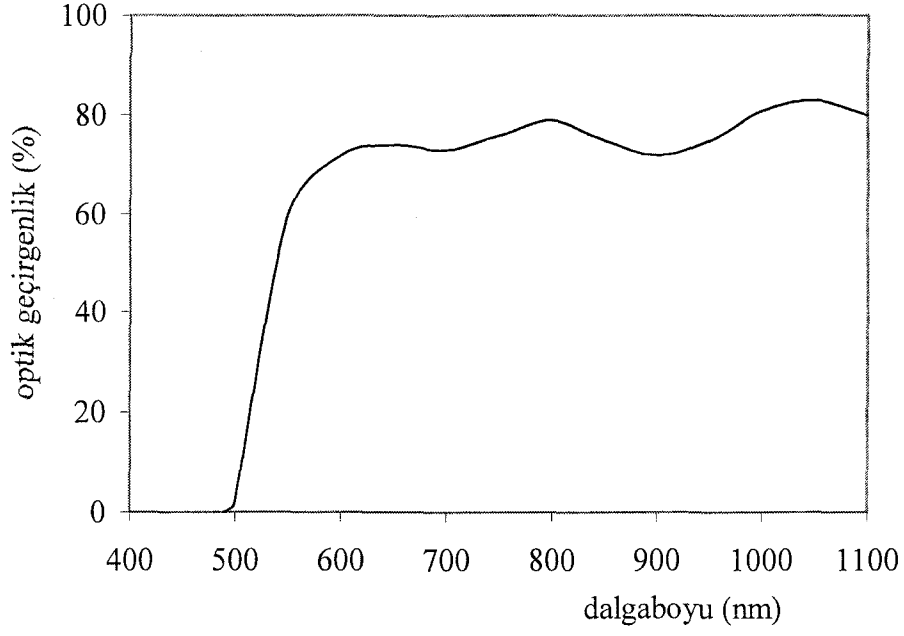


Şekil 3.2 Kimyasal püskürtme ile elde edilen CdS filmin X-ışınları kırınım desenleri

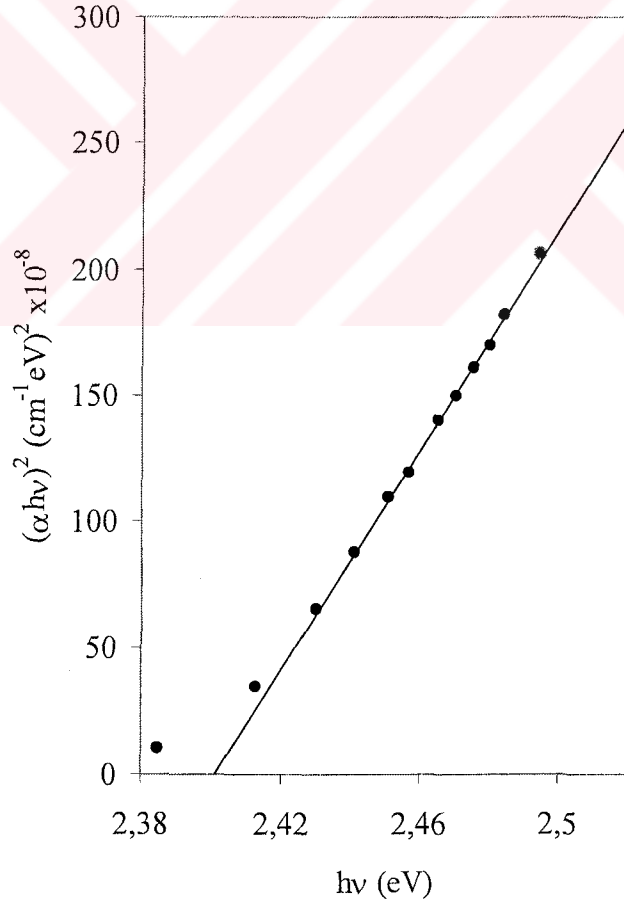
Böylece CdS filmlerin x-ışınları kırınım desenlerinin değerlendirilmesi sonucu termal buharlaştırma yöntemi ile elde edilen CdS filmlerin kübik, kimyasal püskürtme yöntemi ile elde edilen CdS filmlerin ise hekzagonal yapıda olduğu gösterilmiştir.

3.2 CdS Filmlerin Optik Özellikleri

Temiz cam üzerinde büyütülen CdS filmlerin optik geçirgenlik spektrumları $\lambda=300-1100$ nm aralığında ölçüldü. Bu spektrumlar yardımıyla filmlerin absorpsiyon katsayıları dalgaboyuna bağlı olarak hesaplandı ve optik absorpsiyon spektrumları çizildi. Optik absorpsiyon spektrumları kullanılarak hesaplanan yasak enerji aralıkları termal buharlaştırma ile elde edilen kübik CdS filmlerde $E_g=2,4$ eV ve kimyasal püskürtme yöntemleri ile elde edilen hekzagonal CdS filmlerde $E_g=2,47$ eV'dur. Şekil 3.3(a,b) ve şekil 3.4(a,b) sırasıyla termal buharlaştırma ve kimyasal püskürtme yöntemleri ile elde edilen CdS filmlerin optik geçirgenlik ve absorpsiyon spektrumlarını göstermektedir.

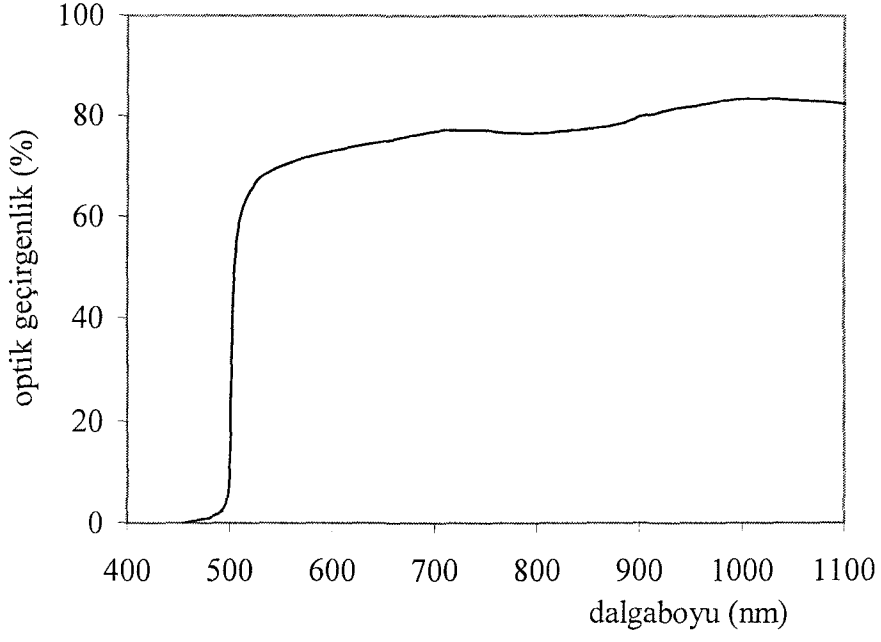


(a)

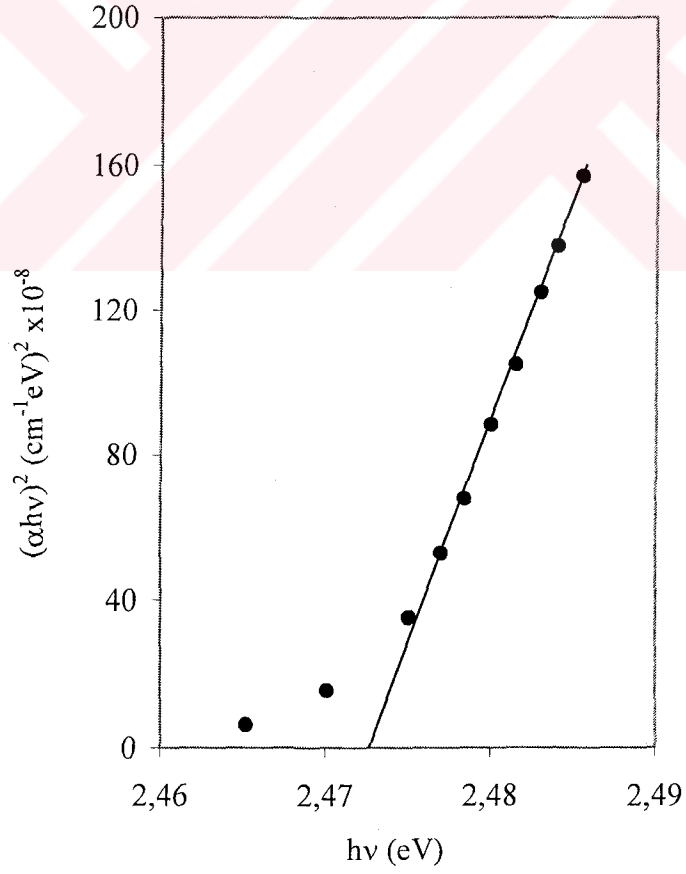


(b)

Şekil 3.3 Termal buharlaştırma ile temiz cam üzerinde elde edilen CdS filmin ($d=670$ nm),
(a) optik geçirgenlik, (b) absorpsiyon spektrumu ($T=300$ K).



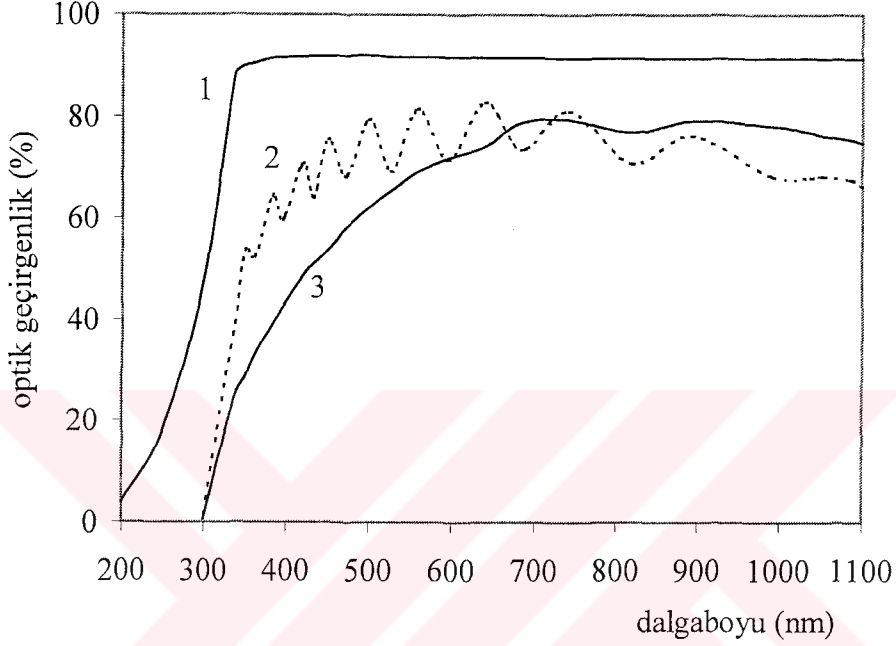
(a)



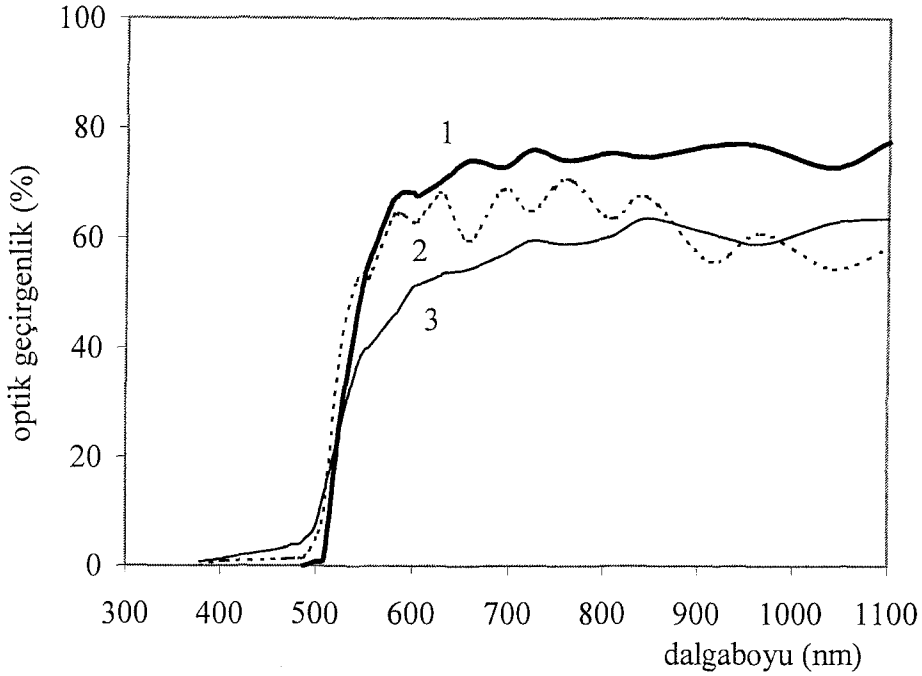
(b)

Şekil 3.4 Kimyasal püskürtme ile temiz cam üzerinde elde edilen CdS filmin ($d=500\text{nm}$), (a) optik geçirgenlik, (b) absorpsiyon spektrumu ($T=300\text{ K}$).

CdS/CdTe heteroeklemler hazırlanırken CdS filmler iletken SnO_2 (TCO) kaplı camlar üzerinde büyütülmektedir. Bu nedenle bu camların optik geçirgenlikleri ve bu camlar üzerinde CdS filmlerin optik geçirgenlikleri önemlidir. Bu etkileri belirlemek amacıyla SnO_2 ve flor katkılı F: SnO_2 kaplı iletken camların (Şekil 3.5) ve bu camlar üzerine ve temiz cam üzerine aynı anda buharlaştırılmış CdS filmlerin optik geçirgenlik spektrumları ölçüldü (Şekil 3.6).



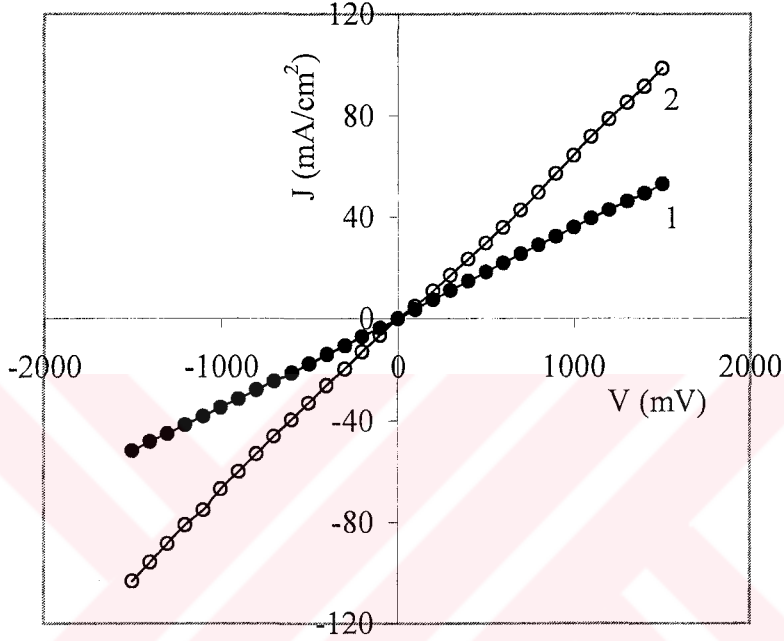
Şekil 3.5 (1) temiz cam, (2) F: SnO_2 ($d=1 \mu\text{m}$) ve (3) SnO_2 ($d=0,7 \mu\text{m}$) kaplı iletken camların optik geçirgenlik spektrumları



Şekil 3.6 (1) Temiz cam (2) F: SnO_2 ve (3) SnO_2 kaplı iletken camların üzerindeki CdS ($d=1,2 \mu\text{m}$) filmlerin optik geçirgenlik spektrumları

3.3 CdS Filmlerin Elektriksel Özellikleri

CdS filmlerin elektriksel ölçümlerinde Ga-In alaşımı kullanılmıştır. Şekil 3.7 (Ga-In)/CdS/(Ga-In) yapının akım yoğunluğu-gerilim karakteristiğini göstermektedir. Bu şekilden de görüleceği gibi Ga-In alaşımı n-CdS ile iyi omik kontak oluşturmaktadır ve hesaplanan kontak öz direnci $1,5 \times 10^{-1} \Omega \text{cm}^2$ dir.

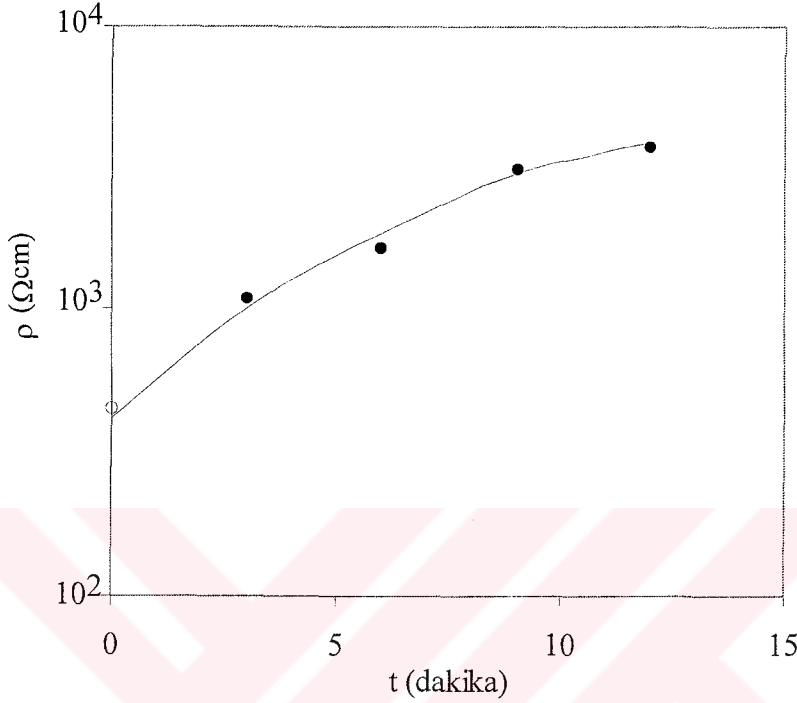


Şekil 3.7 CdS filmin akım yoğunluğu-gerilim karakteristiği, (1) karanlıkta, (2) aydınlıkta.

