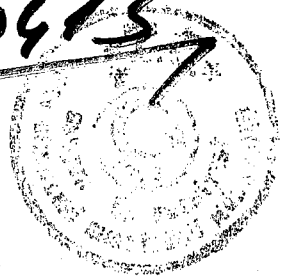


10413



T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

İNCE FİLM Cu_xS/CdS GÜNEŞ PİLLERİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Atom ve Molekül Fizigi Anabilim Dalı

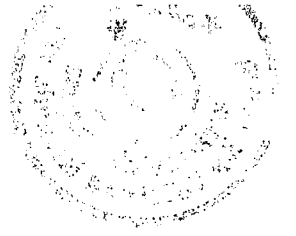
T. C.
Yükseköğretim Kurumu
Dokümantasyon Merkezi

HALUK ŞAFAK
Fizik Mühendisi

Jüri Üyeleri

Prof..Dr.. Remzi ENGİN .
Prof..Dr.. Nizamettin ARMAĞAN
Prof..Dr.. Salih YILDIZ

KONYA, 1989



ÖZ

İnsanlığın günümüzde ulaştığı yüksek uygarlık düzeyi, yaşam biçimini önemli ölçüde değiştirmiştir. Teknoloji ve sanayileşme, beraberinde getirdiği birçok önemli soruna karşın yaşamın her alanını kuşatmış, karşılaşılan hemen tüm sorunlara pratik çözümler getirmiş ve günlük gereksinimlerin karşılanmasında büyük kolaylıklar sağlamıştır. Ancak, tüm bu teknolojik yapı tam anlamı ile enerjiye bağımlı olup, enerjinin yokluğunda yaşam tamamen felce uğrayacaktır. Çalışmada, insanlığın yaşamında hayati bir öge durumuna gelen enerjinin sağlandığı kaynaklar kısaca değerlendirilmiş, bu kaynakların tükenme tehlikesine karşı alınabilecek önlemler arasında bulunan alternatif enerji kaynaklarından güneş enerjisi üzerinde durulmuştur. Özellikle, güneş enerjisinden elektrik enerjisi elde edilmesi amacıyla geliştirilen yapılar (güneş pilleri) incelenmiş, bu yapıların çalışma biçimi, temel özellikleri ve hazırlanma yöntemleri anlatılmıştır. Bu yapılardan, ince film formunda, Cu_xS/CdS hücreler, birçok özelliklerinden dolayı yoğun araştırmalara konu olmaktadır. Bu nedenle çalışmada daha çok, Cu_xS/CdS güneş pillerinin özellikleri, hücreyi etkileyen çeşitli faktörler, bozulma mekanizmaları ve hücreden elde edilebilecek gücün bir ölçüsü olan dönüştürme verimleri incelenmektedir. Bu tip bir yapı ve bölgesel ışımaya değerleri için, belirli yaklaşımlar altında, yapıdan sağlanabilecek verim değeri teorik olarak hesaplanmıştır.

ABSTRACT

The civilization level that the mankind reached today has changed man's life style. Technology and industry, in spite of many important problems came together by them, entered to all areas of the life, brought practical answers to every question encountered and ensured great easinesses in fulfilling everyday's necessities. However, this technological construction in a complete sense, is dependent upon energy and in absence of it, all life would have a stroke.

In this work, the energy sources from those a vital important element in man's life, energy is obtained, have been reviewed and the solar energy which lies among the alternative energy sources that are precautions opposite to the risk of being exhausted of present's sources have been discussed. Especially, the cells developed for obtaining electricity from solar energy had been studied, the operating manners, principal features and preparation techniques of this cells have been described. Among these cells, because of many important properties, the thin film $\text{Cu}_x\text{S}/\text{CdS}$ structures have added too much interest and held many researchs. For this reason, in this work, the properties of $\text{Cu}_x\text{S}/\text{CdS}$ solar cells, the factors affecting the cell, decomposition and breakdown processes and the conversion efficiency being a measure of power could be obtained from cells have been studied. For such a cell and local illumination intensities, under some approximations, the cell conversion efficiencies theoretically had been calculated.



ÖNSÖZ

Bu çalışma, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsüne, Yüksek Lisans Tezi olarak sunulmuştur. Çalışmada, son yıllarda önemli bir sorun olarak kendini göstermeye başlayan enerji kaynaklarının tükenme tehlikesi ve bunun ortaya çıkarabileceği güçlükler karşısında, mevcut enerji kaynaklarının iyileştirilmesi ve alternatif enerji kaynakları bulunması konusundaki çalışmalardan güneş enerjisi üzerindeki araştırmalar ele alınmış, özellikle bazı üstünlüklerinden dolayı bilim adamlarının ilgisini çekmeye devam eden ince film Cu_xS/CdS yapılar incelenmiştir. Bu çalışmada, maddi ve manevi hiç bir yardımı esirgemeyen, Danışmanım, Prof. Dr. Remzi ENGİN'e ve ayrıca kaynak edinmemde büyük yardımları dokunan Yrd. Doç.Dr. Haldun KARABIYIK'a sonsuz teşekkürlerimi bir borç bilirim. Tezim, bu konuda çalışma yapanlara en ufak bir yardımı dokunursa amacına ulaşmış sayılır.

Haluk ŞAFAK
KONYA, 1989.

İÇİNDEKİLER

ÖZ	1
ABSTRACT	2
ÖNSÖZ	3
I. GİRİŞ	6
II. GÜNEŞ IŞIMASI VE FOTOVOLTAİK DÖNÜŞÜM	12
2.1. Giriş	12
2.2. Güneş Sabiti	15
2.3. Dünya Atmosferinin Etkisi	15
2.4. Fotovoltaik Dönüşümün Rolü	19
2.5. Güneş Pili	23
III. İNCE FİLM HAZIRLAMA YÖNTEMLERİ	
3.1. Giriş	27
3.2. Vakum Buharlaştırma Yöntemi	31
3.2.1. Sıcak-Duvar Buharlaştırma	34
3.2.2. Reaktif Buharlaştırma	35
3.3. Spray Pyrolysis Yöntemi	37
3.3.1. Tarihi Gelişimi	37
3.3.2. Spray Pyrolysis Yöntemi	38
3.3.3. Kimyasal Spray Çökeltme	42
3.4. Sputtering Yöntemleri	43
3.4.1. Glow-Boşalma Sputtering	45
3.4.2. Magnetron Sputtering	46
3.4.3. İyon Demet Sputtering	46
3.4.4. İyon Kaplama	47
3.4.5. Reaktif Sputtering	47
3.5. Kimyasal Buhar Çökeltme Yöntemi	48
3.6. Değişim(Exchange) Reaksiyonları	52
3.7. Elektroçökeltme Yöntemi	55



3.8.	Elektroforesis Yöntemi	57
IV.	Cu_xS/CdS GÜNEŞ PİLLERİ	59
4.1.	Cu_xS ve CdS ün Özellikleri	61
4.1.1.	Cu_xS Tabakalar	61
4.1.1a	Cu_xS Üzerindeki Yüzey Yenidenbirleşme	64
4.1.1b	Cu_xS Tabakasının Topografisi	65
4.1.1c	Cu_xS Tabakaların Stokiyometrisi	65
4.1.2.	CdS İnce Filmler	69
4.2.	Cu_xS/CdS İnce Film Güneş Pilleri	73
4.2.1.	Hücre Geometrisi	73
4.2.2.	Hücrelerin Mikroyapısı	74
4.2.3.	Fotovoltaik Özellikler	78
4.2.4.	Cu_xS/CdS Yapıların Kararlılığı	81
4.2.5.	Cu_xS/CdS yapıların Üstünlük ve Eksiklikleri	83
V.	Cu_xS/CdS GÜNEŞ PİLLERİNDE VERİM HESABI	
5.1.	Güneş Pillerinde I-V Eğrisinin Tayini	85
5.2.	I-V Karakteristiklerinden Verim Hesabı	88
5.3.	Cu_xS/CdS Hücrelerin Veriminin Hesaplanması	90
5.3.1.	Amaç	92
5.3.2.	Yöntem	92
5.3.3.	SONUÇLAR	95
	KAYNAKLAR	97
	ÖZGEÇMİŞ	
	EK A. Konya Bölgesi İçin Güneş Işıma Şiddetleri	

I. GİRİŞ

1960 ve 70 li yıllar, insanoğlunun enerji ve enerji kaynaklarına bakış açısının önemli ölçüde değişmeğe başladığı yıllar olmuştur. Bu dönemde artık, dünya üzerindeki enerji kaynaklarının sınırsız olduğu kanısı yok olmuş, bu kaynakların tükenme tehlikesine karşı alınabilecek önlemler ve bu kaynakların yerini alabilecek alternatif enerji kaynakları üzerinde yoğun araştırma ve çalışmalar yapılmaya başlanmıştır. Artan nüfus ve gelişen teknolojinin getirdiği sürekli yükselen enerji talebi de bu konudaki çalışmaları hızlandırmış, önemli hale getirmiştir.

Yaklaşık 100 yıl önce en önemli enerji kaynağı odun ve bunu izleyen dönemde kömür idi. Endüstriyel gelişme büyük ölçüde kömür kaynaklarının tüketimi üzerine kurulmuştu. Birinci Dünya Savaşı sırasında, petrol ve yan ürünleri, enerji tüketiminde önemli bir katkı durumuna geldi. 1950 li yıllarda ise, buna ek olarak doğal gaz kaynakları, ekonomide önemli rol oynamaya başladı. Ancak bu kaynakların, bu günkü tüketim hızı ile kısa bir süre sonra tükenme tehlikesi ile karşı karşıya kalacağı artık bilinmektedir. Özellikle petrol çok sınırlı rezervlere sahip olup, ikibinli yılların başlarında tükenme durumuna gelebilecektir.

Söz konusu edilen bu nedenlerden dolayı, konvansiyonel (alışılmış) enerji kaynaklarının yerini alabilecek alternatif kaynaklar bulabilmek ve bunlardan olabildiğince az maliyet ve yüksek bir verim ile yararlanmak hayati öneme sahiptir. Alternatif enerji kaynakları, nükleer fizyon, nükleer füzyon, güneş enerjisi, rüzgar enerjisi, jeotermal ve hidroelektrik enerji şeklinde farklı tiplerde sıralanabilir. Ancak bunların hiçbirisi, yalnız başına, mevcut ve gelecekteki enerji gereksinimlerini karşılayabilme olanağına sahip değildir.



Yapılan çalışmalar arasında Güneş Enerjisi en ilgi toplayanlardandır. Özellikle güneş enerjisinden elektrik enerjisi elde edilmesi yoluyla yararlanma, oldukça cazip bir görüş olarak kabul edilmektedir.

Güneş enerjisinden insanın yararlanması oldukça eski olmasına rağmen, bu konudaki ciddi araştırmalar yüzyılın ilk çeyreğinde başlamış olup, son 15-20 yıl içerisinde yoğunlaşmıştır. Kaynaklara göre, ilk defa Sokrat (M.Ö. 400), evlerin güney yönüne fazla pencere koyarak güneş ışığının içeri girmesini ve kuzey tarafını yüksek yaparak rüzgarın önlenmesi gerektiğini belirtmiştir. Archimedes (M.Ö. 250), iç bükey aynalar kullanarak, güneş ışığını Sirakuza'yı kuşatan gemiler üzerinde odaklaştırdığı ve bu sayede gemileri yaktığı ileri sürülmektedir. Güneş enerjisi konusundaki çalışmalar 1600 yılında Galileo'nün merceği bulması ile artmıştır. 1725 yılında Fransa'da, ilk defa Belidor tarafından, güneş enerjisi ile çalışan bir pompa yapılmıştır. Güneş enerjisi ile ilgili ilk kitap ise 1869 yılında, Mouchot tarafından yayımlanmış olup adı "La Chaleur Solarie et Ses Application Industrielles" dir. Mouchot, 1878 yılında, yine ilk defa güneş enerjisi ile çalışan bir soğutucuda, bir blok buz üretmeyi başarmıştır. 1913 yılında, Shuman ve Boys, parabolik aynalar yardımı ile bir buhar üreticisi yapmışlardır.

Birinci Dünya Savaşı ve sonrasında, petrolün önem kazanmasıyla, güneş enerjisine yönelik çalışmalar araştırma düzeyinde kalmıştır. Araştırmalarla ilgili ilk önemli toplantı, 1954 yılında Yeni Delhi'de yapılmış ve "Uluslararası Güneş Enerji Derneği-International Solar Energy Society" adı altında bir dernek kurulması kararlaştırılmıştır.

Güneş enerjisinden elektrik enerjisi elde edilmesi amacı ile geliştirilmiş yapılara "fotovoltaik hücreler" veya "güneş pilleri" adı verilir. Fotovoltaik hücrelerin tarihi, 150 yıl öncesine, Becquerel'in, bir elektrolit çözelti içerisindeki elektrod üzerine ışık düşmesi durumunda bir fotogerilim oluştuğunu gözlediği 1839 yılına kadar dayanmaktadır. 1873 yılında, Selenyumun fotoilet-



kenlik özelliği gösterdiğinin Smith tarafından ortaya çıkarılmasının ardından, 1877 yılında, Adams ve Day, bir katı olan Selenyumda da benzer bir fotovolttaik etki gözlemişlerdir.