Termal buharlaştırma ile elde edilen kübik CdS filmlerin öz direnci 10^{-1} - $10^3 \Omega \text{cm}$ aralığında değişirken kimyasal püskürtme ile elde edilen hekzagonal CdS filmlerin hepsinin öz direnci $10^2 \Omega \text{cm}$ mertebesinde olmuştur. Termal buharlaştırma ile farklı öz dirence sahip film oluşumunun sebebi kaplama sırasında sistem basıncı, kaynak ve altlık sıcaklığı gibi parametrelerdeki küçük değişimler olabilir.

CdS filmler termal buharlaştırma ile elde edilirken altlıklar 200°C sıcaklıkta tutulmaktadırlar. Bu nedenle 200°C 'deki termal tavlamanın, termal buharlaştırma ile elde edilmiş CdS filmlerin öz dirençlerine etkisi incelendi. Örnekler havada 200°C 'de 3'er dakikalık seri tavlamalara maruz bırakıldılar. Bu tavlamalar sonucunda CdS filmlerin öz dirençleri $4,5 \times 10^2 \Omega \text{cm}$ 'den $3,7 \times 10^3 \Omega \text{cm}$ 'ye artmıştır (Şekil 3.8).

Tavlamalar atmosfer ortamında yapıldığı için öz direnç artışına oksijen sebep olmuş olabilir. Oksijenle reaksiyon sonucu CdS'in yüzeyinde CdO oluşabilir ve bu da direnci artırır. Bu sonuca göre CdS termal buharlaştırma ile elde edilirken sistemin vakum düzeyi önemlidir ve vakumda meydana gelen farklar, farklı öz dirençlere sahip film oluşumuna neden olur.

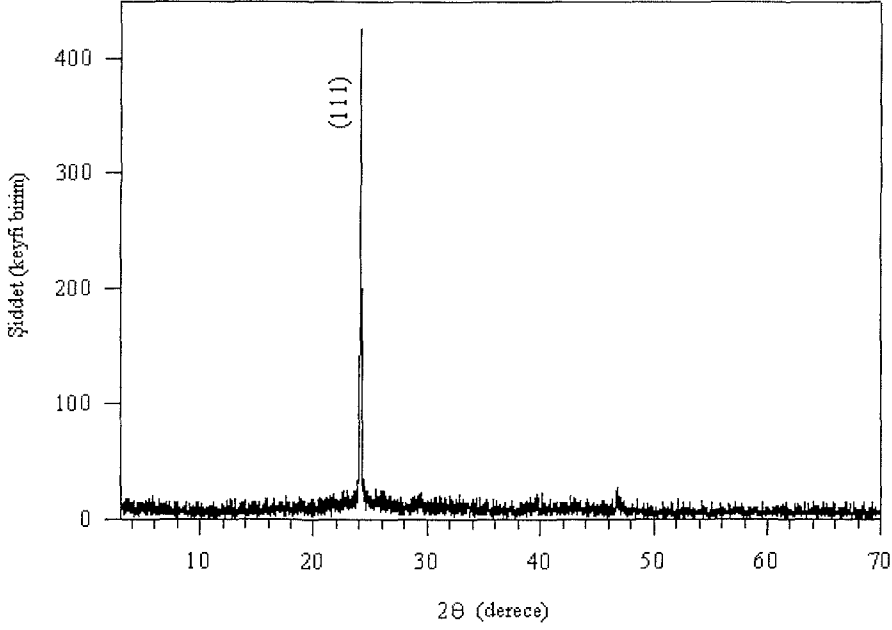


Şekil 3.8 Termal buharlaştırma ile elde edilen CdS filmlerin öz dirençlerinin termal tavlama süresi ile değişimi ($T=200^{\circ}\text{C}$)

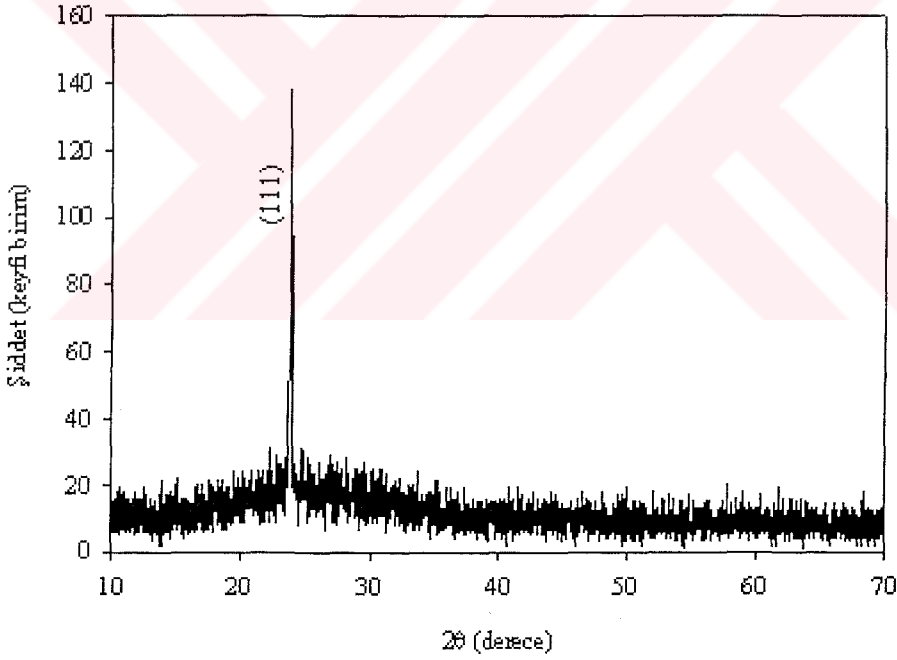
3.4 CdTe Filmlerin Yapısal Özellikleri

Cam üzerinde CSS metodu ile büyütülen CdTe filmlerin ve termal difüzyon ile Cu katkılanmış CdTe filmlerin ($d_{\text{Cu}}=30\text{nm}$, $T=400^{\circ}\text{C}$, $t=30\text{ dak}$) X-ışınları kırınım desenleri şekil 3.9 ve şekil 3.10'da verilmiştir. Kübik yapıda büyüyen CdTe filmler (111) düzleminde yönelme göstermiştir. Temiz CdTe için düzlemler arası mesafe $d=3,699\text{ Å}$ 'dür ve örgü parametresi $a=6,407\text{ Å}$ olarak hesaplanmıştır. Cu katkılı CdTe filmde ise düzlemler arası mesafe $d=3,733\text{ Å}$ ve örgü parametresi $a=6,465\text{ Å}$ 'dür. Cu katkılı CdTe'de örgü sabitinin daha büyük olmasının sebebi örgü içine giren Cu atomlarının çapının Cd ve Te atomlarından büyük olması ve bu nedenle kristal örgünün zorlanarak genişlemesidir.

Cu katkılı CdTe filmin x-ışınları kırınım deseninde de katkılanmamış CdTe gibi aynı yerde tek bir (111) pikinin gözlenmesi, Cu katkısının CdTe içinde yeni bir faz (Cu-Te) oluşumuna yol açmadığını göstermektedir.



Şekil 3.9 CdTe filmin X-ışınları kırınım desenleri

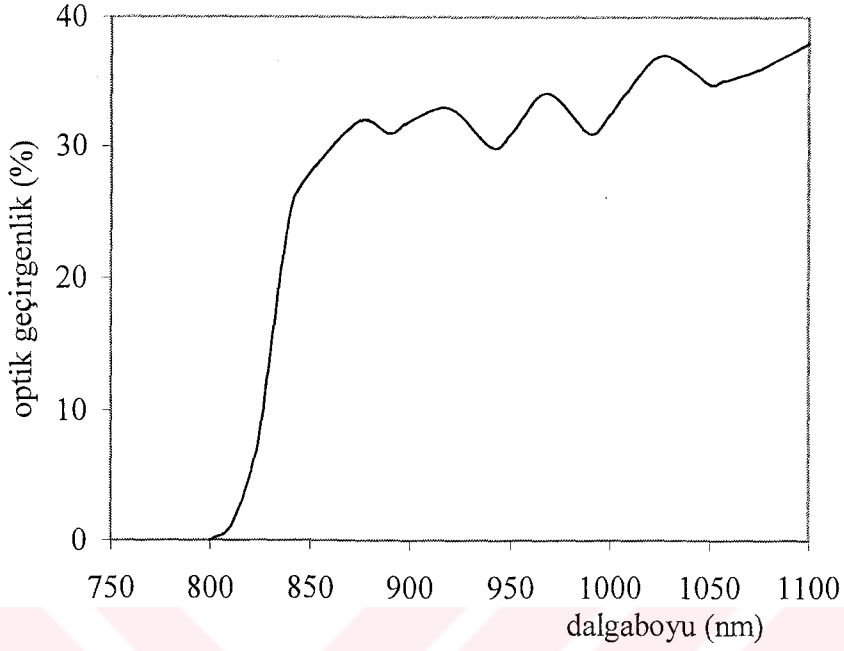


Şekil 3.10 Cu katkılı CdTe filmin X-ışınları kırınım desenleri

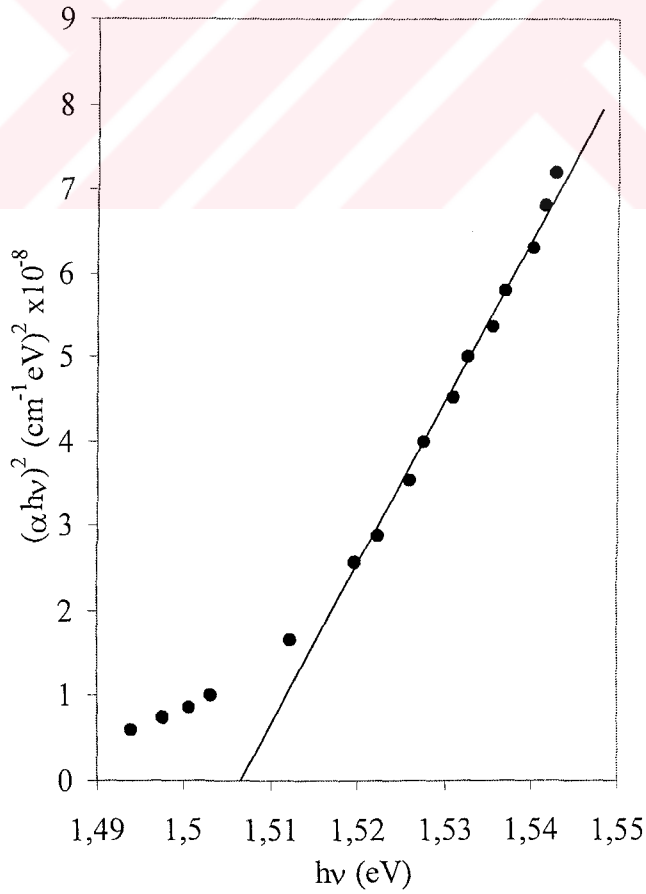
3.5 İnce Film ve Bulk CdTe'nin Optik Özellikleri

İnce film ve tek kristal (111) bulk CdTe'nin optik geçirgenlik spektrumları $\lambda=300-1100$ nm aralığında ölçüldü ve dalga boyuna bağlı absorpsiyon katsayıları hesaplandı. Çizilen absorpsiyon spektrumları kullanılarak ince film CdTe'nin yasak bant aralığı 1,5 eV ve bulk

CdTe'nin yasak bant aralığı 1,45 eV olarak hesaplanandı. İnce film ve bulk CdTe'nin optik geçirgenlik ve absorbsiyon spektrumları şekil 3.11(a,b) ve şekil 3.12(a,b)'de verilmiştir.

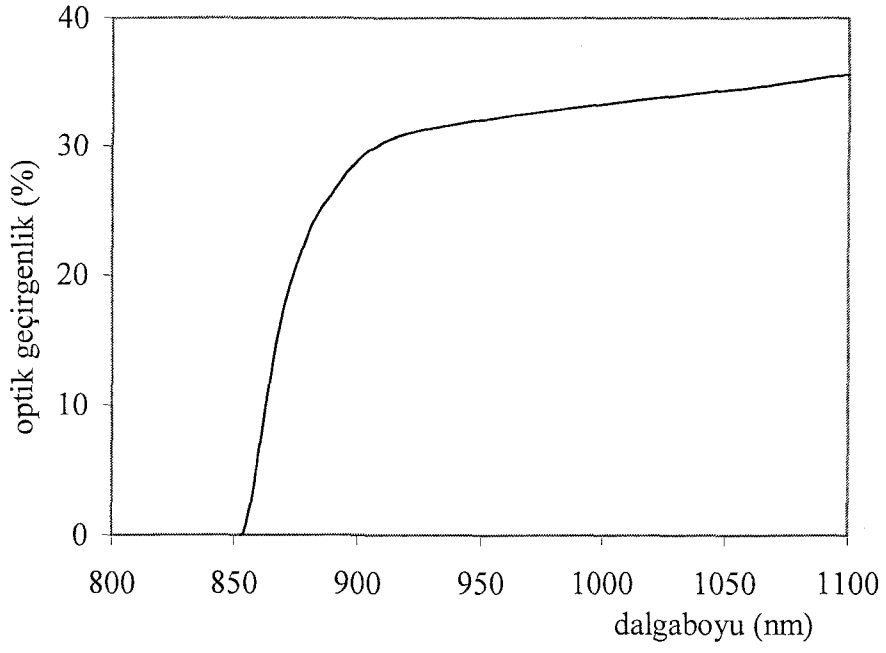


(a)

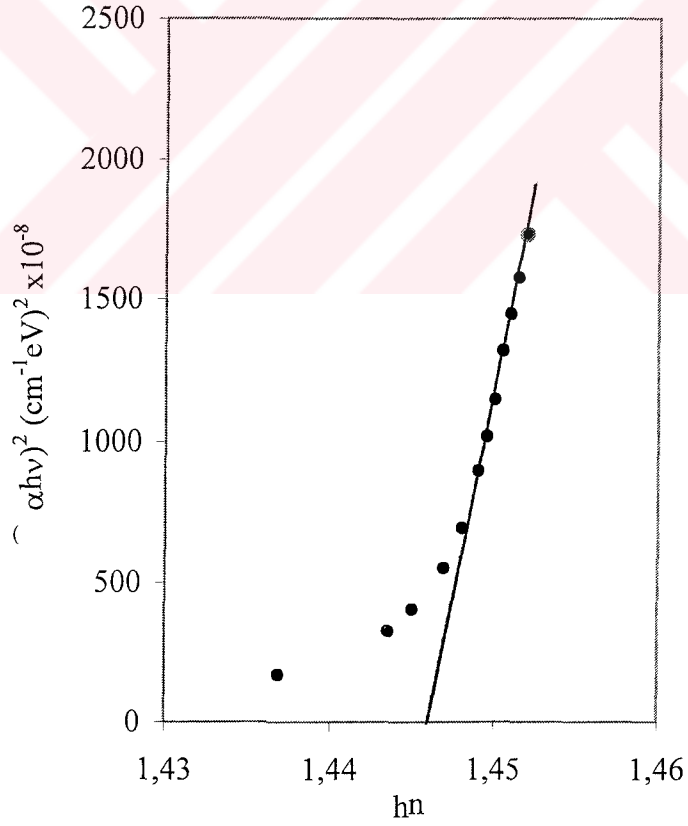


(b)

Şekil 3.11 CdTe filmin ($d=3 \mu\text{m}$), (a) optik geçirgenlik, (b) absorbsiyon spektrumu ($T=300 \text{ K}$).



(a)



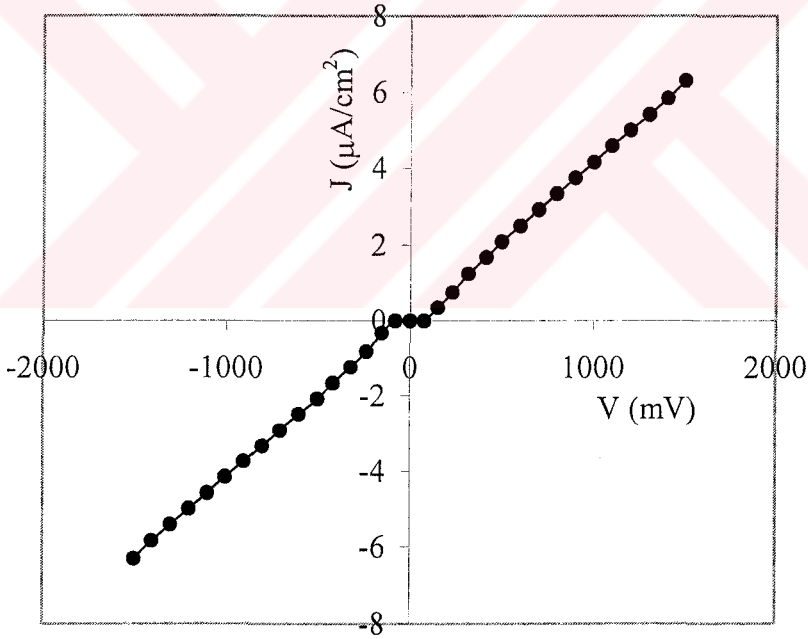
(b)

Şekil 3.12 Bulk CdTe'nin, (a) optik geçirgenlik, (b) absorpsiyon spektrumu (T=300 K).

3.6 İnce Film ve Bulk CdTe'nin Elektriksel Özellikleri

Yakın mesafeli süblimasyon yöntemi ile elde edilen CdTe filmler, kullanılan kaynak malzemesine bağlı olarak p-tipi ve n-tipi olarak elde edilebilirler. CdS/CdTe heteroeklemde p-CdTe kullanıldığı için n-tipi olarak elde edilen CdTe filmler de p-tipine dönüştürülerek elektrik özellikleri incelenmiştir. n-tipi olarak elde edilen CdTe filmler 400 °C'de 30 dakika havada tavlandıktan sonra p-tipine dönüşmüşlerdir.

p-CdTe'ye omik kontak olarak kullanılacak metalin seçimi için Au, Ag ve Ag-In alaşımı kullanıldı. Aynı p-CdTe film üzerinde Au/CdTe/Au, Ag/CdTe/Ag ve Ag-In/CdTe/Ag-In yapılar hazırlanarak akım-gerilim karakteristikleri ölçüldü. Her üç yapıyla da birbirine yaklaşık eşdeğer sonuç elde edildi ve her üç metal için de kontak öz direnci $2,4 \times 10^5 \Omega \text{cm}^2$ olarak hesaplandı (Şekil 3.13).



Şekil 3.13 metal/p-CdTe(film)/metal yapıların akım yoğunluğu-gerilim karakteristiği (Au, Ag ve Ag-In için).

Bu sonuçlar Au, Ag ve Ag-In alaşımının p-CdTe ile özdeş omik kontak sağladığını göstermektedir. Ag, CdTe'deki yüksek mobilitelerinden dolayı hızlı difüze eder (Wolf vd., 2001) bu da CdS/CdTe pillerin parametrelerinin zamanla degradasyonuna sebep olabilir. Ag-In alaşımının difüzyonu daha büyük hacmi nedeniyle daha zor olabileceğinden pillerde kullanımı uygun olabilir.

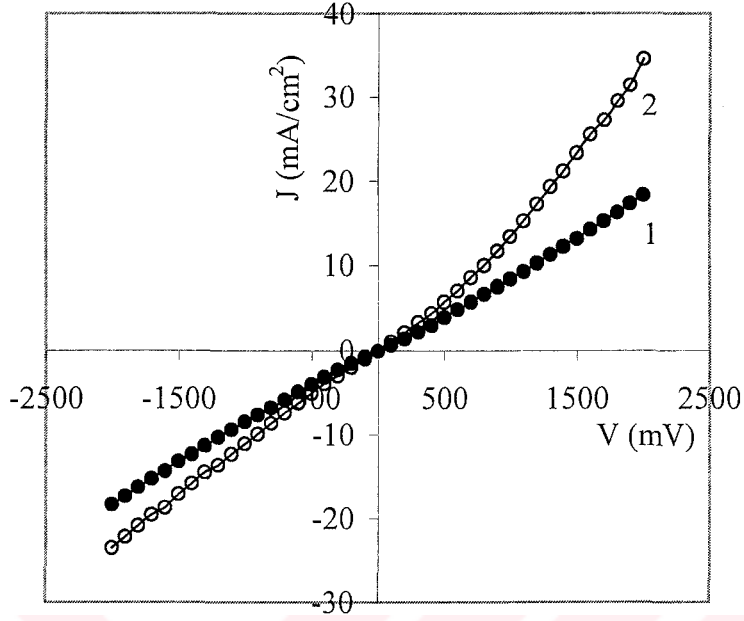
İşlem görmemiş temiz ince film ve bulk p-CdTe örneklerin öz direnç ölçümlerinde omik kontak olarak Ag kullanıldı. Van der Pauw metodu ile yapılan ölçümler sonucu elde edilen p-CdTe filmlerin öz dirençlerinin 10^4 - 10^9 Ωcm aralığında değiştiği gözlemlendi. Bu değişkenliğe temelinde sebep olan, farklı öz dirençte kaynak malzemelerinin kullanılmış olmasıdır. Filmlerin elde edilme şartlarının aynı olarak korunmasına çalışılmasına rağmen sistem şartlarında meydana gelen basınç, kaynak ve altlık sıcaklıkları, film kalınlığı ve homojenliği gibi bir dizi parametrede meydana gelen küçük değişiklikler de filmlerin özelliklerini etkilemektedir. Tek kristal (111) hacimsel p-tipi CdTe'nin Van der Pauw metoduyla ölçülen öz direnci 2×10^5 Ωcm olarak bulundu.

İş fonksiyonu ve direnci yüksek olan CdTe'nin metal kontak ile iyi omiklik sağlaması için direncinin düşürülmesi ve metal ile temas eden yüzey bölgesinin p^+ -katkılı olması için kimyasal aşındırma ve bakır ile katkılama yapıldı.

3.7 Kimyasal Aşındırmanın CdTe'nin Elektriksel Özelliklerine Etkisi

CdTe filmlerde $\text{HNO}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$ (NP) asit ile kimyasal aşındırma yapılmış bölgelere Ag kontaklar yapılarak Ag-CdTe-Ag yapıların akım-gerilim ölçümleri yapıldı ve asit uygulanan bölgede kontak öz direncinin $2,4 \times 10^5$ Ωcm^2 'den $1,1 \times 10^2$ Ωcm^2 'ye düştüğü ölçüldü. Asit uygulanmış bölgede ölçülen Ag-CdTe-Ag yapıların akımyoğunluğu-gerilim grafiği şekil 3.14'de verilmiştir.

Bu aşındırma CdTe yüzeyini oksitlerden ve istenmeyen artıklardan temizlemesinin yanısıra yüzeyi pürüzsüzleştirmekte ve Te-zengin bir tabaka yaratarak yüzeyin p^+ -katkılı olmasını sağlamaktadır. Böylece metal ile CdTe arasındaki Schottky engeli alçalmakta ve kontak direnci azalmaktadır (Woods vd., 1998). Kimyasal aşındırma uygulanmış CdTe filmlerden n-tipi olanların tipinin değişmediği ancak p-tipi olanların yüzeyinde tipinin iyileştiği gözlemlendi.



Şekil 3.14 Kimyasal aşındırma uygulanmış CdTe filmin akım yoğunluğu-gerilim karakteristiği, (1) karanlıkta, (2) aydınlıkta.

3.8 Bakır Katkısının CdTe'nin Elektriksel Özelliklerine Etkisi

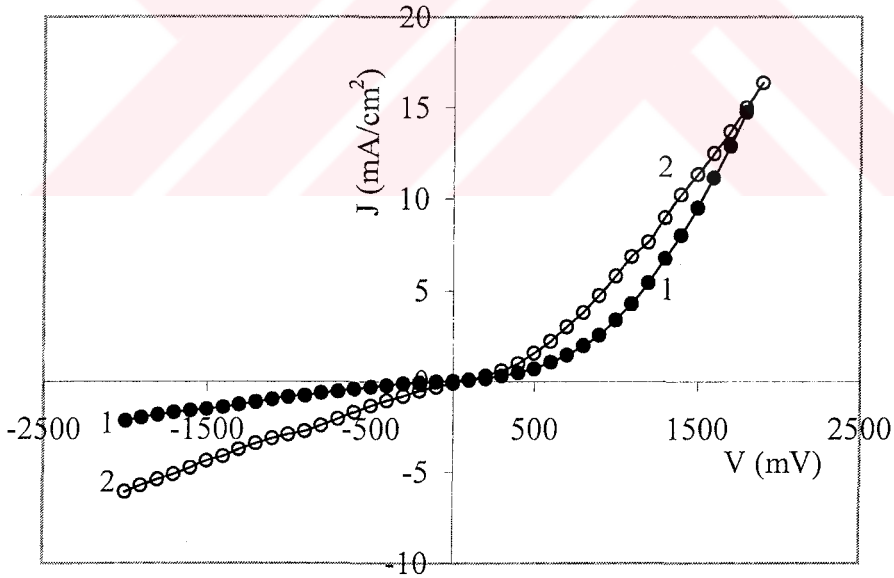
Bakır CdTe'de akseptör özelliği gösteren bir katkı gibi davranır (Dobson, K.D., vd., 2000). Bu nedenle p-tipi CdTe'nin direncini düşürmesi ve tipini iyileştirmesi beklenir. Bu nedenle p-CdTe'ye termal difüzyon yöntemiyle Cu katkısı yapıldı ve p-CdTe'nin elektrik ve optik özelliklerine etkisi incelendi.

p-CdTe üzerine vakumda elektron demeti buharlaştırma yöntemiyle 30-70 nm kalınlığında Cu filmi kaplandı. Cu/p-CdTe yapılar 10^{-1} Torr'luk vakumda 400 °C'de 30 dakika tavlandılar. Böylece Cu'nun CdTe filmin içine tamamen girmesi sağlandı. Cu katkılanmasıyla CdTe filmlerin öz dirençlerinin 10^4 - 10^9 Ωcm 'den 10^{-1} - 10^2 Ωcm 'ye düştüğü görüldü.

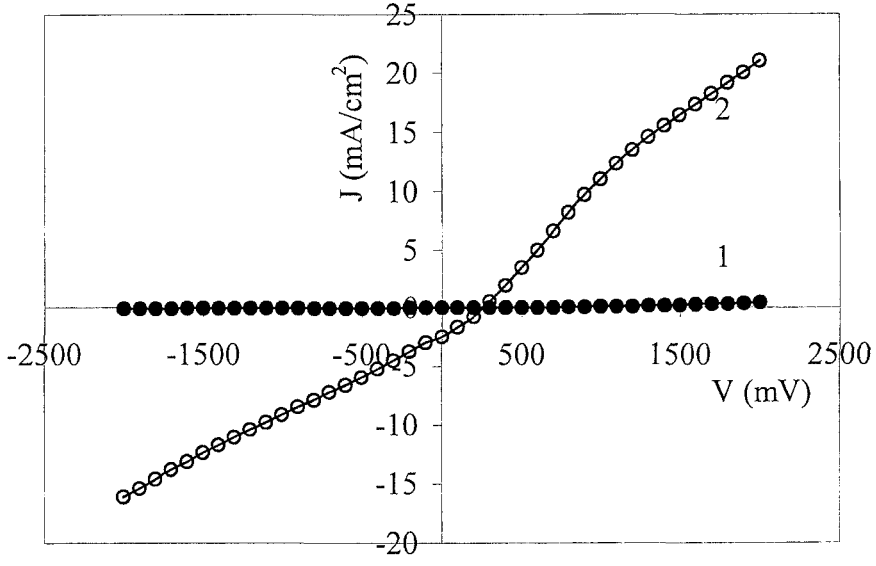
3.9 CdS'nin Kristalik Yapısının CdS/CdTe Heteroeklemlerin Özelliklerine Etkisi

CdS/CdTe heteroeklemlerde pencere görevi yapan CdS'nin kristal yapısı pil karakteristiklerini etkilemektedir. Şekil 3.15 ve şekil 3.16, sırasıyla hiçbir işlem görmemiş CdS(kübik)/CdTe ve CdS(hekzagonal)/CdTe heteroeklemlerin akım yoğunluğu-gerilim karakteristiklerini göstermektedir.

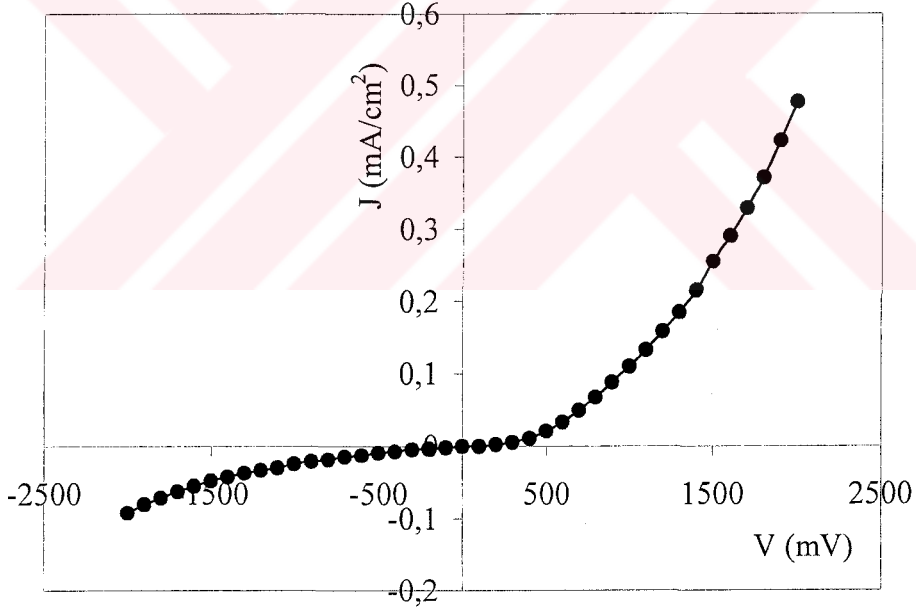
Hazırladığımız CdS(kübik)/CdTe ve CdS(hekzagonal)/CdTe heteroeklemlerin her ikisinin de doğrultma katsayısı 5,3'tür ($\pm 1V$ için). CdS(kübik)/CdTe eklemin fotoduyarlılık katsayısı 2,9 olurken CdS(hekzagonal)/CdTe ekleminde bu katsayı $2,7 \times 10^2$ olmuştur. CdS(kübik)/CdTe heteroekleminde açık devre gerilimi $V_{oc} = 142 \text{ mV}$ ve kısa devre akım yoğunluğu $J_{sc} = 0,13 \text{ mA/cm}^2$, CdS(hekzagonal)/CdTe heteroekleminde ise açık devre gerilimi $V_{oc} = 310 \text{ mV}$ ve kısa devre akım yoğunluğu $J_{sc} = 2,15 \text{ mA/cm}^2$ 'dir (Şekil 3.17).



Şekil 3.15 CdS (kübik)/CdTe heteroeklemin akım yoğunluğu-gerilim karakteristikleri, (1) karanlıkta, (2) aydınlıkta.

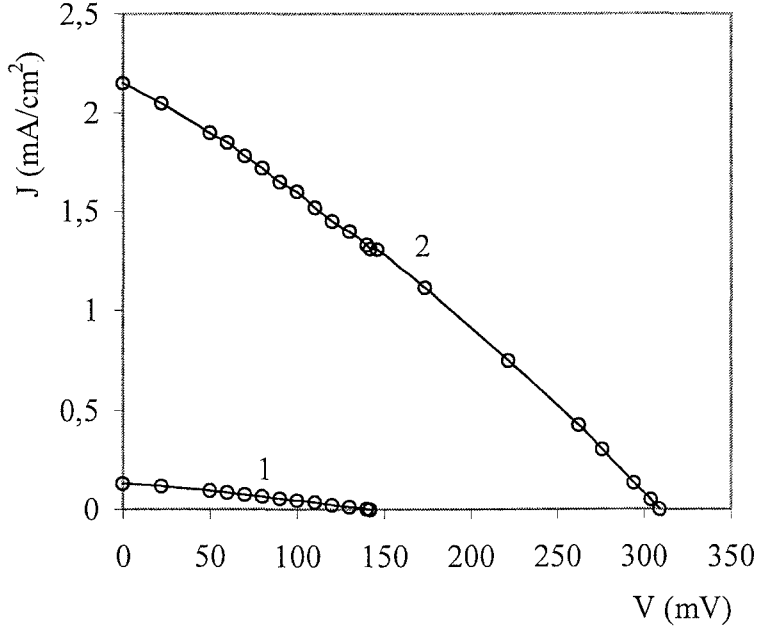


(a)

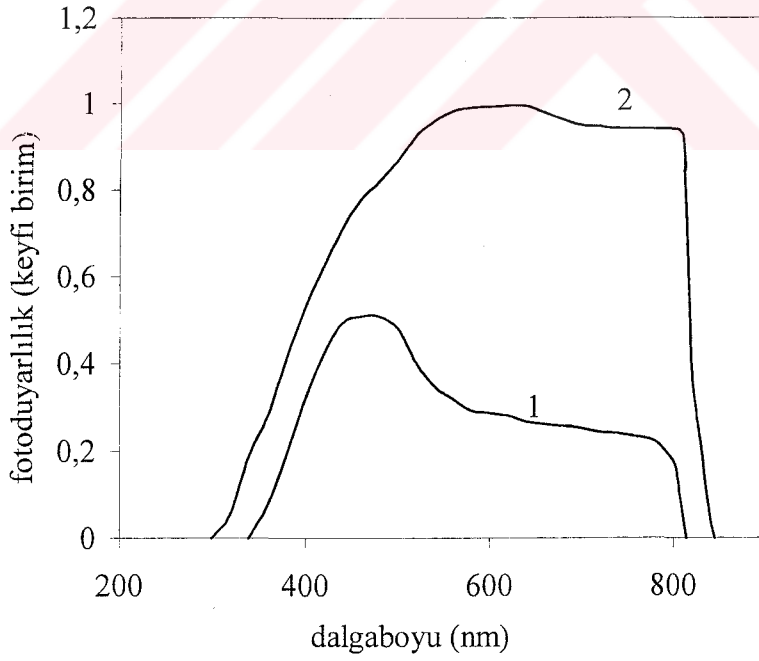


(b)

Şekil 3.16 CdS/(hekzagonal)/CdTe heteroeklemin akım yoğunluğu-gerilim karakteristikleri, (a): (1) karanlıkta, (2) aydınlıkta, (b): karanlıkta (büyütülmüş)



Şekil 3.17 (1) CdS(kübik)/CdTe, (2) CdS(hekzagonal)/CdTe heteroeklemlerin fotoakım yoğunluğu-gerilim karakteristikleri.



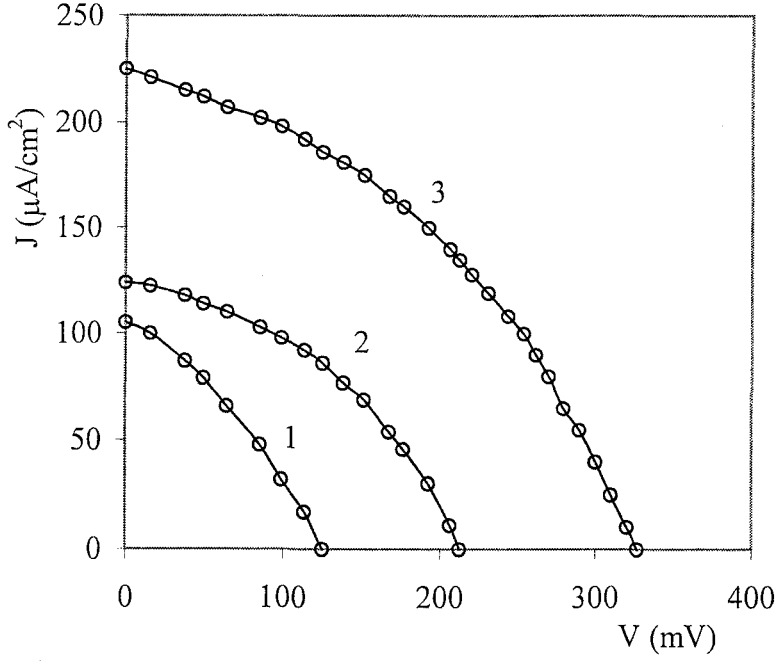
Şekil 3.18 (1) CdS(kübik)/CdTe, (2) CdS(hekzagonal)/CdTe heteroeklemlerin fotoduyarlılık spektral dağılımları.