Geniş uygulama alanı bulan ilk fotovolttaik hücreler uzay programlarında kullanım amacı ile geliştirilmiş, Silisyum tek-kristal homoeklem yapılar idi. 1956 yılında bu tip hücrelerin maliyeti pik watt başına 350 dolar kaddı (1 pik watt, ideal-güneşli- bir günde, bir hücreden elde edilebilecek maksimum güç olarak tanımlanır). 1966 yılında bu maliyet 100 dolara düşerken, 1977 yılında da 15 dolar gibi düşük bir maliyet rakamına ulaşılabilmiştir.

Bu çalışma, güneş enerjisinden elektrik enerjisi elde etmek amacıyla geliştirilmiş yapılardan olan ve bir çok özelliğinden dolayı üzerinde hala yoğun çalışmalar yapılan Cu_2S/CdS yapılar ile ilgilidir. Bu hücrelerin çeşitli karakteristik özellikleri teorik olarak incelenmekte ve hazırlanma yöntemleri hakkında genel bilgiler verilmektedir.

İnce film yapılar, genellikle 5-50 μm arası kalınlıklarda olup, birçok değişik yöntemle hazırlanabilmekte, önceden belirlenen herhangi bir şekil veya yapıda (geometride), geniş bölgeler halinde çökeltilebilmektedir. Hazırlanan ince filmin mikroyapısı, filmin etkin yüzey alanını oldukça etkiler. Örneğin, film gözenekli veya sütunlu (columnar) bir yapıda ise, etkin film alanı, film kalınlığı ile artış gösterecektir. Tanecik büyüklüğünün fazla olduğu yapılar ve düzgün (planar) tabakalar için ise, filmin etkin alanı geometrik alana yaklaşık olarak eşittir.

Cu_xS/CdS çok-kristalli, ince film güneş pili yapıların tarihi gelişimi, 1950 li yılların ortalarına kadar uzanır ve oldukça renklidir. Bu yapı, oldukça kompleks olmasına rağmen, yerel fotovolttaik uygulamalarda kullanılan ince film sistemler içerisinde önemli bir konuma sahiptir. Sembolden de anlaşılacağı gibi, yapı, Cu_xS ile CdS arasında oluşturulmuş bir heteroek-

lemdir. x değeri, ideal yapılarda 2.00 değerinde olmakla beraber, hemen hemen tüm hücrelerde bu değerden sapmalar gösterir.

CdS yapı, ince film formunda en geniş şekilde kullanılan yarıiletken malzemelerden birisidir. Bu yapıya, Cu, Ag ve Au kontaklar yapılarak gözlenen ilk fotovoltajik etki, Reynolds ve arkadaşlarına (1954) aittir. Bu bilim adamları, güneş ışığı altında, $V_{oc} = 0.54$ V, $I_{sc} = 15$ mA/cm² çıkış parametreleri kaydettiler. İnce film güneş pili yapısı olarak nitelendirilebilecek ilk çalışma ise, Nadjakov ve arkadaşları (1954) tarafından Au ve Al kontaklar kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

1960 yılında, Bube ve Williams, farklı metallerin CdS üzerine elektrolizle kaplanmasıyla elde ettikleri eklemleri karşılaştırdılar ve en büyük spektral tepkiyi Cu kaplanmış CdS yapının verdiği gözlediler. Oluşturdukları eklemlerde ısısız işlemler kullanmadıklarından, çok az miktarda bakırın CdS ile reaksiyona girdiği veya CdS içerisine difüzyon yoluyla girdiğini kabul ettiler. Ancak, Cu ile CdS ün oda sıcaklığında kaplanması durumunda bile, yeni bir malzeme olarak Cu_xS oluşabileceğini düşünmediler.

Fabricius (1962) ve Grimmeis ve Memming (1962), CdS/Cu yapının çalışmasını açıklamak amacı ile bir model ortaya attılar. Cu kontağının, ısısız işlemlerin ardından, bir siyanit çözeltisi içerisine tamamen alınması halinde bile düşük foton enerjili tepkinin sürmesi, Grimmeis ve Memming e fotouyarılma mekanizmasının CdS içerisinde olduğu fikrini vermiştir. Cu_xS oluşumu göz önüne alınmadığından, CdS in aktif malzeme olduğu yolunda yine hatalı bir sonuca varılmıştır.

1963 yılında, Cusano (1963) ve Keating (1963), bir model ortaya atarak bu sorunu çözdüler. Bu modele göre, CdS ile yeni bir malzeme olan Cu_xS heteroeklem bir yapı oluşturmaktadır. Cusano, benzer sonuçların CdTe ile heteroeklem bir yapı gösteren Cu_xTe için de sağlanabileceğini gösterdi. Cusano, esas aktif fotosoğurulma olayının CdS içerisinde meydana geldiği görüşünde ise ısrar etdi.

1966 nın sonlarına doğru, Duc Coung ve Blair (1966), esas önemli tepkinin, CdS malzemesi içerisindeki Cu safsızlık durumlarının uyarılmasından kaynaklandığını ileri sürmüşlerdir.

1967 lerde, Hill ve Kermidas (1967), Selle ve arkadaşları (1967) ve Potter ve Schalla (1967) nın çalışmaları ile, esas soğurulma olayının CdS içerisinde değil Cu_xS de olduğu görüşü üzerinde son adım atılmıştır. Egorova (1968) ve Mytton (1968) ise, ısısız işlemlerin verimli bir hücre üretiminde en önemli adım olduğunu ve ışıkla uyarılan elektronların Cu_xS den CdS içerisine fırlatıldığını ileri sürmüşlerdir.

Cu_xS/CdS ince film yapılar üzerindeki 70 li yıllarda süren daha sonraki araştırmalar, başlıca, Delaware Üniversitesi, Standford Üniversitesi, Stuttgart Üniversitesi, Photon Power şirketi ve Delhi'deki Hindistan Teknoloji Enstitüsü tarafından yürütülmüştür. Özellikle Hindistan Teknoloji Enstitüsü, yüksek verimli hücrelerin geliştirilmesinde, modül ve panellerin üretiminde ve spray pyrolysis yöntemi üzerinde başarılı çalışmalarında bulunmuştur. Işınlama karşı dayanıklı, geniş alanlı ve hafif olmalarından dolayı bu tip hücreler, uzay programları üzerinde çalışan laboratuvarlar tarafından da yoğun araştırmalara tutulmaktadır (Shirland ve Hietanen, 1965; Shiozawa ve ark., 1968).

Daha önce de belirtildiği gibi bu çalışma, Cu_xS/CdS ince film güneş pilleri ve hazırlama yöntemleri üzerinde teorik bir inceleme niteliğindedir. İkinci bölümde, güneş enerjisi üzerinde genel bilgiler verilmiş, atmosfer dışındaki ve özellikle dünya yüzeyindeki güneş ışınmasının niteliği ile spektral dağılımı incelenmiş, bu güneş ışınmasından elektrik enerjisi elde edilmesi amacıyla geliştirilen fotovoltaik sistemlerin yararlandığı fotovoltaik dönüşüm olayına kısa bir giriş yapılmıştır.

Üçüncü bölüm, güneş pillerinin hazırlanması amacıyla geliştirilen yöntemlerin tanıtılması ve bazı karakteristik özelliklerinin açıklanmasını amaçlamaktadır. Elbette, bu yöntemlere ek birçok yöntem daha söz konusudur.



Ancak, en geniş şekilde kullanılan, kaliteli film hazırlanmasında en yararlı olan, özellikle ince film Cu_xS/CdS yapıların üretilmesi için uygun yöntemler ele alınmıştır.

Dördüncü bölümde, Cu_xS/CdS ince film çok-kristalli güneş pilleri incelenmiştir. Bunun için, heteroeklem Cu_xS/CdS yapıyı oluşturan Cu_xS ve CdS malzemeleri ayrı ayrı ele alınarak, bu malzemelerin çeşitli özellikleri ve spektral tepkileri bağımsız şekilde gözden geçirilmiş, daha sonra da, bu malzemelerin oluşturduğu heteroeklem yapı genel özellikleri ile tanıtılmış, bu yapı üzerinde ışımının, sıcaklığın ve hazırlama yöntemlerinin etkileri araştırılmış, yapıdaki bir takım bozulma mekanizmalarına kısaca değinilmiş ve son olarak ta, bu hücrelerin eksiklik ve üstünlükleri hakkında bir değerlendirme yapılmıştır.

Beşinci ve son bölüm ise, ince film yapılar (ve genel olarak güneş pilleri) için verim hesaplanması ile ilgilidir. İlk olarak, güneş ışımalarının ölçümü ve verim hesaplanması ile ilgili olarak ortaya atılan standart bir yöntem hakkında bilgi verilmiş, daha sonra da, çalışmanın gerçekleştirildiği Konya Bölgesi için, bu tip yapılarda hücrenin çıkış parametrelerinin ışıma şiddetine bağlı olarak değişimi araştırılmış ve grafik ve ampirik bağıntılar yardımı ile yerel ışıma şiddetleri için genel bir Cu_xS/CdS hücrenin verimi hesaplanmıştır.



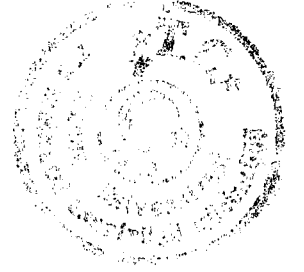
II. GÜNEŞ IŞIMASI ve FOTOVOLTAİK DÖNÜŞÜM

2.1. GİRİŞ

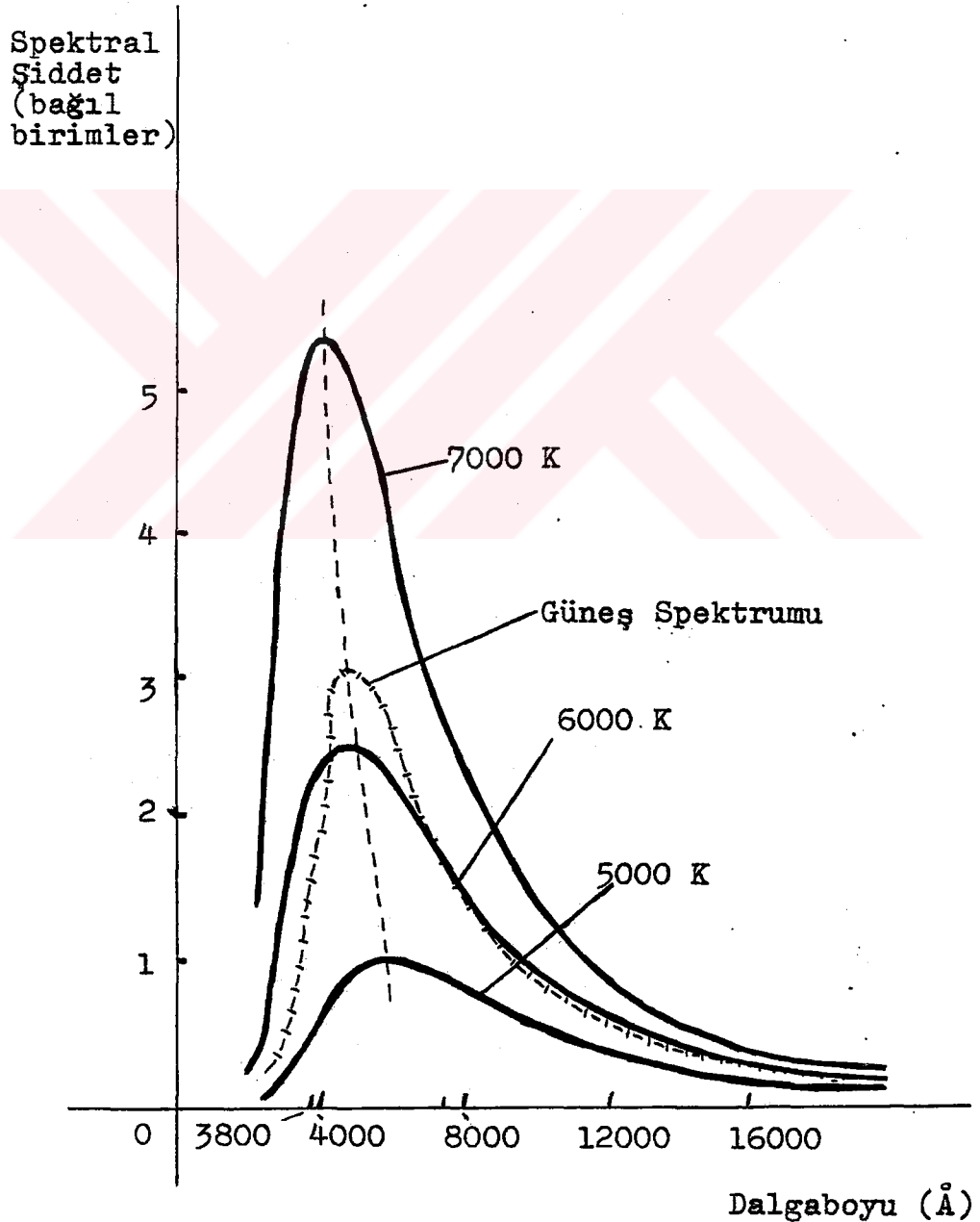
Güneş, galaksi merkezinden yaklaşık 27000 ışık yılı uzaklıkta ve galaksi düzlemine 100 ışık yılı mesafe içerisinde bulunan bir yıldızdır. Oldukça yoğun olup çok sıcak gazlardan meydana gelmiştir. Çapı yaklaşık 1.39196×10^6 km dir. Kendi etrafında dönüşünü yaklaşık 4 haftada tamamlar. Kütleşi 1.989×10^{30} kg, hacmi 1.4121×10^{27} m³ tür. Bileşimi, % 75 H₂, % 24.25 He ve % 0.75 ağır elementlerden-dir. Dünya ile güneş arasındaki ortalama uzaklık 1.4959×10^8 km kadardır.