Böylece CdS(hekzagonal)/CdTe heteroeklemin fotovoltaiik parametreleri, CdS(kübik)/CdTe heteroeklem parametrelerinden daha yüksektir ve fotoduyarlılık bölgesi daha geniştir (Şekil 3.18). Bu sonuçların nedeni hekzagonal CdS filmin örgü parametresinin ($c=6,672 \text{ Å}$), kübik CdS'e ($a=5,821 \text{ Å}$) göre kübik CdTe ($a=6,407 \text{ Å}$) ile daha uyumlu olması gösterilebilir. Elde ettiğimiz kübik CdS ile kübik CdTe arasındaki uygunsuzluk parametresi %9,6 ve hekzagonal CdS ile kübik CdTe arasındaki uygunsuzluk parametresi %4 olarak hesaplandı. Eklem bölgesinde örgü parametrelerinin uyumsuzluğundan dolayı oluşan dislokasyonların konsantrasyonu, iyi heteroeklem oluşumunu ve dolayısıyla eklemin fotovoltaiik parametrelerini etkiler. Bu nedenle CdS/CdTe heteroeklemlerde, kübik CdS yerine hekzagonal CdS tercih edilmelidir.

3.10 CdCl₂'nin CdS/CdTe Heteroeklemlerin Özelliklerine Etkisi

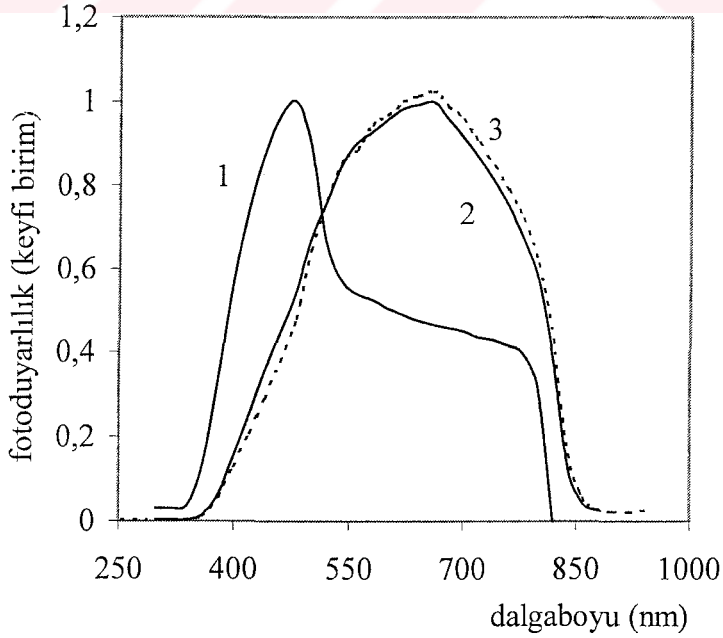
CdCl₂'nin, CdS/CdTe heteroeklemlerin fotovoltaiik karakteristiklerine etkisini doğrudan gözlemlemek amacıyla CdS ve CdTe arasına CdCl₂ buharlaştırılarak cam/TCO/CdS(kübik)/CdCl₂/CdTe/Ag yapılar hazırlandı. CdCl₂, vakumda elektron demeti buharlaştırma yöntemi ile 50 nm kalınlığında kaplandı. CdCl₂'nin difüzyonu için örnekler 400°C'de havada 15'er dakika tavlандılar. Tavlamalardan önce ve sonra heteroeklemlerin akım-gerilim karakteristikleri ve fotoduyarlılığın spektral dağılımı ölçümleri yapıldı.

Şekil 3.19'da CdTe/CdS eklemlerin aydınlıktaki akım-gerilim karakteristiği gösterilmiştir. CdCl₂ uygulanmış eklemlerde termik tavlamalardan sonra açık devre gerilimleri ilk tavlamadan sonra ($t=15 \text{ dk}$) $V_{oc}=120 \text{ mV}$ 'dan $V_{oc}=213 \text{ mV}$ 'a ve ikinci tavlamadan sonra ($t=15 \text{ dk}$) $V_{oc}=327 \text{ mV}$ 'a artarken kısa devre akım yoğunlukları ilk tavlamada $J_{sc}=104 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 'den $J_{sc}=124 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 'ye ve ikinci tavlamadan sonra $J_{sc}=225 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 'ye artmıştır. Pillerin fill faktörü ilk tavlamada $FF=0,28$ 'den $FF=0,34$ 'a artarken 2. tavlamada az miktarda ($FF=0,33$) düşmüştür.



Şekil 3.19 CdCl_2 uygulanmış CdS/CdTe heteroeklemin fotoakım yoğunluğu-gerilim karakteristikleri, (1) tavlamadan önce, (2) 1. tavlamadan sonra ($t=15\text{dk}$), (3) 2. tavlamadan sonra ($t=15\text{dk}$).

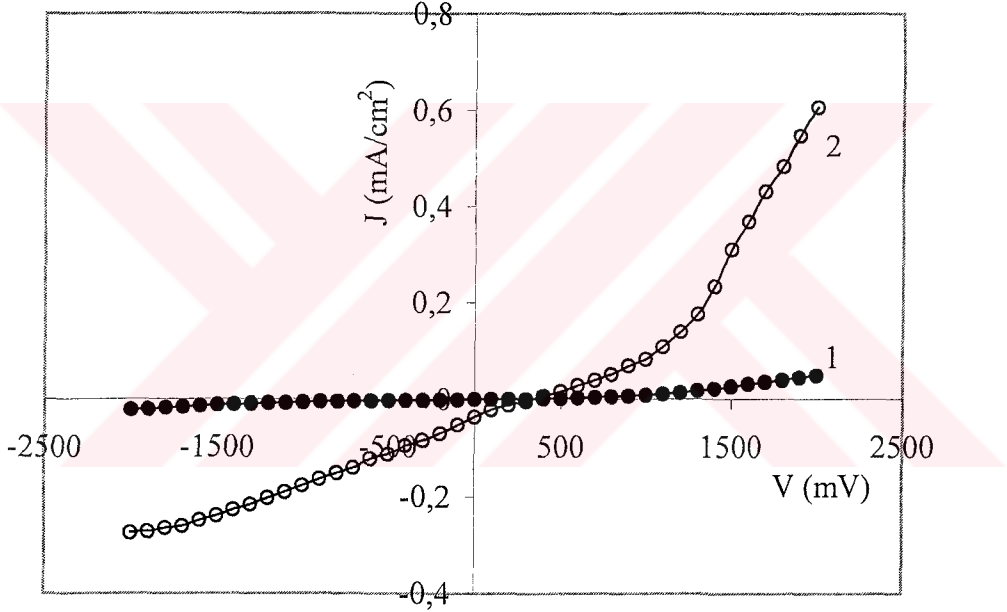
Termik tavlamadan sonra pillerin fotoduyarlılık spektrumunda, CdTe 'nin etkin olduğu uzun dalgaboyu bölgesinde, artış gözlenmiştir (Şekil 3.20).



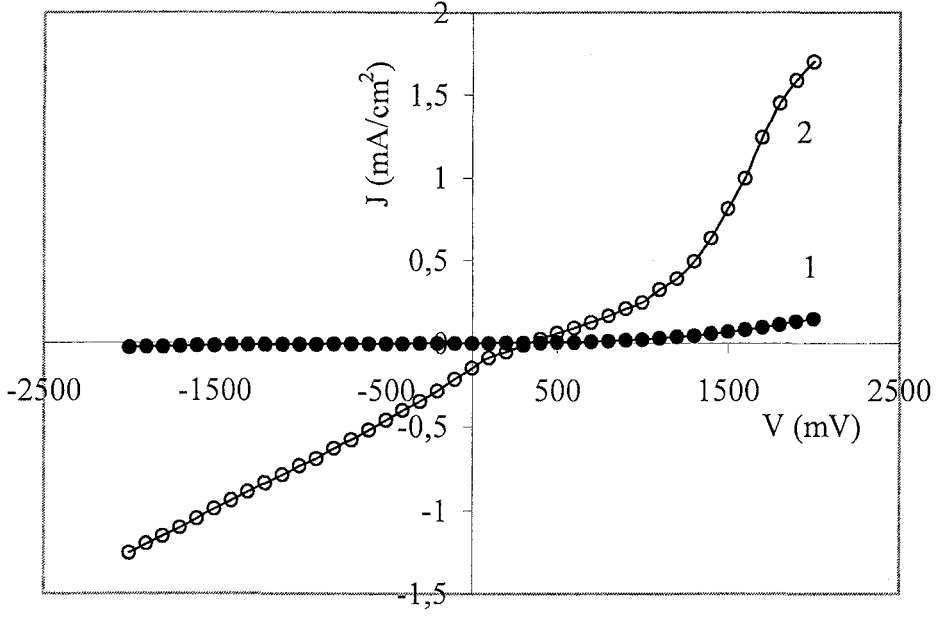
Şekil 3.20 CdCl_2 uygulanmış CdS/CdTe heteroeklemin fotoduyarlılık spektral dağılımı, (1) tavlamadan önce, (2) 1. tavlamadan sonra ($t=15\text{dk}$), (3) 2. tavlamadan sonra ($t=15\text{dk}$).

CdCl_2 uygulamasının eklemlerin fotovoltatik parametrelerini iyileştirmesi ve CdTe 'nin fotoduyarlılık üzerindeki etkisini artırması, CdCl_2 'nin ve termik tavlamanın filmlerdeki tanecik boyutlarını büyütüp filmlerin kalitesini iyileştirmesi ve eklem arayüzeyindeki iç difüzyonu artırarak eklem özelliklerini iyileştirmesine bağlanabilir (Moutinho vd, 1997 ve Okamoto vd, 2001b).

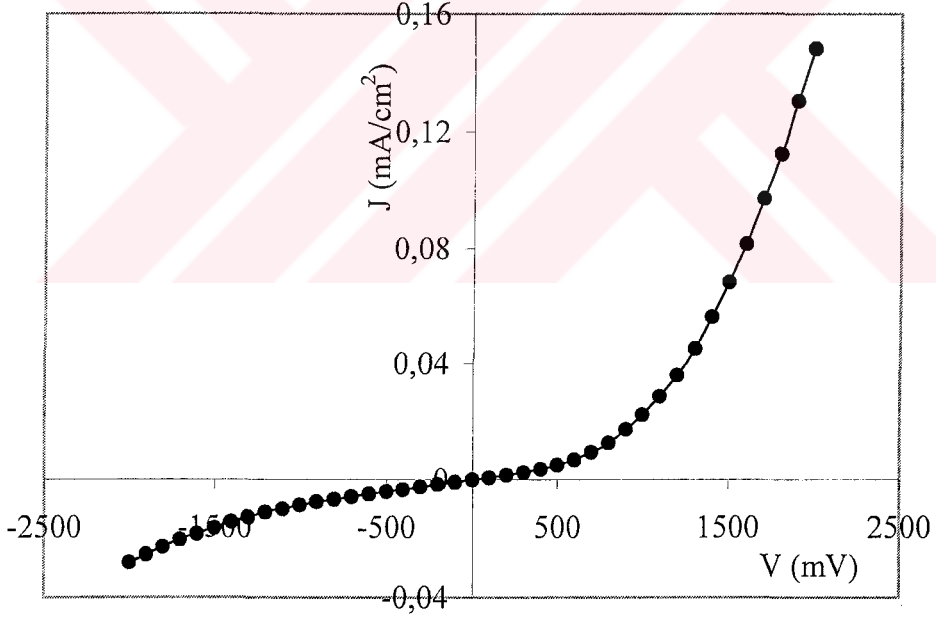
Şekil 3.21 ve şekil 3.22(a,b) sırasıyla CdS/CdTe heteroeklemin CdCl_2 difüzyonu ($T=400\text{ }^\circ\text{C}$, $t=30\text{dk}$) yapılmadan önceki ve sonraki akım yoğunluğu-gerilim karakteristiklerini göstermektedir. Bu eklemden doğrultma katsayısı CdCl_2 uygulamasıyla 1,5'dan 4,2'ye ($\pm 1\text{V}$ için), fotoduyarlılık katsayısı 20'den 60'a yükselmiştir.



Şekil 3.21 CdS/CdTe heteroeklemin akım yoğunluğu-gerilim karakteristikleri, (1) karanlık, (2) aydınlık (CdCl_2 uygulamasından önce).



(a)



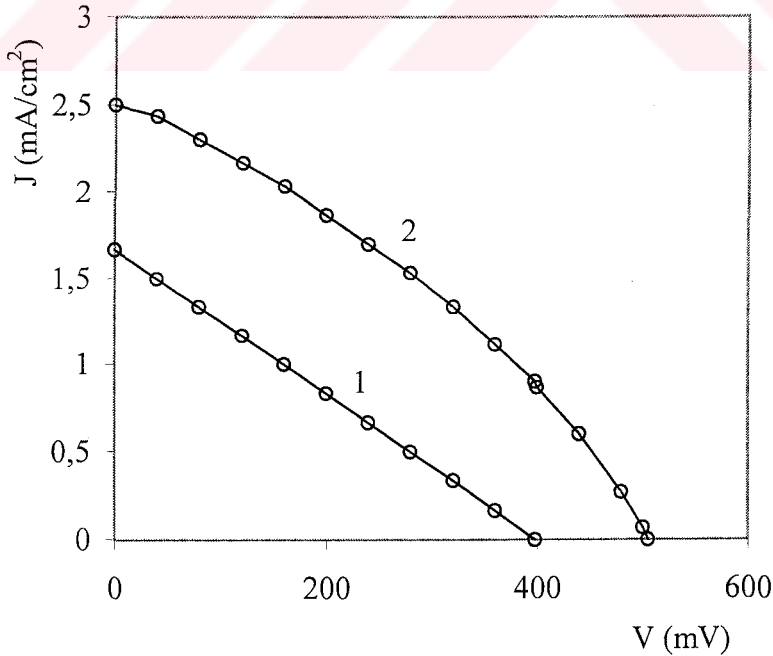
(b)

Şekil 3.22 CdCl₂ uygulanmış CdS/CdTe heteroeklemin akım yoğunluğu-gerilim karakteristikleri, (a): (1) karanlıkta, (2) aydınlıkta, (b): karanlıkta (büyütülmüş).

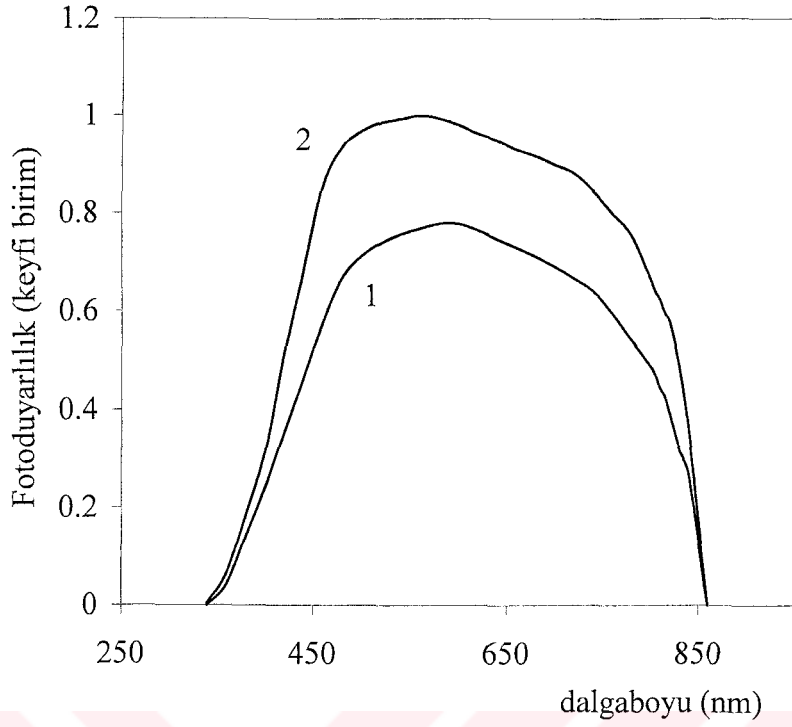
3.11 Kimyasal Aşındırmanın CdS/CdTe Heteroeklemlerin Özelliklerine Etkisi

CdS/CdTe heteroeklemlerde kimyasal aşındırma CdTe'ye alt kontakten önce uygulanır ve amaç direnci düşük bir kontak elde etmektir. Bu amaçla heteroeklemlerde CdTe üzerine metanol-CdCl₂ çözeltisi ile CdCl₂ kaplanmış ve havada 30 dakika, 415 °C'de tavllanmış örneklerde alt kontakten önce CdTe'nin bir bölgesine nitrik-fosforik asitle 30 saniye kimyasal aşındırma yapılmıştır. Bu işlemin sonunda aşındırma uygulanmayan bölgedeki kontakten yapılan ölçümde açık devre gerilimi $V_{oc}= 400$ mV, kısa devre akım yoğunluğu $J_{sc}=1,67$ mA/cm² ve fill faktörü $FF=0,25$ olurken aşındırma yapılmış bölgede açık devre gerilimi $V_{oc}= 505$ mV, kısa devre akım yoğunluğu $J_{sc}=2,5$ mA/cm² ve fill faktörü $FF=0,3$ olmuştur (Şekil 3.23) ve eklem fotoduyarlılığında artış olmuştur (Şekil 3.24).

Kimyasal aşındırma neticesinde aşındırılmış bölge yüzeyinden Cd atom konsantrasyonu azalmakta ve böylece Te-zengin bir tabaka yaratılmaktadır (Woods vd.,1998). Te-zengin CdTe'nin p-tipi özelliği iyileştiği ve kontakta bariyer genişliği darldığı için bu bölgeye yapılan kontakın direnci daha düşük ve omik olmaktadır (Fritsche vd, 2002). Oluşan daha iyi omik kontak ile eklem parametreleri iyileşmektedir.