Güneş genel olarak üç bölgeye ayrılarak incelenir : İç güneş, Fotosfer ve Güneş atmosferi. İç güneş, güneşin esas kütleşini oluşturur ve sıcaklığı milyonlarca kelvin (20 Milyon K) mertebesinde-dir. Güneşin yaydığı enerji bu bölgede üretilir. Fotosfer tabakası, basınç ve yoğunluğun daha düşük olduğu ince gaz tabakasıdır. Sıcaklığı 6000 K civarındadır. Fotosfer içerisinde çeşitli reaksiyonların neden olduğu bu sıcaklık, güneşin karakteristik ışıma sıcaklığı olarak bilinir. Fotosfer çevresinde, renkküre ve koronadan (güneş tacı) oluşmuş güneş atmosferi bulunmaktadır.

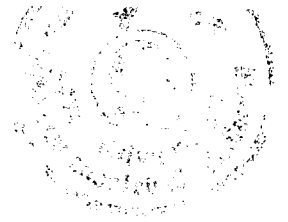
Güneş, dünyamıza ve sistem içerisinde yer alan diğer gezegenlere enerji sağlayan tek kaynaktır.. Canlı organizmalar yaşamlarını ona borçludurlar. Kömür, petrol, su potansiyeli, rüzgar v.b., güneş ışınımının maddeler üzerindeki fiziksel ve kimyasal etkilerinden oluşmaktadır. Termönükleer bir reaktör olan güneşin birim alanından birim zamanda, çeşitli dalgaboylarında 62 MW/m^2 lik enerji yayılmakta ve güneşin bütün yüzeyinden yayılan enerjinin sadece iki milyarda biri yeryüzüne ulaşmaktadır. Buna rağmen, bir yıl boyunca gelen ışıma enerjisi, dünya enerji tüketiminin milyonlarca katıdır. Güneşin yaydığı ışınım, dünya-



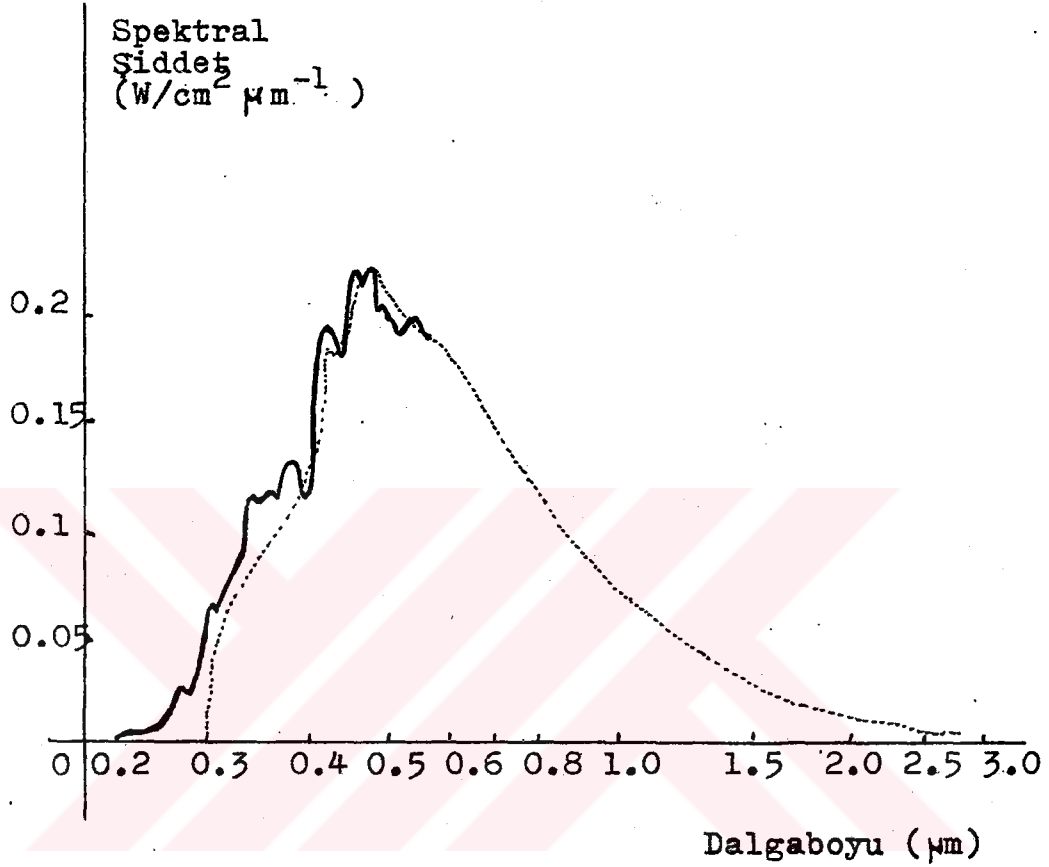
nın yüzey sıcaklığını belirlediği gibi, hem yüzey hem de atmosferdeki doğal olaylar için gerekli enerjiyi sağlamaktadır. Işıma, 6000 K sıcaklıktaki bir siyah cisim ışımasına oldukça benzer bir spektral dağılım göstermektedir. Şek.2.1 de, güneş ışıma spektrumu ile değişik sıcaklıklarda siyah cisim ışıma spektrumları karşılaştırılmaktadır.



Şekil 2.1 Farklı sıcaklıklardaki siyah cisim ışımaları ile güneş ışımasının spektral dağılımları.



Güneşin dünya atmosferi dışında, boş uzaydaki ışınımının spektral dağılımı ise Şek.2.2 de görülmektedir.



Şekil 2.2 Dünya atmosferi dışında güneş ışınım spektrumu.

Dış uzayda, güneşin yaydığı enerjinin %98 i 0.25-0.30 μm arasındaki dalgaboylarında yer alır. Güneşin merkezindeki sıcaklığın 20 Milyon K olduğu tahmin edilmekle birlikte, güneşin karakteristik elektromagnetik yayılımını belirleyen bu sıcaklık değildir. Güneşin iç tabakalarından yayılan şiddetli ışınımın çoğu, güneş yüzeyi yakınındaki negatif bir hidrojen iyon tabakası tarafından soğurulur. Işınımın tabakada soğurulması, optik engel yardımıyla aşırı enerjiyi aktaran konveksiyon akımları ortaya çıkarmaktadır. Bu enerji daha sonra, yukarıdaki bağıl olarak geçirgen gazların içerisine yeniden yayılır. Bu gazların oluşturduğu kısım fotosfer olarak adlandırılır ve bu sıcaklıktaki bir siyah cismin yayması beklenen elektromagne-

tik spektrumun oldukça benzeri bir ışıma spektrumu yayar.

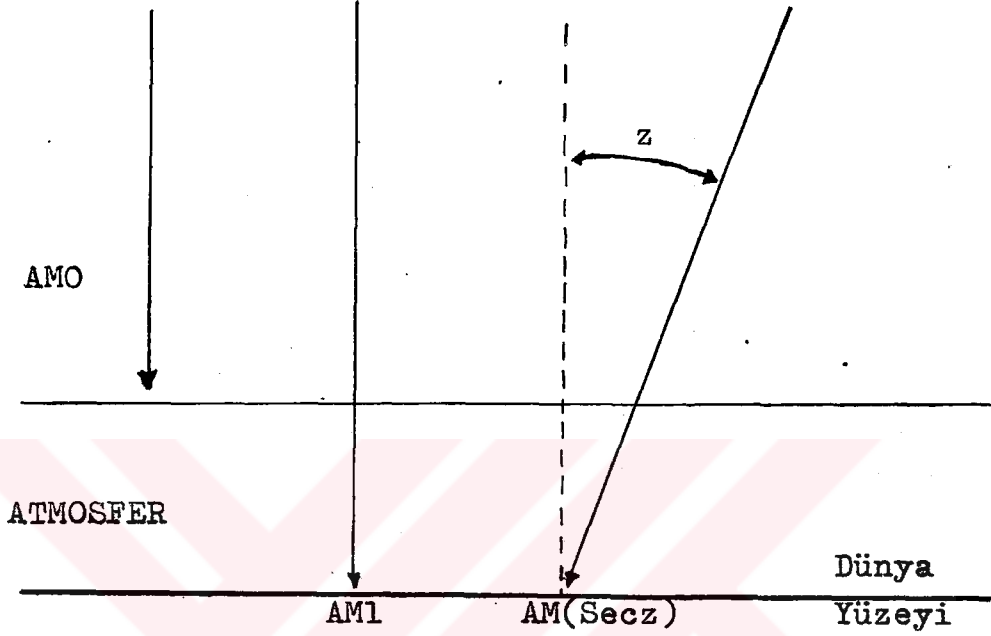
2.2. GÜNEŞ SABİTİ

Dünya atmosferi dışında, güneş ile dünya arasındaki uzaklığın ortasında, güneşin yayılma yönüne dik birim alana düşen ışıma şiddeti "Güneş Sabiti" olarak adlandırılır ve 1.353 KW/m^2 olarak kabul edilir. Bu güneş sabiti aynı zamanda, "Sıfır Hava Kütle Işınması (Air Mass Zero)-AMO" olarak da bilinir. Dünya-güneş arası uzaklığın yıl boyu değişmesinden dolayı bu sabit, $\pm \%3.35$ lik değişim gösterir ve 3 Ocak ta maksimum 1.40 KW/m^2 ile 6 Temmuz da minimum 1.31 KW/m^2 arasında değerler alır.

2.3. DÜNYA ATMOSFERİNİN ETKİSİ

Dünya yüzeyine ulaşan güneş ışınımının hem spektral dağılımı hem de şiddeti, ışınımın atmosferde katettiği yola olduğu kadar atmosfer bileşimine de önemli ölçüde bağlıdır. Bu atmosferik etkiler, su içeriği, sis durumu, çeşitli saçılma olayları, ozon içeriği, gökyüzünün bulutlu oluşu ve yerden yansıma etkileridir. Güneş ışığı dünya atmosferinden geçerken en azından $\%30$ luk bir azalmaya uğrar. Azalmanın derecesi önemli ölçüde değişkendir. Normal koşullarda, toplam gelen gücü belirleyen en önemli parametre ışığın atmosfer içerisinde aldığı yol uzunluğudur. Güneş tam tepede iken bu yol uzunluğu minimumdur. Herhangi bir yol uzunluğunun bu minimum yol uzunluk değerine oranı "Optiksel Hava Kütle (Optical Air Mass)" olarak bilinir. Güneş tam tepede iken optiksel hava kütleleri birdir ve "Hava Kütle Bir (Air Mass One)-AM1" olarak tanımlanır. Şek.2.3 te optiksel hava kütlelerinin tayin edilmesinde oldukça yararlı bir çizim görülmektedir. Güneş yüzey normali ile belirli bir z açısı yapıyorsa, optiksel hava kütleleri $AM(\text{Secz})$ ile verilir. Bu z açısı "Zenith açısı" olarak bilinir ve gün, saat ve mevsimin, enlem ve boylamın bir fonksiyonudur. Zenith açısı, direkt

gelen güneş ışınlarının (yani güneş doğrultusunun) yatay düzlem normali ile yaptığı açı olarak tanımlanır.



Şekil 2.3 Uzaydaki güneş ışını (AMO), yeryüzüne dik olarak gelen ışın (AM1) ve normal ile z açısı yaparak gelen ışın (AMSecz) için diagram.

İdeal (güneşli) bir öğle saatinde z zenith açısı, $23.5^\circ \cos(360N/365)$ ile verilir. Buradaki N, derece olarak 21 Haziran gündönümünden itibaren olan gün sayısıdır. Bu durumda güneş tepeden 60° lik açı ile geliyorsa, optik hava kütlesi AM2 dir. Bu AM2 ışınması dünya yüzeyindeki ortalama güneş ışınmasına karşılık gelmektedir.

Şekil 2.4 te, AMO ve AM2 güneş spektrumları karşılaştırılmıştır. AM2 spektrumunda, değişik atmosferik etkilerin neden olduğu soğurma bantları da gösterilmiştir.