Şekil 3.23 NP asit ile (1) dağlanmamış, (2) dağlanmış CdS/CdTe heteroeklemin fotoakım yoğunluğu-gerilim karakteristikleri.



Şekil 3.24 NP asit ile (1) dağlanmamış, (2) dağlanmış CdS/CdTe heteroeklemin fotoduyarlılık spektral dağılımları

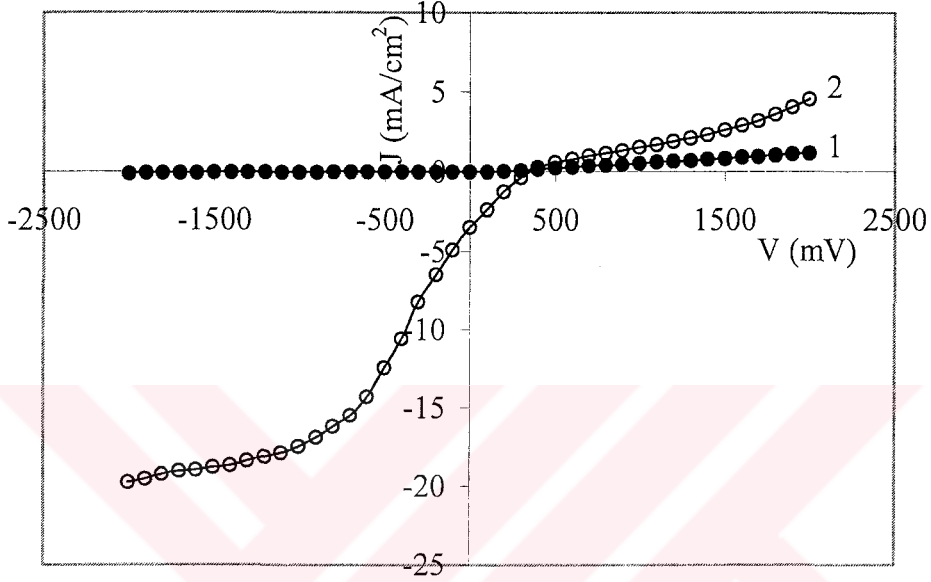
3.12 Cu Katkısının CdS/CdTe Heteroeklemlerin Özelliklerine Etkisi

Kimyasal püskürtme ile hazırlanan heteroeklemlerde Ag-In alt kontakdan önce CdTe üzerine 5 nm kalınlığında ara yüzey olarak Cu buharlaştırıldı. Şekil 3.25(a,b) bu eklemin akım yoğunluğu-gerilim karakteristiklerini göstermektedir. Bu eklemden açık devre gerilimi $V_{oc}=345$ mV, kısa devre akım yoğunluğu $J_{sc}=3,5$ mA/cm²'dir. Eklemin doğrultma katsayısı 11 ve fotoduyarlılık katsayısı $2,6 \times 10^2$ 'dir.

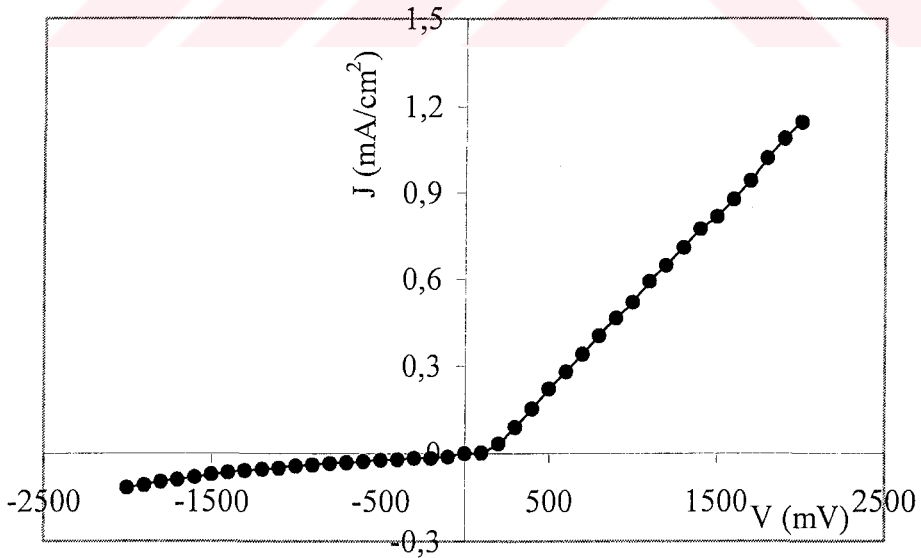
CdS/CdTe piller üzerine Cu ile ilgili yapılan araştırmalarda, Cu filmi ara yüzey tabakası olarak omik kontakdan önce buharlaştırılmaktadır (Dobson vd., 2000 ve Batzner vd., 2001) veya arayüzey veya omik kontak olarak kullanılan metale Cu katkısı yapılmaktadır (Batzner vd., 2001 ve Okamoto vd, 2001b). Kalın Cu filmin difüzyon kaynağı ve aynı zamanda kontak malzemesi olarak kullanılması üzerine bilgi yoktur.

Bu özelliklerin araştırılması için Cu başka eklemlerde doğrudan kontak malzemesi olarak kullanıldı. Bunun için CdTe üzerine Cu daha kalın (72 nm) olarak buharlaştırıldı. Vakumda 400°C'da 5 dakikalık termal difüzyon ile CdTe'nin Cu ile katkılanması sağlandı. Difüzyondan

önce açık devre gerilimi $V_{oc} = 456$ mV, kısa devre akım yoğunluğu $J_{sc} = 7$ mA/cm²'dir. Difüzyondan sonra ise açık devre gerilimi $V_{oc} = 550$ mV, kısa devre akım yoğunluğu $J_{sc} = 32$ mA/cm² olmuştur. Şekil 3.26 ve şekil 3.27 CdS/CdTe(Cu) heteroeklemlerin difüzyondan önce ve sonra akım yoğunluğu-gerilim karakteristiklerini göstermektedir. Pillerin fill faktörü difüzyondan sonra 0,28'den 0,38'e artarken verim % 0,9'dan % 6,8'e yükselmiştir (Şekil 3.28) ve fotoduyarlılıkları artmıştır (Şekil 3.29).



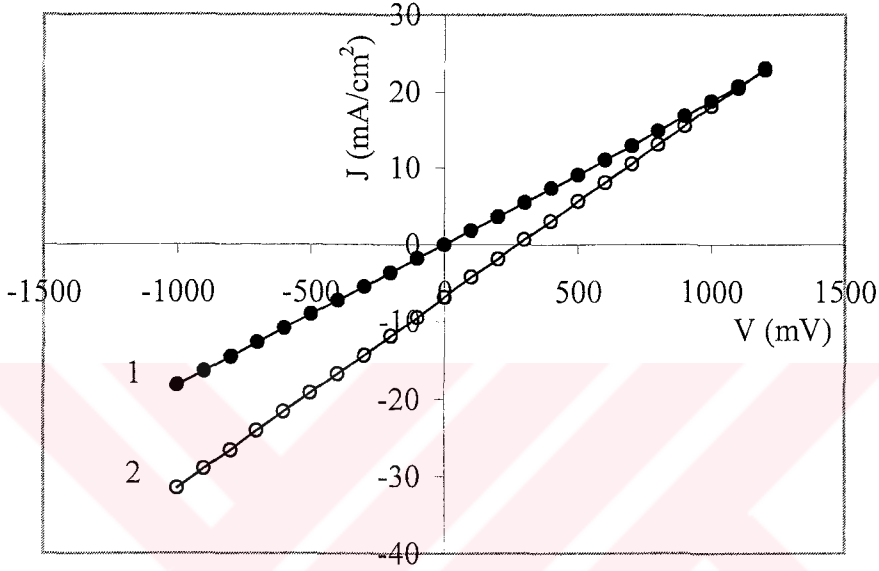
(a)



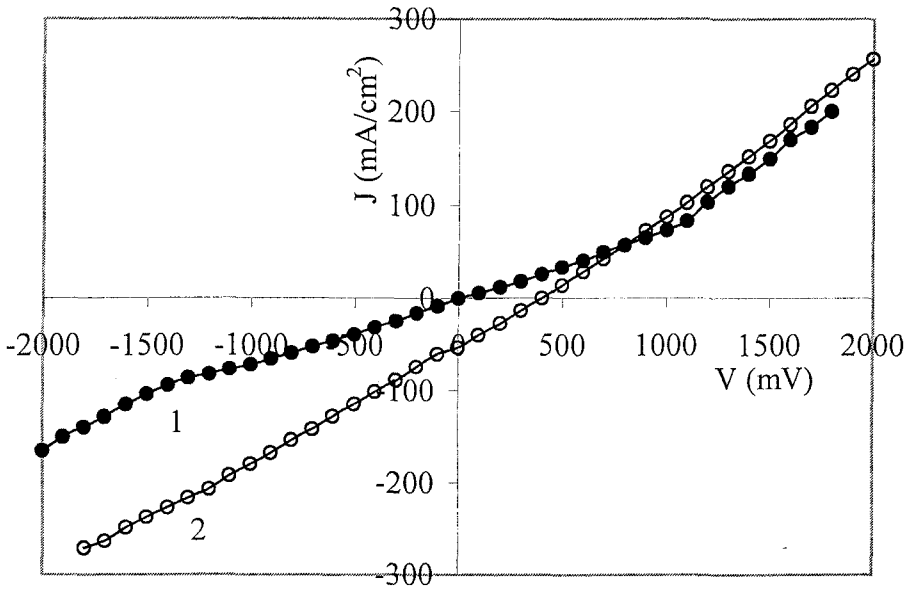
(b)

Şekil 3.25 Alt kontağa arayüzey olarak Cu kaplanmış ($d_{Cu} = 5$ nm) CdS/CdTe heteroeklemin akım yoğunluğu-gerilim karakteristikleri, (a): (1) karanlık, (2) aydınlık, (b): karanlık (büyütülmüş).

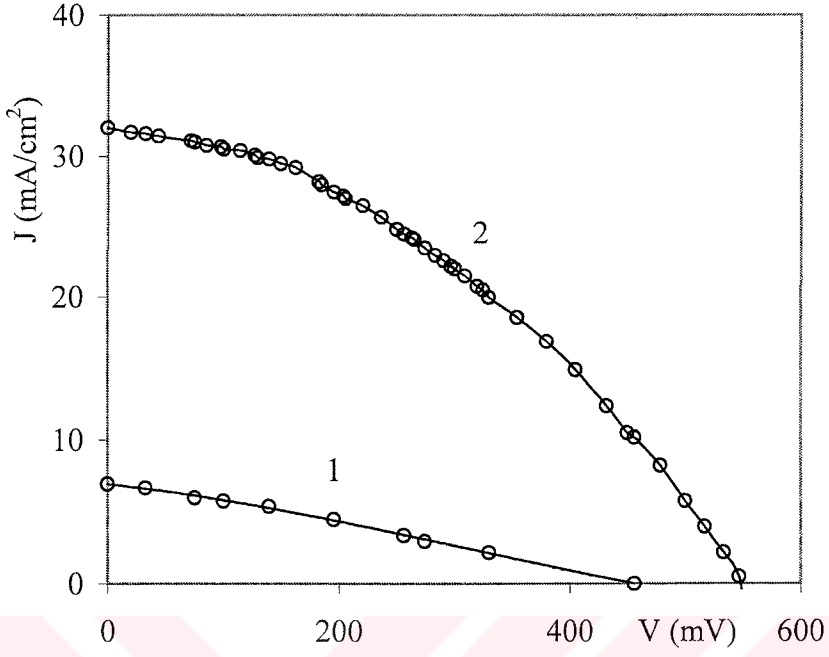
Şekil 3.25a'da doğru yönündeki pozitif aydınlık akımın artan gerilimle az miktarda arttığı görülmektedir. Bu olaya roll-over denir ve bu durumda bu akım yaklaşık sabit kalır. Roll-over'ın sebebi pilin kontaklarının iyi omik olmamasıdır ve aynı zamanda fill faktörünü azaltan bir etkidir (Romeo vd., 2000 ve Leimkühler vd., 2001).



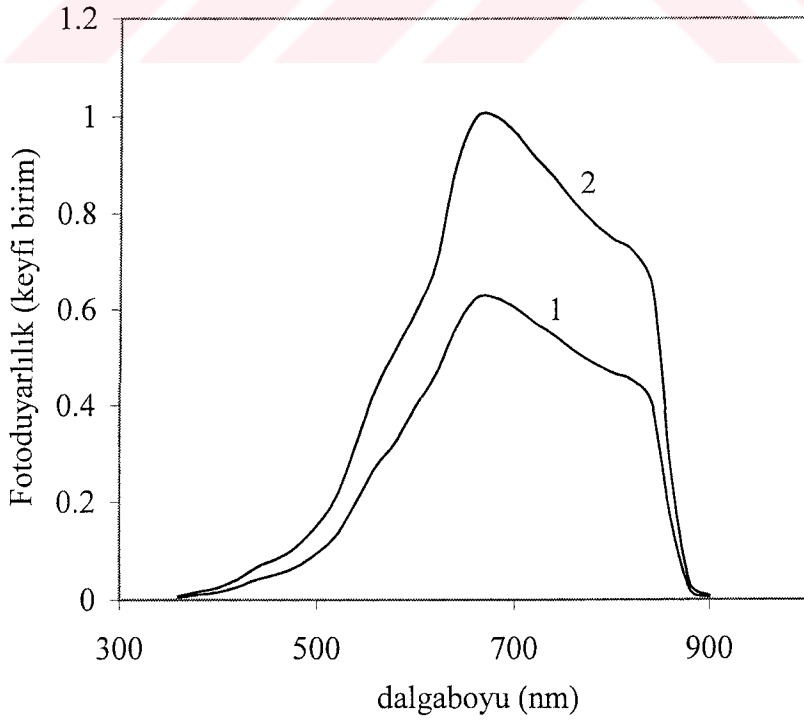
Şekil 3.26 Cu alt kontaklı ($d_{Cu}=72$ nm) CdS/CdTe(Cu) heteroeklemin akım yoğunluğu-gerilim karakteristikleri, (1) karanlık, (2) aydınlık (Difüzyondan önce)



Şekil 3.27 Cu alt kontaklı ($d_{Cu}=72$ nm) CdS/CdTe(Cu) heteroeklemin akım yoğunluğu-gerilim karakteristikleri, (1) karanlık, (2) aydınlık (Difüzyondan sonra)



Şekil 3.28 Cu alt kontaklı ($d_{Cu}=72$ nm) CdS/CdTe(Cu) heteroeklemin fotoakım yoğunluğu-gerilim karakteristikleri, (1) difüzyondan önce, (2) difüzyondan sonra

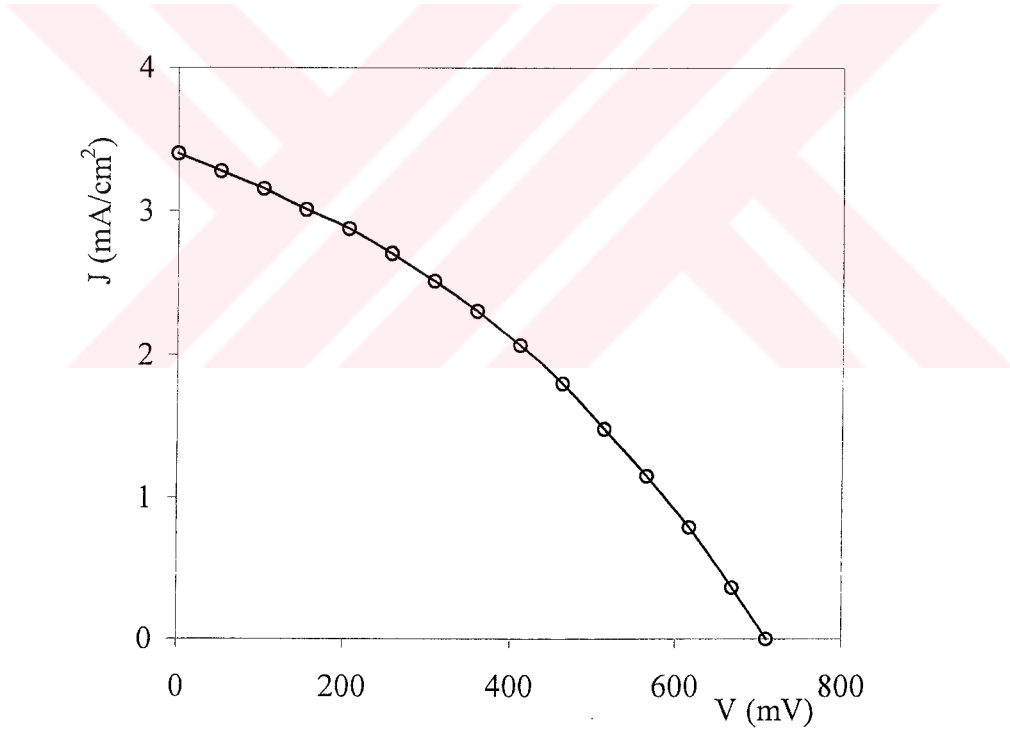


Şekil 3.29 Cu alt kontaklı ($d_{Cu}=72$ nm) CdS/CdTe(Cu) heteroeklemin fotoduyarlılık spektral dağılımı, (1) difüzyondan önce, (2) difüzyondan sonra

3.13 CdS/CdTe(bulk) Heteroeklemlerin Özellikleri

Bölüm 2.3.2’de anlatıldığı şekilde hazırlanan heteroeklemlerin aydınlık ve karanlıkta akım-gerilim karakteristikleri ölçüldü

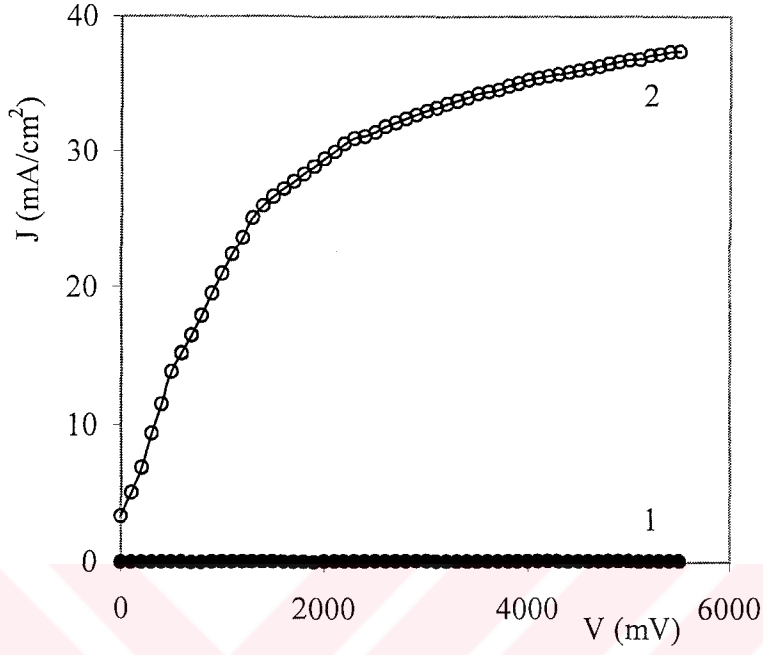
Bu heteroeklemden CdS’ye omik kontak olarak Ga-In alaşımı kullanıldı ve CdTe’ye Ag-In alaşımı omik kontakın yanısıra Cu, kontak öncesi arayüzey olarak değil kontak olarak kullanıldı. Kontaklar buharlaştırılmadan önce NP asit ile yüzeye kimyasal aşındırma uygulandı. Bu işlemler sonucunda asit ile aşındırılmış yüzeydeki Cu kontakla $V_{oc}=720$ mV açık devre gerilimi ve $J_{sc}=3,6$ mA/cm² kısa devre akım yoğunluğuna ulaşılırken (Şekil 3.30) diğer kontaklarla $V_{oc}=650$ mV açık devre gerilimi ve $J_{sc}=2$ mA/cm² kısa devre akım yoğunluğu elde edilmiştir.