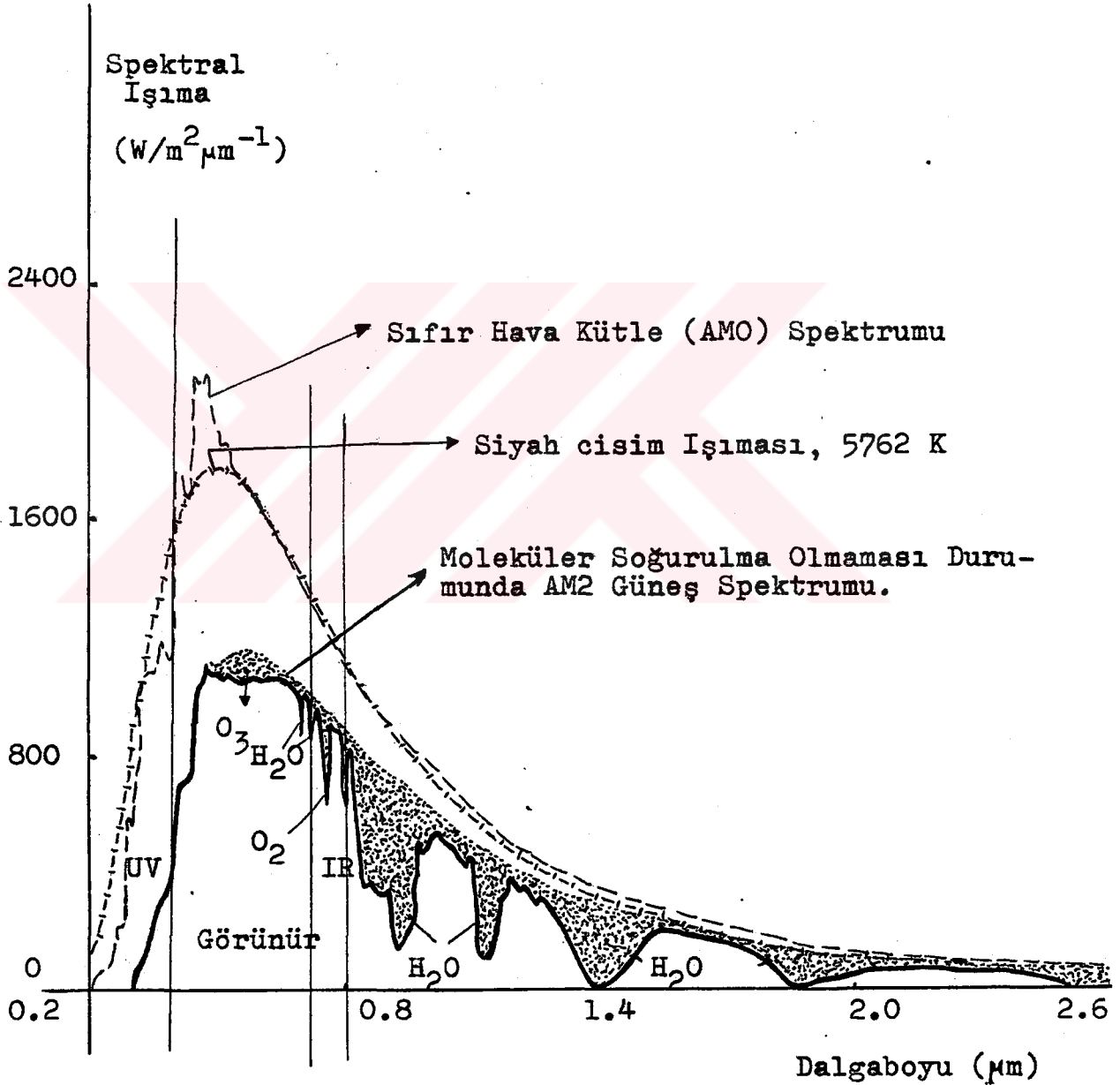
Atmosfer içerisinde yol alan güneş ışınının uğradığı mekanizmalar şu şekilde özetlenebilir :

- 1) Gökyüzünün mavi renginden sorumlu Rayleigh saçılma,
- 2) Özellikle oksijen, azot ve ozonda elektronik soğurma bantları. Ozon tarafından $\lambda < 0.29 \mu\text{m}$ dalgaboylu ışınının tümü soğurulur.
- 3) H_2O ve CO_2 de moleküler titreşim ve dönme soğurma

bandları. H_2O ve CO_2 tarafından $\lambda > 3 \mu m$ dalgaboylu ışınının yaklaşık tümü soğurulur.

4) Aerosoller ve parçacık maddeleri tarafından saçılma. Bu saçılma, kısa dalgaboyları için önemlidir.

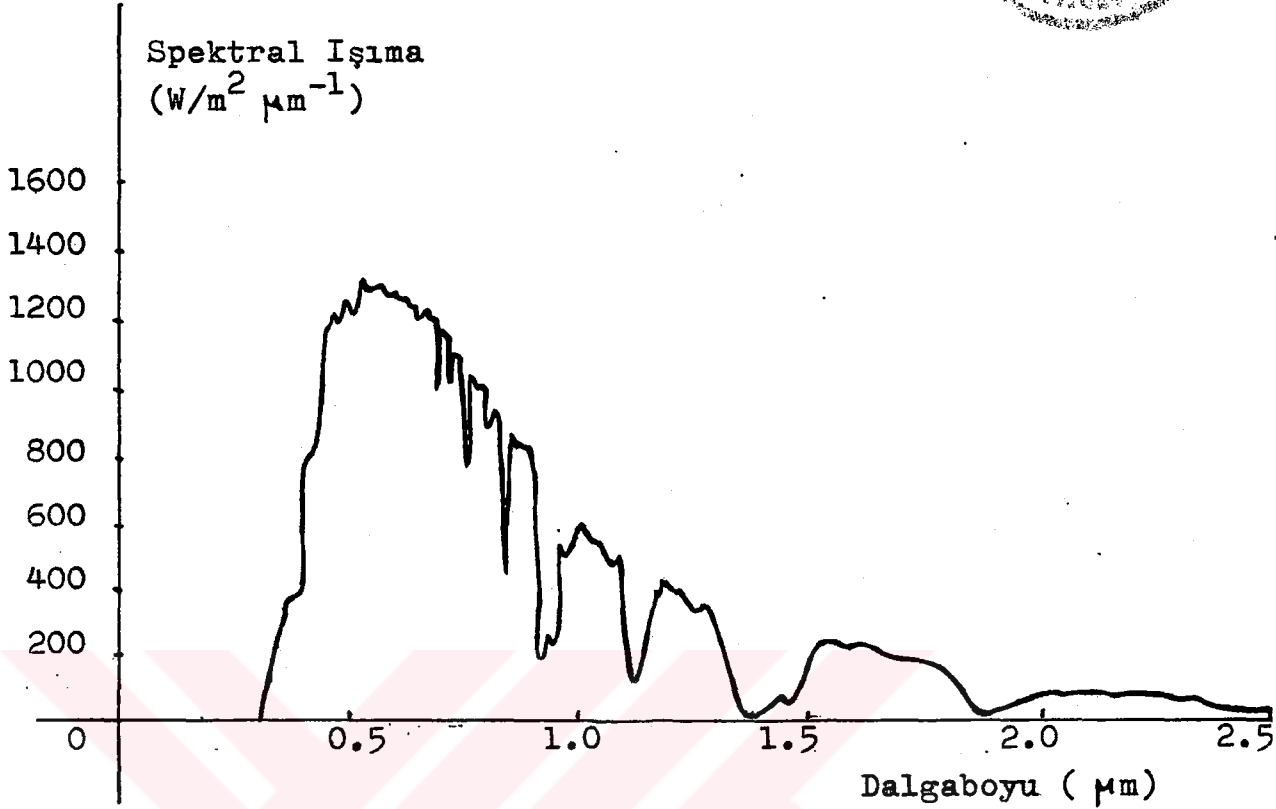
5) Kırılma indisinde, sıcaklık ve basınçla oluşan değişimlerden dolayı kırılma ve turbulans.



Şekil 2.4 AMO ve AM2 güneş spektrumlarının karşılaştırılması. AM2 spektrumunda değişik atmosferik soğurma bandlarının etkileri de gösterilmiştir.

Atmosferden oluşan saçılmalar, doğrudan gelen ışınımın önemli bir dolaylı katkı yapmaktadır. Bu katkıya "Diffuse" ışımaya adı verilir. Açık bir gökyüzünde, saçılmalardan oluşan diffuse katkı, gün boyunca alınan toplam ışınımın yaklaşık %10-20 sine kadar ulaşabilir. Bu diffuse bileşen, atmosferdeki aerosol konsantrasyonuna, bulut durumuna ve dünya yüzeyinin lokal yansıtmasına şiddetle bağlıdır. Bulutlu ve güneş ışınımının az olduğu günlerde, güneş ışınımının çoğu, saçılmalardan oluşan dolaylı veya diffuse ışımadır. Doğrudan ve diffuse ışımaların toplamı ise "Global-Toplam" ışımaya olarak adlandırılır. Diffuse güneş ışığı, doğrudan gelen ışımadan genellikle farklı bir spektral dağılım gösterir. Daha kısa mavi dalgaboyları bakımından zengindir. Kuzey Avrupa da gün ışığının yaklaşık %60 ı diffuse ışımadır(Mallison ve Landsberg, 1977). Bu diffuse ışımaya spektrumu mavi dalgaboylarına kaydığından, böyle yerlerde, daha büyük band aralıklı güneş pillerinin kullanımı verimi yükseltecektir.

Bir gün boyunca, güneşin zenith açısı ve dolayısıyla hava kütlesi sürekli değiştiğinden, dünya üzerine şiddet ve spektral dağılımı sürekli değişen bir ışımaya ulaşmaktadır. İdeal koşullarda, $z = 0$ durumunda, gerçek hava kütlesi 1 e yaklaşır ve diğer normal gün saatlerinde ise, AM2 ve AM1.5 , ortalama hava kütlesi için yaklaşık bir değer olarak kullanılabilir. Şek.2.5de, standart AM1.5 güneş spektrumu görülmektedir. Bu spektrum, teorik güneş pili verim hesaplamalarında oldukça yararlıdır. Şekilde aerosol saçma parametreleri, H_2O ve Ozonun soğurma bantları da göz önüne alınmıştır. Her saat doğrudan güneş ışımaya ölçülmesi, güneş enerjisi üreten fotovoltaiik sistemlerin bilgisayar yardımı ile incelenmesi için yararlı bir yöntem olmakla birlikte, ne yazık ki bu ölçümler genellikle spektral değişimlerin tümünü içermezler. Bu nedenle, laboratuvardaki ölçümlerde, gerekli sabit şiddeti ve uygun(is-nenen) güneş ışımaya spektrumunu sağlayacak birtakım değişik aygıtlar ve ölçme araçları geliştirilmiş bulunmaktadır.



Şekil 2.5 Standart AM1.5 güneş spektrumu.

2.4. FOTOVOLTAİK DÖNÜŞÜMÜN ROLÜ

Dünyamız sürekli gelişmekte ve kalabalıklaşmaktadır. Gelişen dünyanın enerji gereksinimlerinin de bu gelişmeye bağlı olarak artacağı açık bir gerçektir. Günümüz dünyasında enerji, yaşamın vazgeçilmez bir unsuru olmuştur. Onun yokluğu veya eksikliği durumunda, tüm yaşamın nasıl felce uğrayabileceğini kestirmek zor değildir. Temel enerji gereksinimlerimizin karşılanmasını üstlenen kaynakların birçoğu, örneğin kömür ve petrol rezervleri, oldukça sınırlıdır ve bir kaç yüzyıl sonra tükenme durumuna gelecekleri tahmin edilmektedir. Daha uzun ömürlü diğer enerji kaynakları ise, ya çeşitli etkenlerden dolayı (verimlerinin düşük oluşu ve maliyetlerinin yüksekliği, çevre kirlenmesine neden olmaları, bazı tehlikelere sahip olmaları gibi) geniş potansiyel amaçlar için yararlı şekilde kullanılmamakta ya da, genel enerji gereksinimlerini karşılamaktan



oldukça uzak gözükmetedir. Artan enerji gereksinimlerini karşılamak ve gelecekte, tükenmekte olan enerji kaynaklarının yerini alabilecek bir takım yeni ve cazip kaynaklar ortaya çıkarmak amacıyla, tüm dünyada yoğun araştırmalar yapılmaktadır. Bunların içerisinde güneş enerjisinden yararlanılması ve özellikle bu enerjinin diğer enerji çeşitlerinden elektrik enerjisine cazip verimlerle dönüştürülmesi fikri, birçok açıdan ilgi çekici ve gelecek vadeden bir çalışma konusudur.

Bir fotovolttaik dönüştürücünün enerji gereksinimlerinin karşılanmasında yararlı şekilde kullanılabilmesi için üç konudaki engeli aşması gerekmektedir: a)Maliyet, b)Verim ve c)Çalışma ömrü. Bu faktörler gerçekte bağımsız olmayıp karşılıklı ilişki içerisinde dirler.

Geniş uygulama alanı bulan ilk fotovolttaik hücreler, uzaysal çalışmalarda kullanılan tek-kristal Si homoeklem hücreleridir. 1956 da bu hücrelerin maliyeti, pik Watt başına 350 dolar idi (Bir pik watt, ideal bir gün boyunca, hücreden elde edilebilecek maksimum güçtür.).Gelişen teknolojik gelişmeler ile bu maliyet, 1966 yılında 100 dolara düştü(Wolf,1972). 1977 lerde dizi düzenekler için maliyet, pik watt başına 15 doların altına kadar düşürüldü. 1990 lı yıllarda bu maliyetin 0.15-0.50 dolara düşürülmesi amaçlanmaktadır.

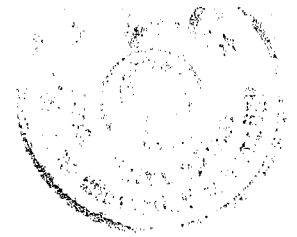
Yerel uygulamalarda kullanılan fotovolttaik hücreler, ya geniş-alanlı ince film hücreler ya da tek-kristal hücrelerin kullanıldığı yoğunlaştırıcı sistemler olarak iki şekilde olabilir. İnce film durumunda, küçük miktarda malmeye kullanılması ve ucuz işleme yöntemleri ile maliyet düşürülür. Yoğunlaştırıcı sistemlerde ise, tek-kristal güneş pilinin yüksek maliyeti, yoğunlaştırıcı sistemin toplam maliyetine göre küçüktür.

Bir fotovolttaik hücrenin verimli olabilmesi için, hem yapım maliyetlerini hem de üretimde kullanılan enerji maliyetlerini karşılayacak şekilde uzun bir çalışma ömrüne sahip olması gerekir. Kabul edilen minimum çalışma süresi 20 yıldır. 1977 yılındaki üretim yöntemlerinin kullanılma-

sı durumunda, bir tek-kristal Si hücrelerinin, üretimi için gerekli enerjinin maliyetini 3.8-6.4 yılda karşılayabileceği tahmin edilmektedir (Lindmayer, 1977). Yerel (dünya üzerindeki) uygulamalarda çalışma ömrünü sınırlayan etkenler, uzaysal çalışmalardan oldukça farklıdır. Uzaysal çalışmalarda, yüksek enerjili parçacık akıları kristal örgüyü bozarak çalışma ömrünü kısaltırken yerel uygulamalarda difüzyon ve aşınma mekanizmaları daha baskındır.

Yaygın fotovoltaik sistemler, başlıca güç kaynakları olarak kullanılmaktadır. Artan üretim ve buna bağlı azalan maliyet ile, ıssız bölgelerdeki konutlarda, zirai su pompalama işlemlerinde ve birçok yerleşim bölgesinde değişik amaçlar için uygulama alanı bulabilir. Şüphesiz bu konudaki çalışmalar sona ermemiş, yoğun şekilde, dünyanın değişik yerlerinde devam etmektedir. Çiz.2.1 de günümüz enerji kaynakları kısaca özetlenerek karşılaştırma yapılmaktadır. Çizelgede belirtilen enerji kaynakları, mevcut kaynakların tümünü içermemektedir. Bu enerji kaynaklarından başka, bir takım değişik, oldukça özel koşullarda yararlanılabilen ve geniş amaçlı kullanımlar için uygun olmayan kaynaklar da bulunabilir. Ancak bu tip kaynaklar, mevcut ve gelecekteki enerji gereksinimlerinin karşılanmasında önemli bir rol oynamadığından ve toplam enerji üretimine kaydedeğer hiçbir katkı yapmadıklarından dolayı göz önüne alınmamıştır. Bu çizelgede, günümüzde yararlanılan ve bir kısmından gelecekte de yararlanılabilecek enerji kaynakları, çeşitli üstünlük ve eksiklikleri ile ele alınmakta, dolayısıyla farklı enerji kaynakları arasında bir karşılaştırma yapma olanağı sağlanmaktadır.

Dünyada tüketilen enerjinin yaklaşık %90 ına yakını fosil kaynaklardan sağlanmaktadır. Fosil kaynaklar içerisinde en çok kullanılanı petroldür. Yapılan tahminlere göre fosil yakıtlar, bugünkü oranda kullanılmaya devam edilirse, çok yakın bir gelecekte tükenmeye başlayacaktır. Nükleer enerjinin üretilen toplam enerjiye olan katkısı ise son yıllarda artmağa başlamıştır.



ÇİZELGE 2.1
Mevcut ve Gelecekteki Enerji Kaynaklarının Karşılaştırılması

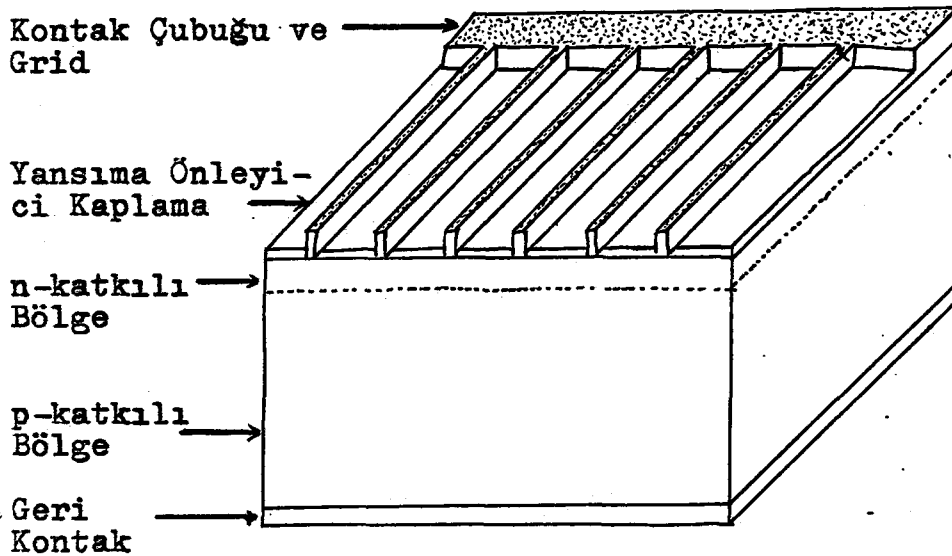
ENERJİ KAYNAĞI	ELDE EDİLEŞ YÖNTEMİ	ÖNEMLİ ÖSTÜNLÜKLERİ	EKSİKLİKLERİ
PETROL	Sondaj	Güvenilirlik, Düşük Kirlenme Oluşturma	Sınırlı Kaynak (20 yıllık rezerv), Yenilenememe
DOĞAL GAZ	Sondaj	Güvenilirlik, Düşük Kirlenme Oluşturma	Çok Sınırlı Kaynak (5-10 yıllık), Yenilenememe
KÖMÜR	Derin veya Yüzev Madenciligi	Kullanımda Kolaylık, Bir Hid-rokarbon kaynağı olma	Atmosferik Kirlenmeye Yol Açma, Yenilenememe
NÜKLEER FİZYON	Hafif Su Reaktörleri	Teknolojide Östünlük ve Dayanıklılık	Sınırlı Yakıt Kaynağı, Isısal kirlenme oluşturma, Çalışma ve aktarım tehlikeleri, Artık Oluşturma
NÜKLEER FÜZYON	Magnetik Olarak Başlatılan Lazer Olayı	Sınırsız Yakıt Kaynağına Sahip Olma	Malzeme ve Radyasyon Sızıntı Sorunları
GÜNEŞ ISISI	Güneş Işınının Soğutulmasıyla Doğrudan Isıtma Olayı	Kirlenme Oluşturmayan Sınırsız Enerji Kaynağına Sahip Olma	Yapısal Sorunlar ve Depolamada Karşılaşılan Sorunlar
FOTOVOLTAİK DÖNÜŐÖM	Y.ı, Eklem Aygıtlarda Fotovoltaik Etkiler	Kirlenme Oluşturmayan Sınırsız Enerji Kaynağına Sahip Olma	Birimlerin Yüksek Maliyetli Oluđu, Enerji Depolama ve Bozulma Sorunları
RÜZGAR ENERJİSİ	Elektrik Üretiminde Rüzgar Kuvvetinin Kullanılması	Kirlenme Oluşturmama ve Yenilenbilirlik	Belirli Bölgelere Sınırlı Olması ve Enerji Depolama Güçlükleri
HİDROELEKTRİK ENERJİ	Suyun Yerçekimi ile Akmasının Elektrik Üretiminde Kullanılması	Yenilenebilirlik ve Ucuz Olma	Oldukça özel Bölgelere Sınırlı Olma
OKYANUS ENERJİSİ	Okyanustaki Isı Değişimlerinin Isı Motorunun çalıştırılmasında Kullanılması	Kirlenme Oluşturmama ve Yenilenbilirlik	Enerji Aktarımının Pahalı Oluđu ve Malzeme Paslanma Sorunları
JEO TERMAL ENERJİ	Yerküre İçerisindeki Isı Enerjisinin Kullanılması	Ucuz Bir Enerji Kaynağı Olma	Belirli Bölgelere Sınırlı Olma ve Korozyon Sorunları
GEL-GİT ENERJİSİ	Ayın Etkisi ile Suyun Hareketinden Elektrik Enerjisi Üretimi	Kirlenme Oluşturmama ve Yenilenabilirlik	Sınırlı Sayıda Bölgede Kullanılabilir Olma

2.5. GÜNEŞ PİLİ

Temel olarak fotovolttaik dönüşüm üç ayrı mekanizma sonucu meydana gelir :

- 1) Işığın bir yarıiletken malzeme içerisinde soğurularak malzemede elektron-deşik çiftlerinin oluşması,
- 2) Oluşan bu yüklerin, yarıiletken içerisindeki bir iç elektrik alanı yardımıyla ayrılması ve toplanması,
- 3) Sonuçta, bu toplanan yüklerin kullanılmak üzere bir dış yüke aktarılması.

Bu mekanizmalar sayesinde yarıiletken malzeme, üzerine düşen ışığı kullanılabılır elektrik enerjisine dönüştürmüş olur. Işığın bu şekilde elektrik enerjisine dönüştürülmesini gerçekleştirmek amacıyla geliştirilmiş aygıtlara ise "güneş pili" adı verilir. Şek.2.6 da, bir güneş pili yapısının şematik gösterimi verilmiştir.

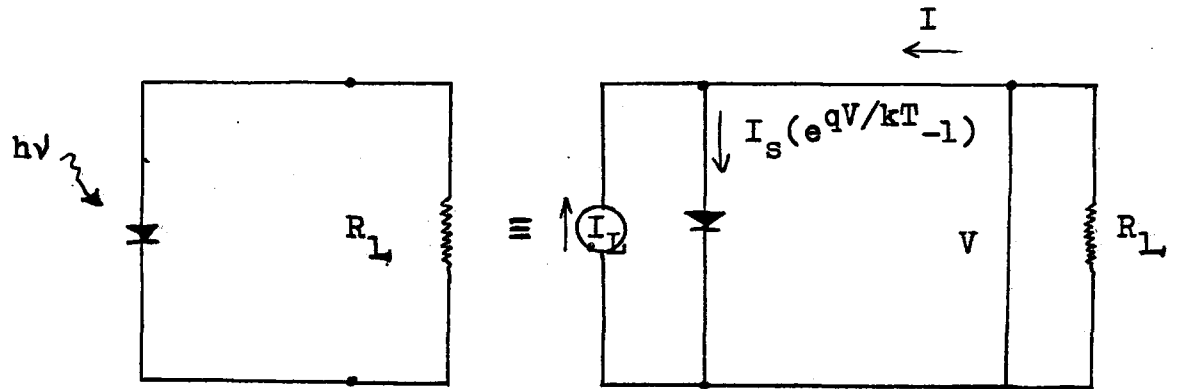


Şekil 2.6 Bir güneş pili hücresinin genelleştirilmiş şematik gösterimi.



Güneş pili yapısı basit olarak, uygun p-tipi bir yarıiletken ile n-tipi bir yarıiletkenin birleştirilmesi ile oluşmuş, p/n eklemdir. Bu iki yarıiletken malzemenin band aralığı enerjileri farklı seçilerek, iki malzeme arasında bir enerji engeli (fotovoltaik engel) oluşturulur. Işık, yarıiletken malzeme üzerine düştüğü zaman, ışık fotonları malzeme içerisindeki elektronlara enerjilerini aktarırlar ve bunları serbest hale getirerek malzeme içerisindeki elektriksel iletme katkıda bulunmalarını sağlarlar. Bu elektronların konumlarından ayrılmaları ise deşikleri oluşturur. Deşik temelde bir elektron boşluğu olup, pozitif yük olarak davranış gösterdiği kabul edilir. Işıkla oluşan bu elektron-deşik çiftleri, malzeme içerisindeki fotovoltaik engel yardımıyla ayrılarak toplanır ve daha sonra, malzemelere yapılmış kontaklar aracılığı ile bir dış yüke aktarılır. Temelde bu şekilde tanımlanabilen fotovoltaik dönüşüm bu kadar basit olmayıp, süreci etkileyen birçok mekanizma bulunmaktadır.

Güneş pilinin çeşitli karakteristik özelliklerini daha iyi anlamak için güneş pili hücrelerinin eşdeğer akım devresi göz önüne alınabilir. Şek.2.7 de, bir güneş pili hücrelerinin idealleştirilmiş eşdeğer devresi görülmektedir.