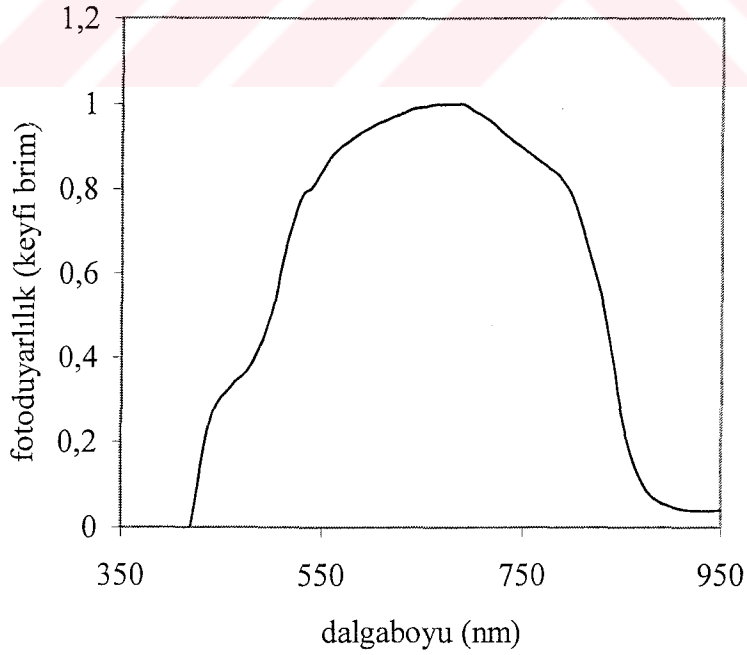
Şekil 3.30 CdS/CdTe(bulk) heteroeklemin fotoakım yoğunluğu-gerilim karakteristiği

Heteroeklemin fotoduyarlılık katsayısı 3×10^2 ’dir ($V=-2V$ için) ve uygulanan ters gerilimle aydınlık akımın artış oranı karanlık akıma göre fazla olduğu için fotoduyarlılık artmaktadır (Şekil 3.31). Yüksek açık devre gerilimiyle birlikte fotoduyarlılık katsayısının da yüksek olması ve eklemin 400-900 nm dalgaboyu aralığında iyi fotoduyarlılığa sahip olması (Şekil

3.32) CdS/CdTe heteroeklemin fotodedektör olarak da kullanılması için uygun olabileceğini göstermektedir.



Şekil 3.31 CdS/CdTe(bulk) heteroeklemin ters yön akım yoğunluğu-gerilim karakteristiği (1) karanlık, (2) aydınlık

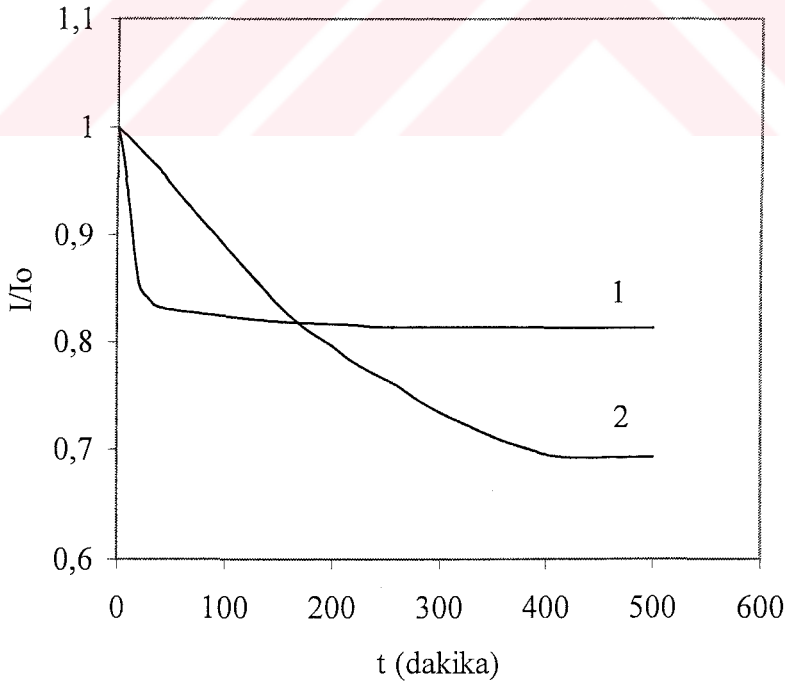


Şekil 3.32 CdS/CdTe(bulk) heteroeklemin fotoduyarlılık spektral dağılımı.

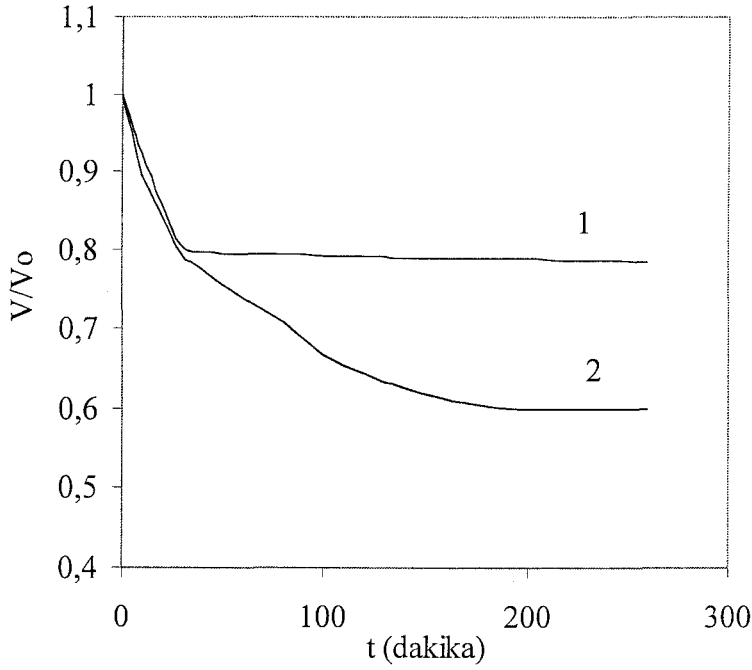
3.14 Elektriksel Stresin CdS/CdTe Pillerin Performansına Etkisi

İnce film CdS/CdTe(Cu) pillerin performansı doğru yönde (+2V) ve ters yönde (-2V) karanlıkta ve oda sıcaklığında uygulanan gerilimlerle test edildi. Ölçümler seri olarak ilk 2 saat için 10 dakikada bir, sonraki 3 saat için 20 dakikada bir ve daha sonraki ölçümler 0,5 saatte bir yapıldı. Toplam test süresi her iki yön gerilim için 12'şer saattir. Şekil 3.33 kısa devre akımının ters ve doğru yön gerilimler altındaki değişimini göstermektedir. Şekil 3.34 ise açık devre geriliminin yine ters ve doğru yön gerilimler altındaki değişimini göstermektedir.

Şekil 3.31 ve şekil 3.32'den görüleceği gibi V_{oc} ve I_{sc} ilk değerlerine kıyasla yaklaşık %15-40 oranında azalmış ve daha sonra sabit kalmışlardır. V_{oc} ve I_{sc} 'nin azalma süreleri (doyuma ulaşana kadar) ters gerilim altında (yaklaşık 0,5 saat) doğru gerilime (yaklaşık 5 saat) göre daha azdır. Ayrıca hem V_{oc} hem de I_{sc} 'nin degradasyonları ters gerilim altında daha hızlıdır. Pil verimi ters gerilim altında 0,5 saat içinde %6,8'den %4,5'a düşmüştür



Şekil 3.33 CdS/CdTe(Cu) pilde kısa devre akımının (1) ters yön (= -2V) ve (2) doğru yön (+2V) gerilim stres süresine bağlı değişimi.



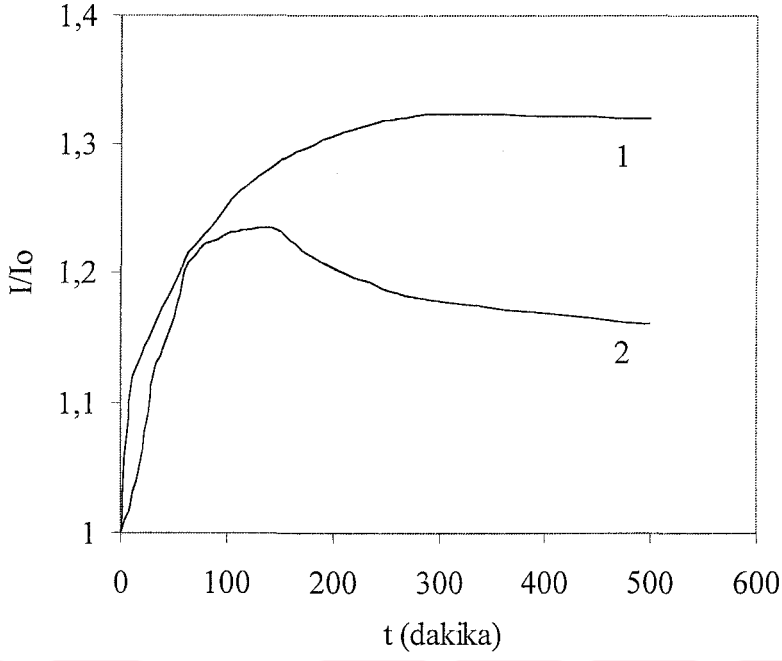
Şekil 3.34 CdS/CdTe(Cu) pilde açık devre geriliminin (1) ters yön ($= -2V$) ve (2) doğru yön ($+2V$) gerilim stres süresine bağlı değişimi.

Hızlı degradasyonun sebebi CdTe içindeki difüzyonunu tamamlamamış Cu_i^+ iyonlarının elektrik alan etkisi ile elektrodifüzyonu sonucu eklem özelliklerini bozması olabilir. Ayrıca eklemi aşip CdS'e ulaşan Cu iyonları n-CdS'de akseptör katkı gibi davranarak (Dzhafarov vd., 1999 ve Narayanan vd., 1999) direncin artmasına, dolayısı ile akımın azalmasına sebep olabilir. Ters gerilim altında degradasyonun daha hızlı olması ise bu durumda heteroeklemde oluşan elektrik alan şiddetinin, doğru yöndeki elektrik alan şiddetine göre daha büyük olmasına bağlanabilir. Ters yön gerilimi için kısa devre akımının etkin degradasyon süresi 20

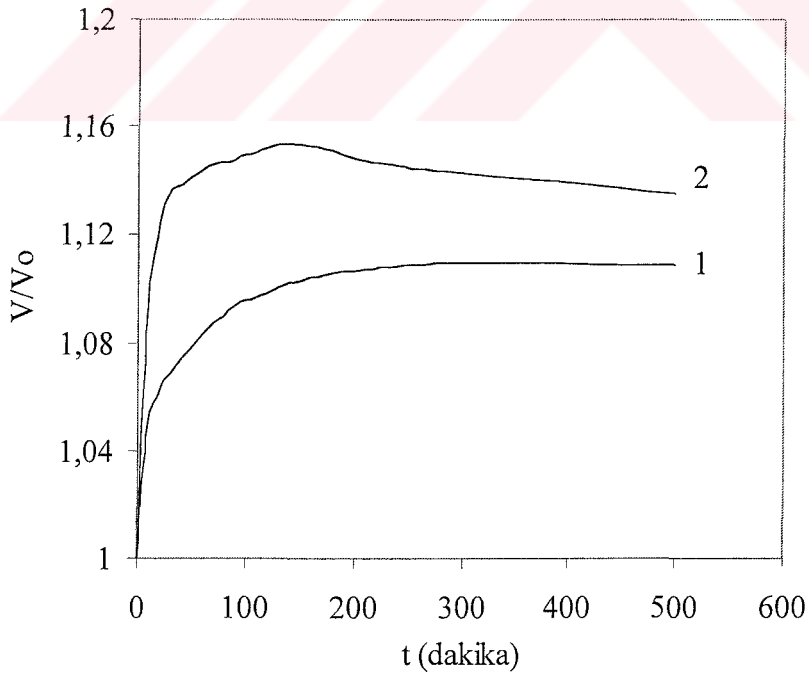
dakikadır. $D = \frac{x k T}{e E t}$ formülü kullanılarak elektrik alan içinde Cu'nun etkin difüzyon

katsayısı $D = 3.3 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ bulunmuştur. Burada $x = 4 \times 10^{-4} \text{ cm}$ CdTe filmin kalınlığı, $E = 1 \times 10^4 \text{ V/cm}$ elektrik alan şiddeti, e elektron yükü, k Boltzman sabiti ve $T = 300 \text{ K}$ oda sıcaklığıdır.

Cu ile katkılanmamış Ag-In kontaklı CdS/CdTe pillerde de karşılaştırma amacıyla elektriksel stresin etkileri araştırılmıştır. CdS/CdTe(Cu) pillerin aksine doğru yön ve ters yön gerilim uygulamalarının her ikisinde de kısa devre akımı I_{sc} ve açık devre gerilimi V_{oc} değerleri artmıştır (Şekil 3.35 ve şekil 3.36). Pil verimi doğru yöndeki gerilim altında 1,3 kat, ters yön gerilim altında 1,8 kat artmıştır. Bu sonuçlar da CdS/CdTe(Cu) pillerin degradasyonunda Cu'nun etkili olduğunu desteklemektedir.



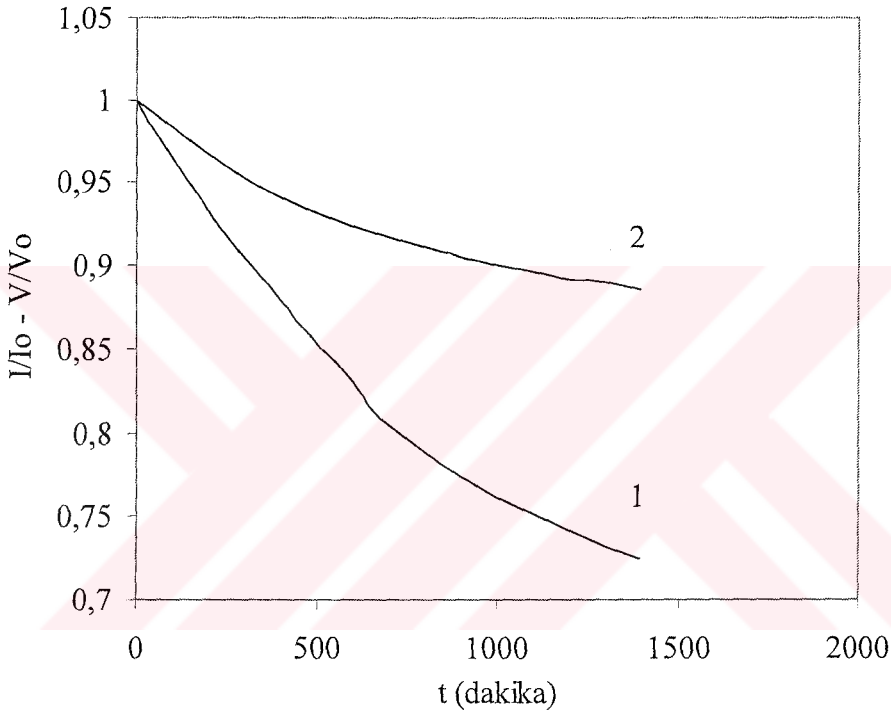
Şekil 3.35 CdS/CdTe pilde kısa devre akımının (1) ters yön ($= -2V$) ve (2) doğru yön ($+2V$) gerilim stres süresine bağlı değişimi.



Şekil 3.36 CdS/CdTe pilde açık devre geriliminin (1) ters yön ($= -2V$) ve (2) doğru yön ($+2V$) gerilim stres süresine bağlı değişimi.

3.15 Işık Altında Kısa Devre Stresin CdS/CdTe(Cu) Pillerin Performansına Etkisi

CdS/CdTe(Cu) pillerin performansı ışık altında ($P=100 \text{ mWcm}^{-2}$) oda sıcaklığında, uçlarının kısa devre edilmesi ile test edildi. Piller oda sıcaklığında kalmaları için işlem boyunca bir fan ile soğutuldu. Yaklaşık 24 saatlik test sonunda kısa devre akımı I_{sc} 'nin ve açık devre gerilimi V_{oc} 'nin azalma eğilimine devam ettikleri görüldü (Şekil 3.37). Kısa devre akımındaki azalma açık devre gerilimindeki azalmaya oranla daha fazladır (yaklaşık 2 kat) bu da Cu^+ iyonlarının elektrodifüzyonuyla pilin seri direnç artışının etkisi olabilir.