Şekil 2.7 Bir güneş pili hücrelerinin idealleştirilmiş elektriksel eşdeğer devresi.



Burada I_L gelen ışığın neden olduğu sabit akım ve I_s doyma akımıdır. Böyle bir aygıtın karakteristik akım denklemi şu şekilde verilir :

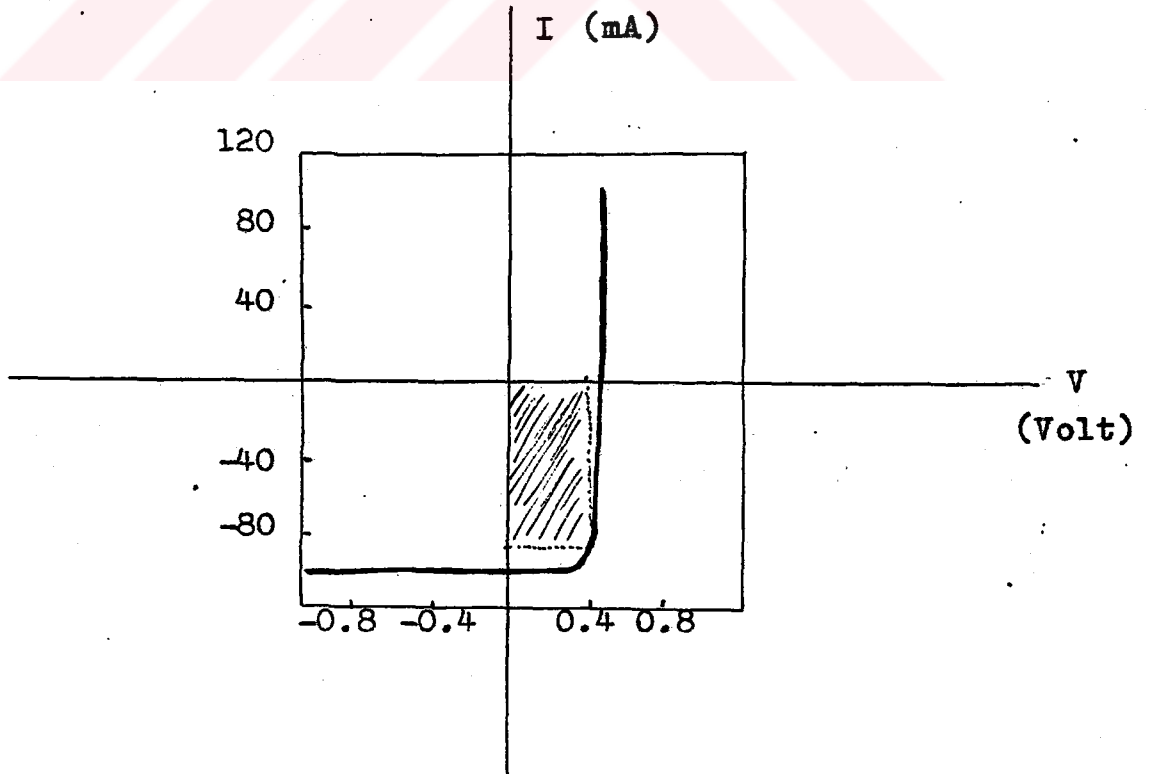
$$I = I_s (e^{qV/kT} - 1) - I_L$$

Buradaki doyma akımı, I_s ise :

$$I_s = qn_i^2 \left[\frac{1}{N_a} (D_n/\tau_n)^{1/2} + \frac{1}{N_d} (D_p/\tau_p)^{1/2} \right]$$

şeklindedir. q elektron yükü, n_i saf (intrinsic) yarıiletkende taşıyıcı yoğunluğu, N_a akseptör, N_d ise donör yoğunlukları, τ_n ve τ_p ise sırasıyla elektron ve deşik için ömür (lifetime) parametreleridir.

Eğer $I_L = 0.1$ amp, $I_s = 10^{-9}$ amp ve $T = 300$ K için Si güneş pili gözönüne alınarak $I-V$ grafiği çizilirse, Şek.2.8 dekine benzer bir eğri elde edilir.



Şekil 2.8 Aydınlatılma durumundaki bir güneş pili hücresinin akım-gerilim karakteristik eğrisi.



Bu eğri, güneş pilinin akım-gerilim karakteristik eğrisi olarak bilinir ve pil veriminin hesaplanmasında oldukça yararlıdır. Eğride taralı olarak gösterilen alan, hücreden elde edilebilecek maksimum gücü gösterir. Eğrinin I (akım) ve V (gerilim) eksenlerini kestiği noktalar sırasıyla güneş pili hücrelerinin "Kısa devre akımı- I_{sc} " ve "Açık devre gerilimi- V_{oc} " olarak adlandırılır. Bu değerler, deneysel olarak ölçülebilmektedir. Karakteristik eğride taralı olarak gösterilen maksimum güç alanının akım ve gerilim eksenlerini kestiği noktalar ise, maksimum güç çıkışı için gerekli akım(I_{mp}) ve gerilim(V_{mp}) değerleridir.

Bu durumda güneş pilinin verimi en genel şekli ile :

$$\eta_s = \frac{\text{Maksimum Güç Çıkışı}}{\text{Güç Girişi}} = \frac{I_{mp} V_{mp}}{P_{in}}$$

P_{in} atmosfer dışında birim alana düşen güneş enerjisi şiddetidir. $V_{mp} I_{mp}$ çarpımı, hücreden elde edilebilecek maksimum güç olup P_m ile gösterilir. Genelde açık devre gerilimi(V_{oc}) ve kısa devre akımı(I_{sc}) ölçülebilen nicelikler olduğundan, maksimum güç çıkışı P_m değerini bu bilinen niceliklere bağlı olarak ifade etmek istenebilir. Bu amaçla dolum faktörü (Fill factor-ff) adı verilen bir nicelik ortaya atılmıştır.

$$ff = \frac{I_m V_m}{I_{sc} V_{oc}} = \frac{P_m}{I_{sc} V_{oc}}$$

Maksimum güç çıkışının $I_{sc} V_{oc}$ çarpımına oranı olarak tanımlanan bu faktör, değişik güneş pilleri için 0.6-0.8 arasında olabilir ve birimsizdir. Bu durumda güneş pilinin verimi, P_s pil üzerine düşen güneş enerjisi şiddeti olmak üzere :

$$\eta_s = \frac{ff I_{sc} V_{oc}}{P_s} = \frac{P_m}{P_s}$$



III. İNCE FİLM HAZIRLAMA YÖNTEMLERİ

3.1. GİRİŞ

İnce film güneş pili yapıların hazırlanması amacıyla geliştirilmiş birçok yöntem vardır. Bunların bir kısmı, vakumda, atomik veya moleküler çökeltme işlemleri, diğer bir kısmı ise, atmosfer basıncı yakınındaki taşıyıcı bir gaz veya sıvıdan çökeltme işlemleridir.

Oluşturulan ince filmin mikroyapısı ve dolayısıyla fiziksel özellikleri üzerinde çökeltme yöntemlerinin etkisi büyüktür. Bu yöntemler yardımı ile, angströmden mm mertebesine kadar değişen kalınlıklarda ince film yapılar oluşturulabilmektedir.

Genel olarak büyütme işlemi üç basamakta gerçekleştirilir:

- a) Atomik, moleküler veya iyonik numunelerin oluşturulması,
 - b) Bu numunelerin bir ortandan geçirilmesi,
 - c) Bir alttabaka üzerine bu numunelerin toplanması.
- Çökeltilecek numunelerin elde edilmiş yöntemlerine bağlı olarak çökeltme metodlarını sınıflandırmak mümkündür. Çiz. 3.1 de, çeşitli ince film çökeltme yöntemleri ve bazı temel özellikleri verilmiştir.



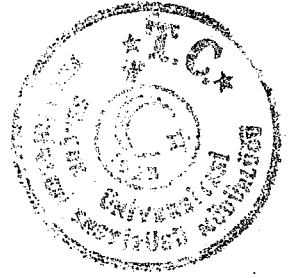
ÇİZELGE 3.1
İNCİ FİLM ÇÖKELTİMİNDE ORTAK NOKTALAR

A-VAKUM İÇERİSİNDE ATOMİK VE MOLEKÜLER ÇÖKELTME				
İSİM	SİMGE	ÇÖKELTME HIZI	ORTAM BASINCI, Torr	ÖZELLİKLERİ
Vakum Buharlaştırma	VE	ORTA	10^{-8} - 10^{-5}	Pahalı donanımın sahip olma, Az malzeme kullanımı
Moleküler Demet Epitaxy	MBE	DÜŞÜK	10^{-11} - 10^{-8}	Çok Pahalı Donanım; Mükemmel Bir Safsızlık ve Stokiyometri Kontrolü
Flaş Vakum Buharlaştırma	FVE	YÜKSEK	10^{-8} - 10^{-5}	Farklı Şakillerde Buharlaşan Bileşikler için Stokiyometri Kontrolü
Reaktif Vakum Buharlaştırma	RVE	ORTA	10^{-6} - 10^{-2}	İyi Bir Stokiyometri Kontrolü
Aktifleştirilmiş Reaktif Vakum Buharlaştırma	ARVE	YÜKSEK	10^{-6} - 10^{-2}	Birçok Güç Reaksiyonda Başarılı Şekilde Kullanılma
İyon Demet Çökeltme	IB	ORTA	$\geq 10^{-6}$	İyon Enerjisi ve İyon Yoğunluğunun Değiştirilebilmesi
Sıcak Duvar Buharlaştırma	HWVE	Ortadan DÜŞÜK	10^{-8} - 10^{-5}	Termodinamik Dengeye Yakın İşlem ve İyi Malzeme Kullanımı
Sputtering Teknikleri	Sp	DÜŞÜK	10^{-3} - 10^{-1}	Çökeltilen Atom ve Moleküllerin Yüksek Enerjilerde Olması
Magnetron Sputtering	MSp	ORTA	10^{-3} - 10^{-1}	Alttabakadan Uzakta Sınırlı Tutulan Bir Plazma Kullanımı
Triyod Sputtering	TSp	ORTA	10^{-5} - 10^{-3}	Alttabakada Düşük Basınç
Reaktif Sputtering	RSp	DÜŞÜK	10^{-3} - 10^{-1}	Stokiyometri Kontrolünün Kolaylığı
İyon Demet Sputtering	IBSp	ORTA	$\approx 10^{-5}$	Düşük Basınç ve Ek Bir Kontrol özelliği Gösterme
Plazma Kimyasal Buhar Çökeltme	PCVD	ORTA	$\approx 10^{-3}$	Birçok Reaksiyonun Oluşturulabilmesi



Çizelge 3,1 in devamı

B-ATMOSFER BASINCI YAKININDAKİ TAŞIYICI BİR GAZ VEYA SIVIDAN ATOMİK VE MOLEKÖLER ÇÖKELTME					
İSİM	SİMGE	KAYNAK SICAKLIĞI, °C	ALTTABAKA SICAKLIĞI, °C	ÇÖKELTME HIZI	ÖZELLİKLER
Kimyasal Buhar Çökeltme	CVD	≈850	≈700	Ortadan YÜKSEK	İyi Bir Stokiyometri ve Katkılama Kontrolü
Metal-Organik Kimyasal Çök.	MO-CVD	≈25	550-750	ORTA	İyi Malzeme Kullanımı
Yakın Aralıklı Buhar Aktarımı	CSVT	≈750	≈400	YÜKSEK	Düzensel Bir Geometri ve İyi Malzeme Kullanımı
Sıvı-Faz Epitaxy	LPE	800	800	ORTA	Pahalı Düzenekler ve Mükemmel Kalitede Tabakalar Elde Edilmesi
Spray Pyrolysis	SP	25	450	DÜŞÜK	Ucuz ve Basit Bir Düzenek; Küçük Tanecik Büy.
Kimyasal Kaplama (Chemiplating)	CP	25-90	25-90	DÜŞÜK	Ucuz ve Basit Bir Düzenek, Küçük Tanecik
Elektrokaplama (Electroplating)	EP	25-90	25-90	DÜŞÜK	Ucuz ve Basit Düzenek; Küçük Tanecik Elde Etme
İyon Değişimi (Ion Exchange)	IEX	45-100	45-100	ORTA	İyi Malzeme kullanımı; Arayüzeyin Temiz Olması
Anodizasyon	AN	25	25	DÜŞÜK	İnce Oksit Filmlerin Kontrollü Büyütülmesi



Çizelge 3.1 in devamı

C-ÖZEL ÇÖKELTME YÖNTEMLERİ				
İSTH	SİNGE	İŞLEM SICAKLIĞI, °C	MINİMUM KALINLIK, µm	ÖZELLİKLER
Spray Airbush	SPR	25-400	5	Çok Pahalı Bir Düzenek
Brush Painting	BP	25	20-40	Ucuz Fakat Kurulması Güç Düzenek
Screen Printing (Seriografi)	SER	25	20	Ucuz, Kurulması ve Kullanımı Kolay Düzenek; Alttabaka Alanı Belirli
Doctor Blade	DØ	25	10	Ucuz ve Kurulması Kolay Düzenek
Sedimentasyon	SED	25	5	İşlemin Oldukça Ucuz Olması
Plazma Spray	PS	25-800	5	Yansıtıcı Kaplamalarda Kullanım
Elektroforezis	EL	25	5	Fosfor Yapıların Hazırlanmasında Geniş Şekilde Kullanılır

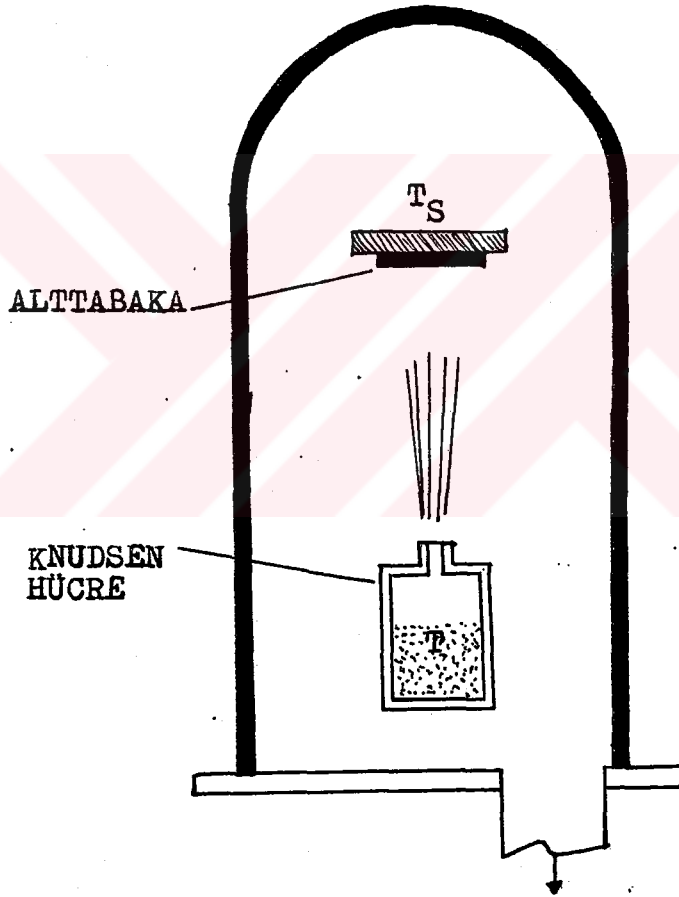
>1 µm/dk.lık hızlar Yüksek,

<0,1 µm/dk.lık hızlar Düşük olarak ele alınmaktadır.



3.2. VAKUM BUHARLAŞTIRMA YÖNTEMİ

Vakum buharlaştırma sistemi, şematik olarak Şekil 3.1 de gösterilmiştir.



Şekil 3.1 Bir Knudsen hücre kaynağının kullanıldığı Vakum buharlaştırma düzeniğinin şematik gösterimi. 0.2 μm lik bir hızda CdS buharlaştırılması için gerekli tipik parametreler: 820 $^{\circ}\text{C}$ lik kaynak ve 200-400 $^{\circ}\text{C}$ civarında alttabaka sıcaklıklarıdır. Alttabakaya olan CdS akısı yaklaşık 3.8×10^{15} atom/cm 2 sn dir.



Bir malzemenin buharlaşabilmesi için, o malzemenin gerekli buhar basıncını oluşturacak yeterlikteki yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılması gerekir. Vakum buharlaştırma yönteminde değişik buharlaştırma kaynakları kullanılır. Çökeltilecek numuneler bu kaynaklarda buharlaştırılarak alttabaka üzerine gönderilir. Vakum içerisinde, birim alandan atomların serbest buharlaşma hızı, Langmuir-Dushman kinetik denklemi ile verilir:

$$N_e = 3.513 \times 10^{22} P_e / (MT)^{1/2} \quad (\text{molekül/cm}^2\text{sn})$$

Burada P_e , T sıcaklığındaki buharlaşacak malzemenin torr cinsinden buhar basıncı, M ise, buharlaşacak malzemenin molekül ağırlığıdır.

Buharlaştırılacak numuneler, çok atomlu gruplar halinde buharlaşan S, Se, Te, Bi, P, Sb ve As dışında, genellikle, bir katı veya sıvı fazdan nötral atomlar halinde buharlaşırlar. Alaşım veya bileşiklerin buharlaştırılması çoğunlukla ayrışma ile sağlanır. Eğer bileşiği oluşturan elementler eşit buhar basınçlarına sahip iseler, "congruent-uyumlu" buharlaşma oluşur. Buharlaşan atomların vakum içerisinde artık gaz atomları ile çarpışması ve film yapısında bir gaz kirlenmesine yol açması da mümkündür. Bu nedenle, vakum koşullarının olabildiğince yüksek olması gerekmektedir. Genellikle 10^{-6} Torr'luk bir vakum basıncı, birçok ince film yapıların kusursuza yakın biçimde çökeltilebilmesi için yeterli olmaktadır.

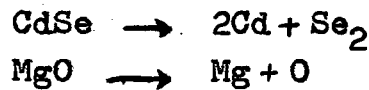
CdS ün buharlaşması durumunda, bileşik Cd ve S halinde ayrışır. Kaynaktan olan Cd ve S_2 akısı, hücre içerisindeki $P(T)$ basıncı ile tayin edilir. Bu basınç ise, hücre sıcaklığının önemli bir fonksiyonudur. Tipik bir Knudsen hücresi içerisinde, buharlaşma sırasında, 10^{-1} Torr'luk bir basınç vardır. Cd ve S_2 akısı içindeki parçacıklar, 0.1-0.2 eV luk ek bir ısısal enerjiye sahiptir.

CdS ün bu şekilde çökelttilmesinde, alttabaka sıcaklığı yaklaşık 200-400 °C dir. Cd ve S_2 nin CdS üzerindeki buhar basıncı, Cd veya S_2 in birbiri üzerindeki basıncından çok daha (bir kaç mertebe) büyüktür. Bu nedenle



herhangi bir Cd veya S fazlalığı doğrudan tekrar buharlaşacak ve stokiyometri kendiliğinden korunmuş olacaktır. Oldukça büyük tanecikli (0.5-3 μm) çok-kristal malzeme oluşturmak için büyütülen yüzey üzerinde yeterli atomik mobilite elde edilecek şekilde alttabaka sıcaklığı yükseltilebilir. 400 C den daha yüksek alttabaka sıcaklıklarında, CdS, alttabakadan tekrar buharlaşarak çökeltme işlemine engel olur ve büyüme hızı azalabilir.

Buharlaştırılacak malzemenin sıcaklığı doğrudan veya dolaylı ısıtma ile yükseltilebilir. En basit ve yaygın yöntem, malzemenin, bir flaman veya plaka üzerine yerleştirilerek, elektriksel yolla ısıtılmasıdır. Değişik malzemeler için farklı şekil ve büyüklüklerde flaman veya ısıtıcılar geliştirilmiştir. Knudsen tipi kaynaklar, özellikle yarıiletkenler gibi yüksek buhar basınçlarına sahip malzemelerin hazırlanmasında oldukça yaygın şekilde kullanılmaktadır. Kaynağın dar açıklığı, numuneden ayrılan buharlaşmış atomların homojen ve dengeli biçimde akışını sağlar. Buharlaşma sırasında ayrılan bazı AB bileşenlerinde, buharlaşan maddeden ayrılan her A atomuna karşılık, aynı zamanda bir B atomu da ayrılarak, parçalanmanın düzgün olmasına ve kaynak stokiyometrisinin korunmasına imkan verir. Bunun için, AB bileşeninin ısısal ayrışmasında gerekli sıcaklık, bileşikteki elementlerden herhangi birinin buharlaşması için gerekli sıcaklıktan daha büyük olmalıdır. Bu tip bileşiklere örnek :



Bu tip bileşikler kolayca çökeltilerek, alttabaka üzerinde stokiyometri kolaylıkla sağlanabilir.

Diğer bir takım malzemelerin buharlaştırma işleminde, malzemeyi oluşturan elementlerden birisi diğer elementlerden daha hızlı bir şekilde buharlaşarak, malzemenin ayrışmasına neden olur. Bu tip buharlaşma, bileşiği oluşturan elementlerin buhar basınçlarının birbirinden oldukça farklı olması durumunda ortaya çıkar ve bu durum-



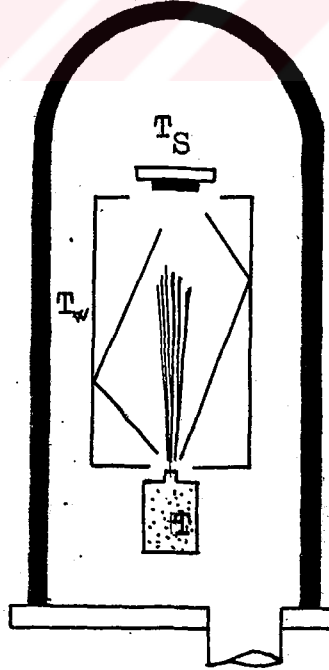
da stokiyometriyi korumak oldukça güçtür.

Stokiyometrik tabakalar elde etmek için, flash buharlaştırma yöntemi başarıyla uygulanmaktadır. Bunun için farklı kaynaklardan (A ve B) buharlaştırmalar yapılır. Fakat bu yöntem, çok hassas bir akı kontrolünü gerektirmektedir.

Vakum buharlaştırma yönteminde görülen eksiklikleri ortadan kaldırmak için değişik bir takım düzenlemeler ile sürülmüştür. Aşağıda bunlardan en genel iki tanesi üzerinde kısaca durulmaktadır:

3.2.1. Sıcak-Duvar Buharlaştırma(Hot-Wall Evaporation) :

Alttabakaya olan atom akısını arttırmak ve çökeltmeyi ısısal bir dengede tutmak amacıyla, vakum odası içerisinde, buhar akış bölgesini çevreleyen sıcak duvarlar (450-600°C) konulabilir.

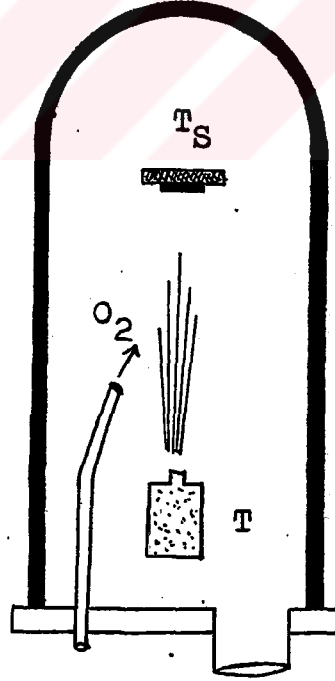


Şekil 3.2 Sıcak-duvar buharlaştırma sistemi. T_w sıcaklığındaki duvarlar buharlaştırma bölgesini çevrelemiştir.

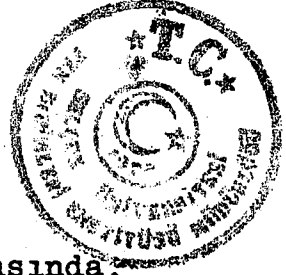
Duvarlara çarpan atomlar, kaynak sıcaklığına yakın bir sıcaklıkta yansır. Yeniden buharlaşma ile oluşan kayıplar, duvarlardan gelen daha büyük akılar ile dengelendiğinden, alttabaka sıcaklığı arttırılabilir. Bu düzenlemenin en önemli üstünlüğü, malzeme israfının önlenmesi ve tanecik büyüklüğünün arttırılmasıdır.

3.2.2. Reaktif Buharlaştırma(Reactive Evaporation) :

Bu yöntemde, çöktülecek bileşiğin elementlerinden birisi, gaz ortamın bir parçası olacak şekilde ayarlanır. Örneğin, SiO_x oluşturmak için, küçük bir kısmi O_2 basıncında Si buharlaştırılır. Aynı şekilde ZnO oluşturmak için de, O_2 basıncı içerisinde Zn buharlaştırılır(Brodie ve ark., 1980).

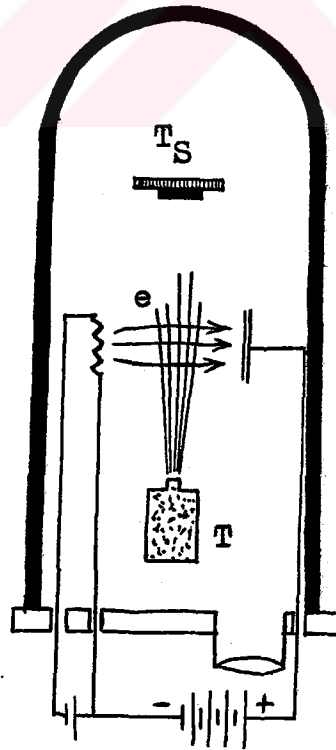


Şekil 3.3 Vakum Buharlaştırma Sisteminde, alttabakada reaksiyon yardımıyla metal oksit oluşturmak için kısmi oksijen basıncı arttırılır.