Şekil 3.37 CdS/CdTe(Cu) pilde (1) kısa devre akımının (2) açık devre geriliminin ışık altında kısa devre stres süresine bağlı değişimi.

4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

CdS filmler termal buharlaştırma (TB) ve kimyasal püskürtme (KP) yöntemleri ile elde edilmişlerdir. Filmlerin X-ışınları kırınımı yöntemiyle yapılan yapı analizinde CdS(TB) filmlerin kübik, CdS(KP) filmlerin hekzagonal yapıda kristalleştiği bulunmuştur. Kübik filmler tercihi olarak (111) düzleminde yönelme göstermiştir ve örgü sabiti $a=5,821 \text{ Å}$ 'dır. Hekzagonal filmler en şiddetli yönelmeyi (002) düzleminde göstermişlerdir. Hekzagonal CdS filmin örgü parametreleri $a=4,106 \text{ Å}$ ve $c=6,672 \text{ Å}$ olarak hesaplandı. Kübik CdS'nin yasak bant aralığı $E_g=2,40 \text{ eV}$, hekzagonal CdS'nin $E_g=2,47 \text{ eV}$ olarak hesaplandı. Güneş pillerinde kullanılan pencere malzemelerinde geniş yasak bant gerektiği için CdS/CdTe heteroeklemde hekzagonal CdS kullanılması kübik CdS'e göre avantajlıdır.

Termal buharlaştırma ile elde edilen kübik CdS'in öz direnci $10^1\text{-}10^3 \Omega\text{cm}$ aralığında değişirken, kimyasal püskürtme ile elde edilen hekzagonal CdS filmlerin hepsi $10^2 \Omega\text{cm}$ öz dirence sahiptir. Bu değerler, termal buharlaştırma esnasında sistem basıncı, kaynak ve altlık sıcaklıklarında meydana gelen küçük değişiklikler sebebiyle CdS filmlerin öz dirençlerinin daha zor kontrol edilebileceğini, oysa kimyasal püskürtme ile her zaman yaklaşık aynı öz dirençli filmler alınabileceğini göstermektedir. Kübik CdS filmlerin öz direnci, havada 200°C sıcaklıktaki seri tavlama sonunda 12 dakikada $3,7 \times 10^2 \Omega\text{cm}$ 'den $4,5 \times 10^2 \Omega\text{cm}$ 'e arttı. Bu artışın sebebi oksijenle etkileşme sonucu CdS yüzeyinde CdO tabakası oluşumu olabilir.

Yakın mesafeli süblimasyon (CSS) yöntemiyle büyütülen CdTe filmler kübik yapıda kristalleşmişlerdir. Tercihi yönelmeyi (111) düzleminde gösteren CdTe filmlerin örgü parametresi $a=6,407 \text{ Å}$ olarak hesaplanmıştır. Elde edilen CdTe filmlerin yasak bant aralıkları $1,5 \text{ eV}$ 'dur.

Cu'nun CdTe'de termal difüzyon ($T=400^\circ\text{C}$) ile katkılanması sonucu yeni bir faz (Cu-Te) oluşturmadığı yapılan X-ışınları kırınımı analiziyle gösterildi. Cu katkılı CdTe filmin x-ışınları kırınım deseninde de katkılanmamış CdTe gibi aynı yerde tek bir (111) piki gözlemlendi. Cu katkılı CdTe filmde örgü parametresi $a=6,465 \text{ Å}$ 'dır. Cu katkılı CdTe'de örgü sabitinin daha büyük olmasının sebebi, örgü içine giren Cu atomlarının kristal örgüyü zorlayarak genişletmesidir.

Termal difüzyon yöntemiyle CdTe'ye yeni bir faz oluşturmada Cu katkısı yapılmış olması önemlidir. Çünkü aksi durumda oluşabilecek Cu₂Te ve CuTe fazlarının CdTe ile oluşturacağı heteroeklem CdS/CdTe heteroekleme seri olacak ve böylece CdS/CdTe-CdTe/Cu₂Te şeklinde birbirine karşı iki heteroeklem gibi davranarak pil parametrelerini düşürecekti.

CdTe filmler kullanılan malzemeye bağlı olarak n-tipi ve p-tipi olarak elde edilmiştir. n-CdTe filmler, havada 400°C sıcaklıkta 30 dakikalık tavlamanın sonunda p-tipine dönüşmüştür ve filmlerin öz dirençleri 10^4 - 10^9 Ωcm aralığında olmuştur. HNO₃:H₃PO₄ (NP) asit uygulaması ile CdTe'nin kontak öz direnci $\rho=2,4 \times 10^5$ Ωcm^2 'den, $\rho=1,1 \times 10^2$ Ωcm^2 'ye düşürülmüştür. CdTe'ye omik kontak yapabilmek için iş fonksiyonu 5,7 eV'dan büyük metallere ihtiyaç vardır (Batzner vd., 2001) ancak böyle metaller mevcut değildir. Asit uygulaması yüzey bölgenin p-tipliğini artırmak ve böylece bantların bükülmesini sağlayarak omik kontağı iyileştirmek amacıyla kullanılır. Kimyasal aşındırma neticesinde aşındırılmış bölge yüzeyinde Cd atom konsantrasyonu azalmakta ve böylece Te-zengin bir tabaka yaratılmaktadır. Te-zenginliği CdTe'nin p-tipi özelliği iyileştiği için bu bölgeye yapılan kontağın direnci daha düşük ve omik olmaktadır. Ayrıca NP asit uygulamasıyla yaratılan p-tipi tabaka tane sınırlarındaki n-tipi kusurları da kompanse eder (Woods vd., 1998).

CdS(hekz)/CdTe ve CdS(küb)/CdTe heteroeklemler hazırlanarak elektrik ve fotovoltaiik özellikleri incelendi ve CdCl₂ uygulaması, asit uygulaması ve Cu katkısı ile pil parametrelerinin iyileştiği gösterildi.

Hiçbir işlem görmemiş CdS/CdTe heteroeklemlerden kübik CdS ile hazırlanmış olanlarda açık devre gerilimi $V_{oc}=142$ mV ve kısa devre akım yoğunluğu $J_{sc}=132$ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, hekzagonal CdS ile ise açık devre gerilimi $V_{oc}=310$ mV ve kısa devre akım yoğunluğu $J_{sc}=2,15$ mA/cm^2 olmuştur. CdS(küb)/CdTe heteroeklemin fotoduyarlılık katsayısı 2,9 olurken, CdS(hekz)/CdTe heteroekleminde bu katsayı $2,7 \times 10^2$ olmuştur. CdS(hekz)/CdTe heteroeklemin fotoduyarlılık bölgesi ($\lambda=320$ - 840 nm), CdS(küb)/CdTe heteroekleme göre ($\lambda=340$ - 815 nm) daha geniştir. CdS(hekz)/CdTe heteroeklemin fotovoltaiik parametrelerinin, CdS(küb)/CdTe heteroeklem parametrelerinden iyi olması daha küçük uygunsuzluk parametresine bağlanabilir. CdTe ile kübik CdS arasındaki uygunsuzluk parametresi $\epsilon=9,6$ iken, hekzagonal CdS için bu değer $\epsilon=4,0$ 'dür. Eklem bölgesinde örgü parametrelerinin uyumsuzluğundan dolayı oluşan dislokasyonların konsantrasyonu iyi heteroeklem oluşumunu

ve dolayısıyla eklemin fotovoltaiik parametrelerini etkiler. Bu nedenle CdS/CdTe heteroeklemlerde kübik CdS yerine hekzagonal CdS tercih edilmelidir.

CdCl₂ uygulaması ile pillerin açık devre gerilimi $V_{oc}=120\text{ mV}$ 'dan $V_{oc}=327\text{ mV}$ 'a, kısa devre akım yoğunlukları $J_{sc}=104\text{ }\mu\text{A/cm}^2$ 'den $J_{sc}=225\text{ }\mu\text{A/cm}^2$ 'ye artmıştır. Pillerin fill faktörü $FF=0,28$ 'den $FF=0,33$ 'a artmıştır. Doğrultma katsayısı CdCl₂ uygulamasıyla 1,5'dan 4,2'ye, fotoduyarlılık katsayısı 20'den 60'a yükselmiştir. CdCl₂ uygulamasının eklemlerin fotovoltaiik parametrelerini iyileştirmesi ve CdTe'nin fotoduyarlılığı üzerindeki etkisini artırması, CdCl₂'nin ve termik tavlamanın filmlerdeki tanecik boyutlarını büyütüp filmlerin kalitesini iyileştirmesi ve eklem arayüzeyindeki i difüzyonu artırarak eklem özelliklerini iyileştirmesine bağlanabilir (Moutinho vd, 1997, Okamoto vd, 2001b ve Dhere vd., 1997).

HNO₃:H₃PO₄ (NP) asit uygulanan CdS/CdTe pilde aşındırma uygulanmayan bölgedeki kontaktan yapılan ölçümde açık devre gerilimi $V_{oc}=400\text{ mV}$, kısa devre akım yoğunluğu $J_{sc}=1,67\text{ mA/cm}^2$ ve fill faktörü $FF=0,25$ olurken aşındırma yapılmış bölgede açık devre gerilimi $V_{oc}=505\text{ mV}$, kısa devre akım yoğunluğu $J_{sc}=2,5\text{ mA/cm}^2$ ve fill faktörü $FF=0,34$ olmuştur. Asit uygulamasının CdTe'nin yüzey bölgesinde p⁺-tabaka yaratmasıyla omik kontak iyileşmiş (Woods vd., 1998 ve Fritsche vd, 2002) ve böylece eklem parametreleri artmıştır.

Ag-In kontaklı CdS/CdTe heteroeklemde, CdTe ile alt kontak arasına 5 nm kalınlığında Cu arayüzey tabakası buharlaştırıldı ve böylece yüzey bölgesinin p⁺ olması ve daha iyi omik kontak elde edilmesi amaçlandı. Bu durumda pilin açık devre gerilimi $V_{oc}=345\text{ mV}$, kısa devre akım yoğunluğu $J_{sc}=3,5\text{ mA/cm}^2$ oldu.

Yukarıda bahsedilen CdCl₂ uygulaması, CdTe'nin asitle aşındırılması ve alt kontakdan önce CdTe'ye arayüzey olarak *ince* Cu tabakası buharlaştırılması literatürde kullanılan uygulamalardır. Bunların dışında bir yenilik olarak Cu, CdS/CdTe heteroeklemde CdTe zerine *kalın* (72 nm) buharlaştırılmış ve bu kalın kaynaktan termal difüzyon ile CdTe tabakası Cu ile katkılanmıştır. Bunun sonucunda Cu'nun CdTe'nin direncini keskin düşürmesi ile çalışmamızdaki en yüksek akım yoğunluğuyla birlikte ($J_{sc}=32\text{ mA/cm}^2$) %6,8'lik pil verimine ulaşılmıştır. Pilin açık devre gerilimi $V_{oc}=550\text{ mV}$ olmuştur. Elde ettiğimiz $J_{sc}=32\text{ mA/cm}^2$ 'lik akım yoğunluğu, literatürde en yüksek pil verimi olarak verilen %16'lık pil verimlerinde elde edilen $J_{sc}=25-27\text{ mA/cm}^2$ 'lik akım yoğunluklarından daha büyüktür

(Aramoto vd., 1997 ve Romeo vd., 2003). Cu'nun termal difüzyonla katkılanmasından önce eklem parametreleri, açık devre gerilimi $V_{oc}=456$ mV, kısa devre akım yoğunluğu $J_{sc}=7$ mA/cm² ve pil verimi %0,9 şeklindeydi. Bizim pilimizde verimin %6,8'den yüksek olmamasının en büyük nedeni difüzyondan sonra fill faktörünün, (0,28'den 0,38'e artmasına rağmen) nisbeten düşük kalmasıdır. Bu da büyük ölçüde CdTe'ye yapılan alt kontakla birlikte, üst kontak olarak kullanılan TCO camdan kaynaklanabilir. CdTe'nin yüksek iş fonksiyonu nedeniyle kontaktaki bariyer oluşumu omikliği bozmaktadır, ayrıca TCO'nun kalitesi ve kalınlığının 1,8 µm'den az olması fill faktörünü düşüren önemli bir etkidir (Romeo vd., 2003). Uygulanan işlemlere göre CdS/CdTe heteroeklemlerin fotovoltaiik parametreleri çizelge 4.1'de verilmiştir.

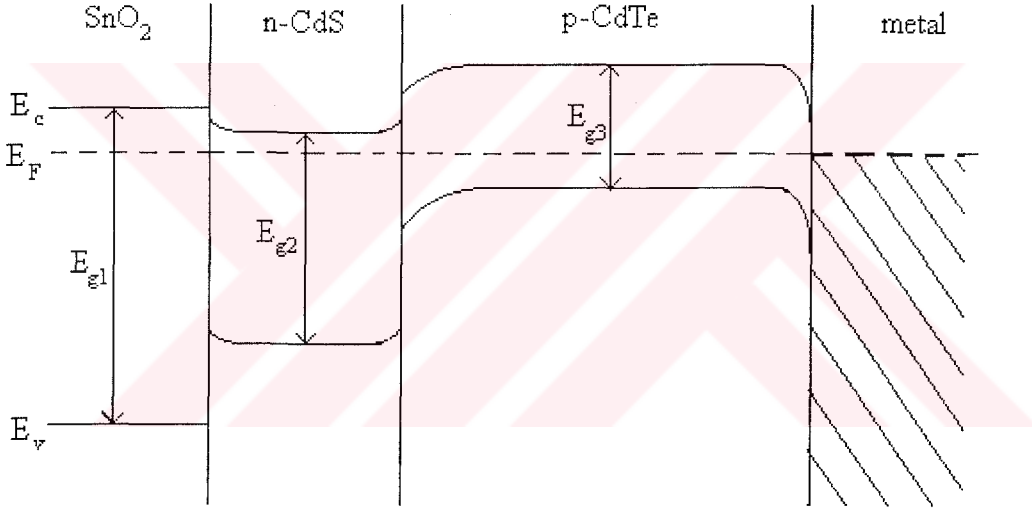
Çizelge 4.1 CdS/CdTe Heteroeklemlerin Fotovoltaiik Parametreleri

Eklem	İşlem	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)	FF	Verim (%)	Fotoduyarlılık Bölgesi (nm) Fotoduyarlılık katsayısı
CdS(kübik)/CdTe	—	142	0,132	0,28	0,005	340-815 2,9
CdS(hekzagonal)/CdTe	—	310	2,15	0,29	0,19	320-840 2,7 x10 ²
CdS(kübik)/CdTe	Önce	120	0,104	0,28	0,003	340-820 2 x10 ¹
	<i>CdCl₂ katkılanması</i> <i>T=415°C, t=30dk</i>	327	0,225	0,33	0,02	360-860 6 x10 ¹
CdS(kübik)/CdTe(bulk)	<i>CdCl₂ katkılanması</i> <i>T=415°C, t=30dk</i> <i>Cu alt kontak</i>	720	3,6	0,35	0,9	420-880 3 x10 ²
CdS(hekzagonal)/CdTe	<i>CdCl₂ katkılanması</i> <i>T=415°C, t=30dk</i>	400	1,67	0,25	0,2	340-860 1,8 x10 ²
	<i>Aşındırma</i> <i>NP asit,</i> <i>T=25°C, t=30sn</i>	505	2,5	0,34	0,43	340-860 2,3 x10 ²
CdS(hekzagonal)/CdTe	<i>CdCl₂ katkılanması</i> <i>T=415°C, t=30dk</i> <i>Cu arayüzey</i> <i>d=5nm</i>	345	3,5	0,27	0,33	350-880 2,6 x10 ²
CdS(hekzagonal)/CdTe	<i>CdCl₂ katkılanması</i> <i>T=415°C,</i> <i>t=30dk, Cu</i> <i>kontak</i>	456	7	0,28	0,9	360-880 1,8
	<i>Cu difüzyonu</i> <i>d=72nm,</i> <i>T=400°C, t=5dk</i>	550	32	0,38	6,8	360-880 2,3

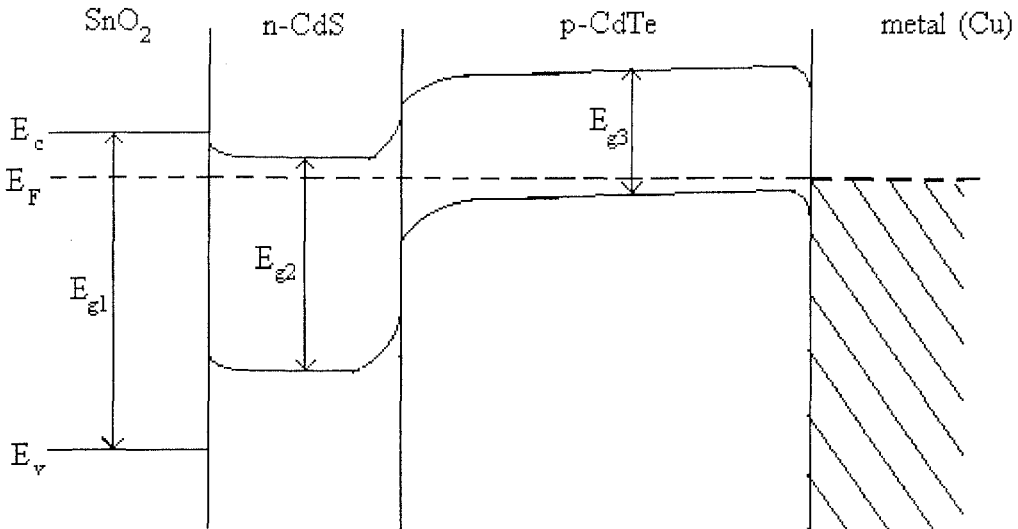
İdeal CdS/CdTe ve CdS/CdTe(Cu) heteroeklemler için Çizelge 4.2'deki değerleri kullanarak önerdiğimiz band diyagramları şekil 4.1 ve şekil 4.2'deki gibidir. CdS/CdTe(Cu) heteroeklemde CdTe'nin dışarıdan Cu ile katkılanması neticesinde CdTe içinde küçük bir Cu konsantrasyon gradyeni oluşur. Ayrıca CdTe(Cu)'nun p-tipliğini iyileştirdiği için fermi seviyesi valansa bandına yaklaşır ve omik kontakla p-CdTe arasındaki bariyer alçalır (Şekil 4.2).

Çizelge 4.2 n-SnO₂, n-CdS ve p-CdTe'nin Parametreleri

Parametre	n-SnO ₂	n-CdS	p-CdTe
Yasak bant E_g (eV)	3,7	2,47	1,5
Afinite χ (eV)	4	4,4	4,3
Termodinamik iş fonksiyonu ϕ (eV)	4,5	4,8	5,7



Şekil 4.1 CdS/CdTe heteroeklemin enerji band diyagramı



Şekil 4.2 CdS/CdTe(Cu) heteroeklemin enerji band diyagramı

CdS/CdTe(Bulk) heteroeklemlerde NP asit ile aşındırılmış yüzeydeki Cu kontakla $V_{oc}=720$ mV açık devre gerilimi ve $J_{sc}=3,6$ mA/cm² kısa devre akım yoğunluğu elde edilmiştir. CdS/CdTe(Bulk) örnekte fotoduyarlılık katsayısı 3×10^2 'dir ve uygulanan ters gerilimle aydınlık akımın artış oranı karanlık akıma göre fazla olduğu için fotoduyarlılık artmaktadır. Yüksek açık devre gerilimiyle ($V_{oc}=720$ mV) birlikte fotoduyarlılık katsayısının da yüksek olması ve eklemin 400-900 nm dalgaboyu aralığında iyi fotoduyarlılığa sahip olması hazırladığımız CdS/CdTe heteroeklemin fotodedektör olarak kullanım için uygun olabileceğini göstermektedir. Ayrıca 10^9 Ω cm öz dirençle elde ettiğimiz ince filmler dedektörler için yüksek direnç talebini karşılayabilir.

Tek kristal CdTe esaslı X-ışınları ve gamma ışınları dedektörleri mevcuttur ve bunlar genellikle Schottky yapılar (Takasashi vd., 1999) ve CdTe/CdZnTe heteroeklemler şeklindedir (Eisen ve Shor, 1998 ve Limousin, 2003). Dedektör uygulamaları için uygun yasak bandı yanı sıra CdTe'nin yüksek dirençli olması gerekir ve 10^8 - 10^9 Ω cm öz dirençli CdTe elde edilip bunları dedektör uygulamalarında kullanmak için çalışmalar mevcuttur (Zha vd., 2003).

Cu difüzyonu yapılmış CdS/CdTe pillerde doğru yön ve ters yön gerilim uygulamasıyla ve ışık altında uçlarının kısa devre edilmesiyle performans testi yapıldı. Pillerin her durumda degradasyona uğradığı gösterildi. İletim yönü (+2V) ve ters yönde (-2V) uygulanan gerilimler ile CdS/CdTe(Cu) pillerin açık devre gerilimi ve kısa devre akımı ilk değerlerine göre %15-40 azalma gösterip sonra stabil kaldı (Şekil 3.33 ve şekil 3.34). Işık altındaki kısa devre ile de I_{sc} ve V_{oc} zamanla azalmış ancak bu azalma oranı daha az ve yavaş olmuştur. Yaklaşık 24 saatlik test sonucunda $I_{sc} \sim \%28$, $V_{oc} \sim \%12$ azalmıştır (Şekil 3.37).

Elektrik alan testinde degradasyon süreleri (doyuma ulaşana kadar) ters gerilim altında (yaklaşık 0,5 saat) doğru yöndeki gerilime (yaklaşık 5 saat) göre daha azdır. Ayrıca hem V_{oc} hem de I_{sc} 'nin degradasyonları ters gerilim altında daha hızlıdır. Bu sonuç ters yön gerilimde ekleme oluşan elektrik alan şiddetinin daha fazla olmasına bağlanabilir. Pil verimi ters gerilim altında 0,5 saat içinde %6,8'den %4,5'a düşmüştür. Pil parametrelerindeki degradasyon mekanizması Cu iyonlarının elektrik alan etkisinde, elektrodifüzyon ile ekleme ulaşması ve eklem bölgesindeki ve CdTe filmdeki konsantrasyon dağılımının değişimi ile eklem parametrelerini bozması ile ilgilidir. Cu'nun CdTe'de oda sıcaklığındaki difüzyon

katsayısı, ters yön gerilim için kısa devre akımının degradasyon eğrisinden $D=3,3 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ olarak hesaplandı.

Cu kullanılmayan Ag-In kontaklı CdS/CdTe pillerde de karşılaştırma amacıyla elektriksel stresin etkileri araştırılmıştır. CdS/CdTe(Cu) pillerin aksine doğru yön ve ters yön gerilim uygulamalarının her ikisinde de I_{sc} ve V_{oc} değerleri artmıştır. Pil verimi iletim yönündeki gerilim altında 8 saatte 1,3 kat, ters yön gerilim altında 6 saatte 1,8 kat artmıştır.

Böylece bu çalışmada, bakırla katkılanmış CdS/CdTe(Cu) güneş pillerinin fotovoltaiik parametrelerinde keskin artış elde edilmiştir. Bu eklemlerde degradasyon olaylarının bakır difüzyonu ile bağlantısı gösterilmiştir.



KAYNAKLAR

- Abken, A., Hambro, C., Meyers, P., Powell, R. ve Zafar. S., (2003), "Manufacturing and Technology Development Programs at First Solar", NCVP and Solar Program Review Meeting, 2003.
- Alamri, S.N ve Brinkman, A.W., (2000), "The Effect of Transparent Conductive Oxide on the Performance of Thin Film CdS/CdTe Solar Cells", J.Phys.D: Appl. Phys., 33 (L1-L4).
- Amin, N., Isaka, T., Yamada, A. ve Konagai, M., (2001), "Highly Efficient 1 μ m Thick CdTe Solar Cells With Textured TCOs", Solar Energy Materials & Solar Cells, 67 (195-201).
- Aramoto, T., Kumazawa, S., Higuchi, H., Arita, T., Shibutani, S., Nishio, T., Nakajima, J., Tsuji, M., Hanafusa, A., Hibino, T., Omura, K., Ohyama, H. ve Murozono, M., (1997), "16.0% Efficient Thin-Film CdS/CdTe Solar Cells", Jpn. J. Appl. Phys., 36 (6304-6305)
- Aslan, M.H., Song, W., Tang, J., Mao, D., Collins, R.T., Levi, D.H., Ahrenkiel, R.K., Lindstrom, S.C. ve Johnson, M.B., (1998), "Sulfur Diffusion in Polycrystalline Thin-Film CdTe Solar Cells", Thin-Film Structures for Photovoltaics, 485 (203).
- Batzner, D.L., Romeo, A., Zogg, H., Wendt, R., Tiwari, A.N., (2001), "Development of Efficient and Stable Back Contacts on CdTe/CdS Solar Cells", Thin Solid Films, 387 (151-154).
- Batzner, D.L., Romeo, A., Terhaggen, Döbeli, M., Zogg, H. ve Tiwari, A.N., (2003), "Stability Aspects in CdTe/CdS Solar Cells", Thin Solid Films, Baskıda.
- Cafer, T., (2000), Katihal Elektroniği, Yıldız Teknik Üniversitesi Vakfı Yayınları, İstanbul.
- Caferov, T., (1998), Yarıiletken Fiziği-1, Yıldız Teknik Üniversitesi Matbaası, İstanbul.
- Caferov, T., Yeşilkaya, S.S., Allahverdiev, Z.A., (2002), "CdS/CdTe Heteroeklemlerin Karakteristikleri", TFD 21. Fizik Kongresi, 11-14 Eylül, 2002, Isparta, Türkiye.
- Caicedo, L.M., Moreno, L.C., Sandino, J.W. ve Gordillo, G., (2002), "Deposition, Optical and Structural Characterization of SnO₂:F/CdS and ZnO/CdS Structures Used as Optical Windows in Solar Cells", Surface Review and Letters, 9 (1693-1696).
- Chung, G.Y., Park, S.C., Cho, K ve Ahn, B.T., (1995), "Electrical Properties of CdTe Films Prepared by Close-Spaced Sublimation With Screen-Printed Source Layers", J. Appl. Phys., 78 (5493-5498).
- Del Cueto, J.A., ve Pruett, J, (2003), "Stabilization of High-Efficiency CdTe Photovoltaic Modules in Controlled Indoor Light Soaking", National Center for Photovoltaics and Solar Program Review Meeting, March 24-26, 2003, Denver, Colorado, USA.
- Dhere, R., Rose, D., Albin, D. ve Asher, S., (1997), "Influence of CdS/CdTe Interface Properties on the Device Properties", 26. IEEE Photovoltaic Specialists Conference, September 29-October 3, 1997, Anaheim, California, USA.

Dobson, K.D., Visoly-Fisher, I. Hodes, G. ve Cahen, D., (2000), "Stability of CdTe/CdS Thin-Film Solar Cells", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 62 (295-325).

Dzhafarov, T.D., Altunbas, M., Kopya, A.I., Novruzov, V. ve Bacaksiz, E., (1999), "Formation of p-type CdS Thin Films by Laser-stimulated Copper Diffusion", *J. Phys. D: Appl. Phys.* 32 (L125-L128).

Dzhafarov, T.D., Bairamov, A.I., Novrusov, V.D., Nadzhafov, H.I., Rzakuliev, N.A. ve Mamedov, N.T., (1993), "Thin Film Cu_2S -CdS and Cu_2S - $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ Solar Cells", *Jpn. J. Appl. Phys.* 32 (527-528).

Dzhafarov, T.D., Yesilkaya, S.S., Yilmaz Canli, N., Caliskan, M., (2004), "Diffusion and Influence of Cu on Properties of CdTe Thin Films and CdTe/CdS Cells", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, Baskıda.

Eisen, Y. ve Shor, A., (1998), "CdTe and CdZnTe Materials for Room-Temperature X-Ray and Gamma-Ray Detectors", *Journal of Crystal Growth*, 184/185 (1302-1312).

Ferekides, C.S., Marinskiy, D., Viswanathan, V., Tetali, B., Palekis, V., Selvaraj ve P., Morel, D.L., (2000), "High Efficiency CSS CdTe Solar Cells", *Thin Solid Films*, 361-362 (520-526).

Fritsche, J., Thissen, A., Klein, A., Jaegermann, W., (2001a), "Oriented Growth and Band Alignment at the CdTe/CdS Interface", *Thin Solid Films*, 387 (158-160).

Fritsche, J., Gunst, S., Golusda, E., Lejard, M.C., Thissen, A., Mayer, T., Klein, A., Wendt, R., Gegenwart, R., Bonnet, D., Jaegermann, W., (2001b), "Surface Analysis of CdTe Thin Film Solar Cells", *Thin Solid Films*, 387 (161-164).

Fritsche, J., Kraft, D., Thissen, A., Mayer, T., Klein, A., Jaegermann, W., (2002), "Band Energy Diagram of CdTe Thin Film Solar Cells", *Thin Solid Films*, 403-404 (252-257).

Green, M.A., (1982), *Solar Cells*, Englewood Cliffs, New Jersey.

Han, B.W., Park, S.C., Ahn, J.H. ve Ahn, B.T., (1998), "Photovoltaic Properties of Close-Space Sublimated CdTe Solar Cells", *Solar Energy*, 64 (49-54).

Hariskos, D., Powalla, M., Chelvaldonnet, N., Lincot, D., Schindler, A. ve Dimmler, B., (2001), "Chemical Bath Deposition of CdS Buffer Layer: Prospects of Increasing Materials Yield and Reducing Waste", *Thin Solid Films*, 387 (179-181).

Kim H., Kim D., (2001), "Influence of CdS Heat Treatment on the Microstructure of CdS and Performance of CdS/CdTe Solar Cells", *Solar Energy Materials & Solar Cells* 67 (297-304).

Lee, C. C. ve So, W. W., (2000), "High Temperature Silver-Indium Joints Manufactured at Low Temperature", *Thin Solid Films*, 366 (196-201).

Lee, Y. H., Lee, W. J., Kwon, Y. S., Yeom, G. Y. ve Yoon, J.K., (1999), "Effects of CdS Substrates on the Physical Properties of Polycrystalline CdTe Films", *Thin Solid Films*, 341 (172-175).

Leimkühler, G., Bartelt, O., Reineke-Koch, R., (2001), "Electrodeposited Antimony and Antimony Telluride as Back Contact Interlayer for Cadmium Telluride Thin Film Solar Cells", 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Munich, 2001.

Limousin, O., (2003), "New Trends in CdTe and CdZnTe detectors for X- and Gamma-Ray Applications", Nuclear Instruments & Methods in Physics Research A", 504 (24-37).

Markvart, T., (2000), Solar Electricity, John Wiley & Sons, Chichester, England.

Moutinho, H.R., Al-Jassim, M.M., Abufoulth F.A., Levi, D.H., Dippo, P.C., Dhere, R.G., Kazmerski, L.L., (1997), "Studies of Recrystallization of CdTe Thin Films After CdCl₂ Treatment", 26. IEEE Photovoltaic Specialists Conference, September 29-October 3, 1997, Anaheim, California, USA.

Narayanan, K.L., Rajaraman, R., Valsakumar, M.C., Nair, K.G.M., ve Vijayakumar, K.P., (1999), "Electrical Characterization and Type Conversion in N⁺ Irradiated CdS Thin Films Prepared by Chemical Bath Deposition", Materials Research Bulletin, 34 (1729–1734).

Ng, K. K., (1995) Complete Guide to Semiconductor Devices, McGraw-Hill, Inc., USA.

Nollet, P., Burgelman, M. ve Degrave, S., (2000), "The Back Contact Influence on Characteristics of CdTe/CdS Solar Cells", Thin Solid Films, 361-362 (293-297).

Okamoto, T., Harada, Y., Yamada, A., Kongai, M., (2001a), "Improved Performance of CdTe Thin Film solar Cells Through Controlling the Initial Stage of the CdTe Layer Deposition by Close-Spaced Sublimation", Solar Energy Materials & Solar Cells, 67 (187-194).

Okamoto, T., Yamada, A. ve Konagai, M., (2001b), "Optical and Electrical Characterizations of Highly Efficient CdTe Thin Film Solar Cells", Thin Solid Films, 387 (6-10).

Romeo, N., Bosio, A., Tedeschi, R. ve Canevari, V., (1999), "A Highly Efficient and Stable CdTe/CdS Solar Thin Film Solar Cell", Solar Energy Materials & Solar Cells, 58 (209-218).

Romeo, N., Bosio, A., Tedeschi, R. ve Canevari, V., (2000), "Back Contacts to CSS CdS/CdTe Solar Cells and Stability of Performances", Thin Solid Films, 361-362 (327-329).

Rotlevi, O., Dobson, K.D., Rose, D. ve Hodes, G., (2001), "Electroless Ni and NiTe₂ Ohmic Contacts for CdTe/CdS PV Cells", Thin Solid Films, 387 (155-157).

Runyan, W.R., (1975), Semiconductor Measurements and Instrumentation, McGraw-Hill Book Company, New York, USA.

Shur, M., (1996), Introduction to Electronic Devices, John Wiley & Sons, Inc., USA

Sibiński, M., (2000), "Application of ICSVT Technology in Manufacturing Thick-Layer CdTe Solar Cells", XXIV Conference of International Microelectronics and Packaging Society, 25-29 September 2000, Rytro, Poland.

Singh, V.P., McClure, J.C., Lush, G.B., Wang, W., Wang, X., Thompson, G.W. ve Clark, E. (1999), "Thin Film CdTe-CdS heterojunction Solar Cells on Lightweight Metal Substrates", *Solar Energy Materials & Solar Cells* 59 (145-161).

Takasashi, T., Paul, B., Hirose, K., Matsumoto, C., Ohno, R., Tsutomu, O., Mori, K. ve Tomita, Y., (1999), "High-Resolution Schottky CdTe Diode for Hard X-Ray and Gamma-Ray Astronomy", *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research A*, 436 (111-119).

Townsend, S.W., Ohno, T.R., Kaydanov, V., Gilmore, A.S., Beach, J.D. ve Collins, R.T. (2001), "The Influences of Stressing at Different Biases on the Electrical and Optical Properties of CdS/CdTe Solar Cells", *Proc. Spring Mat. Res. Soc. Symp.*, USA.

Uda, H., Yonezawa, H., Ohtsubo, Y., Kosaka, M. ve Sonomura, H., (2003), "Thin CdS Films Prepared by Metalorganic Chemical Vapor Deposition", *Solar Energy Materials & Solar Cells* 75 (219-226).

Wolf, H., Deicher, M., Ostheimer, V., Rodriguez Schachtrup, A., Stolwijk, N.A. ve Wichert, Th., ISOLDE Collaboration, (2001), "The Strange Diffusivity of Ag Atoms in CdTe", *Physica B*, 308-310 (963-966).

Woods, L.M., Levi, D.H., Kaydanov, V., Robinson, G.Y. ve Ahrenkiel, R.K., (1998), "Electrical Characterization of CdTe Grain-Boundary Properties from As Processed CdTe/CdS Solar Cells", 2nd World Conference and Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion; 6-10 July 1998; Vienna, Austria.

Zanio, K., (1978), *Semiconductors and Semimetals Volume 13-Cadmium Telluride*, Academic Press, New York, USA.

Zha, M., Bissoli, F., Zanotti, L. ve Paorici, C., (2003), "New Approach for High Resistivity CdTe Preparation", *Journal of Materials Processing Technology*, Baskıda.

INTERNET KAYNAKLARI

[1] www.nrel.gov

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi	17.05.1971	
Doğum yeri	İstanbul	
Lise	1986-1989	Özel Evrim Lisesi
Lisans	1990-1994	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fak. Fizik Bölümü
Yüksek Lisans	1997-1999	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Bölümü
Doktora	1999-2004	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Bölümü

Çalıştığı kurum

1996-Devam ediyor	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü
-------------------	---