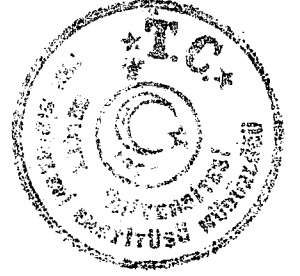


Yöntemde, farklı numunelerin buharları arasında, kaynaktan alttabakaya giderlerken veya alttabaka üzerinde, kimyasal bir reaksiyon oluşturulur. Bu buhar numunelerinden birisi gaz ortamı olarak seçilir ve bu ortamdan geçirilen diğer elementin buhar numunesi, bu ortam ile kimyasal bir reaksiyona girerek istenilen bileşik veya alaşım oluşturulur ve çökeltilir. Bu yöntemle birçok bileşik ve alaşımın ince film yapıları üretilebilmektedir.

Bu yöntemi daha etkili hale getirmek amacıyla, buhar numuneleri daha fazla reaktif bir duruma getirilir. Bu düzenlemede, alttabakaya çarpan atomlara daha fazla enerji yüklemek ve kimyasal aktiviteyi arttırmak için, bir plazma veya elektron sel demeti oluşturulur ve oda içerisinde numuneler üzerine gönderilen bu elektron demeti, gaz halindeki numuneleri iyonlaştırarak daha aktif hale getirir. Bu yönteme, Aktifleştirilmiş Reaktif Buharlaştırma denir.



Şekil 3.4 Vakum odasında, numune buharı içinden elektron demeti geçirilerek numune molekülleri aktifleştirilir.



3.3. SPRAY PYROLYSIS YÖNTEMİ

3.3.1. Tarihi Gelişimi :

Spray pyrolysis yöntemi ilk olarak, 1940 yılında geçirgen oksit filmlerin hazırlanması için ortaya atılmıştır. Bu yöntem, en geniş şekilde kullanılan film hazırlama tekniklerinden birisidir.

İlk uygulamalarından birisi, Chamberlin ve arkadaşları tarafından, sülfid ve selenit ince filmlerin çökeltilmesidir. Bu bilim adamları daha sonra, bu yöntemden yararlanarak, %2 lik verimli $CdS/Cu_{2-x}S$ ince film hücreler hazırladılar. Standford üniversitesinde Bube yönetimindeki bir grup bilim adamı, yöntemi değiştirerek, birçok bileşik yarıiletkenlerin çökelttilmesinde kullanılacak hale getirdiler. Bube ve arkadaşları, $Zn_xCd_{1-x}S$ ve Cd_xSe_{1-x} katı çözelti filmlerin hazırlanmasında da aynı yöntemi başarılı şekilde kullandılar. Daha sonraları, $ZnCdS$ filmleri, p-tipi tek kristal $CdTe$ tabakalar üzerine çökelttilerek, %6-8 verimli güneş pilleri oluşturulmuştur.

Bube nin çalışmalarına paralel olarak, Montpellier üniversitesindeki (Fransa) bir grup bilim adamı, 1978 yılında, II-VI bileşiklerinin, özellikle CdS ve Cu_2S in spray pyrolysis yöntemiyle çökelttilmesi üzerinde çalışmalarını yoğunlaştırdılar. Ayrıca, 1980 yılında, bu yöntemle hazırlanan CdS/Cu_2S yapıların verimlerinin arttırılması ve kararlılıklarının düzeltilmesi amacıyla bir program başlatıldı.

Hindistan Teknoloji Enstitüsünde, Chopra ve ark. tarafından, spray pyrolysis yöntemi üzerinde yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Bu bilim adamları, Zn_xCd_{1-x} filmlerin hazırlanması ve bu filmlerin üzerine Cu_2S büyütülmesi konusunda araştırmalarda bulunmaktadır. Aynı Enstitüde, spray pyrolysis yöntemi kullanılarak, I-III-VI ternary yarıiletkenleri, $CuInS_2$ ve $CuInSe_2$ bileşenleri hazırlanmıştır.

Fransa'da, Vedel yönetimindeki bir grup bilim adamı,



CdS ve CdZnS ince filmlerin daha yüksek bir çökeltme hızı ile hazırlanması için, "Havasız Spray Pyrolysis" tekniği geliştirdiler. Diğer taraftan Siefert, metal oksitlerin çökeltme hızını iyileştirmek için, "Taç(Corona) Spray Pyrolysis" olarak adlandırılan yeni bir kaplama tekniği ortaya atmıştır. Bu teknik, In_2O_3 ve SnO_2 de çökeltme hızını %80 civarında arttırmıştır.

Texas, El Paso da "Photon Power Inc." şirketinde, spray pyrolysis ile Cu_xS/CdS filmlerin hazırlanması için yoğun çalışmalar yapılmakta ve 1983 yılında, üretim hızı olarak, $1-2 \times 10^6$ feet/yıl lık bir spray hızına ulaşılmış bulunmaktadır. Bu, geniş pazar gereksinimlerini karşılayamamakta ise de, önemi büyük bir gelişme ve ileri çalışmalar için bir ümit ışığıdır.

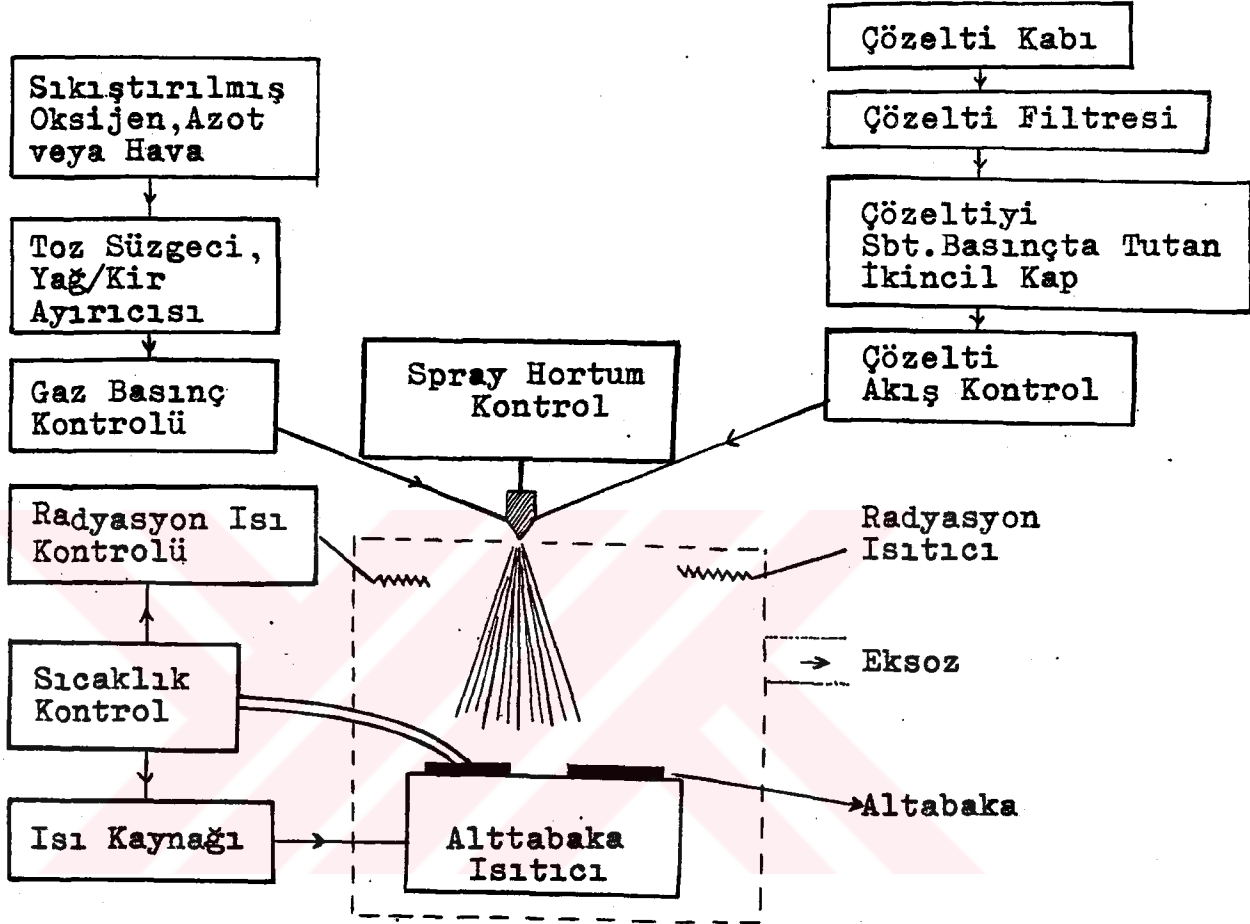
3.3.2. Spray Pyrolysis Yöntemi

Spray Pyrolysis yöntemi, basit olarak, ince şekilde atomize edilmiş sulu(aqueous) çözeltinin, uygun bir sıcak alttabakaya spray edilmesi işlemidir. Spray edilecek çözeltide bulunan kimyasal maddeler aşağıdaki koşulları sağlamalıdır :

a) Isısal çözülmede, çözelti içerisindeki kimyasal maddeler, aktif kimyasal reaksiyonlara girebilecek ve böylece istenen ince film malzemesini oluşturabilecek numunelere ve komplekslere sahip olmalıdır.

b) Taşıyıcı sıvıyı içeren çözeltideki diğer bileşenler, alttabaka sıcaklığında kolayca buharlaşabilmelidir. Spray Pyrolysis yöntemi için deneysel bir düzeneğin şematik blok diagramı Şek.3.5 te görülmektedir.

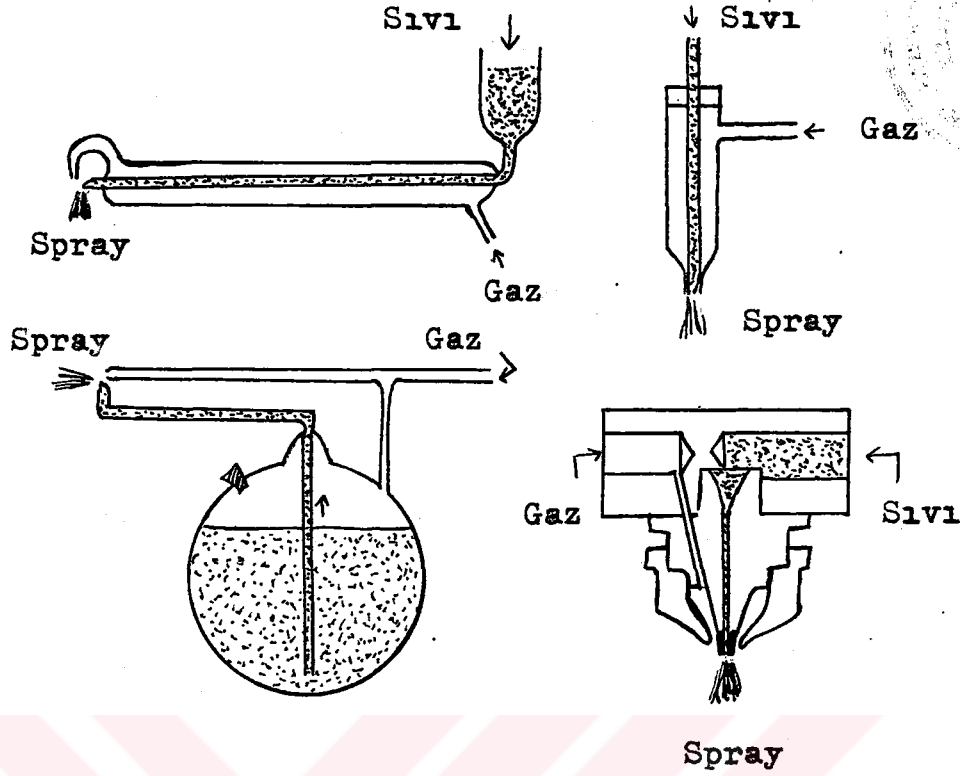
Spray işleminin kontrol edilebilir bir atmosferde gerçekleştirilebilmesi için, spray aygıtı, hava geçirmez bir odaya kapatılır ve değişik durumlarda, alttabaka sıcaklığını ayarlamak için, çeşitli geri besleme devreleri kullanılır. Alttabaka sıcaklığı çökeltme işlemi için oldukça önemlidir ve çökeltilecek filmin gerek yapısı gerekse özellikleri üzerinde etkide bulunabilir.



Şekil 3.5 Spray Pyrolysis yöntemindeki deneysel düzeneğin sematik blok diyagramı.

Çökeltme işleminde spray hızı, spray edilen parçacıkların büyüklüğü ve spray deseni, spray hortum başının geometrisine oldukça bağlıdır. Şek.3.6 da, yaygın şekilde kullanılan bazı hortum tipleri görülmektedir.

Geniş bölgeli çökeltmelerde, uniform bir film elde etmek için, hortum ve/veya alttabaka belirli hızda döndürülür ve çökeltilecek yüzey taranır. Spray hortumunun ucundan, hazırlanan spray çözeltisinin akışı sağlanır ve bu akışa, sıkıştırılmış gaz püskürtülerek istenilen koşullarda atomizasyon sağlanır. Spray Pyrolysis yönteminde en önemli koşullardan birisi de spray edilen damlacık büyüklüğünün düzgün olmasıdır.



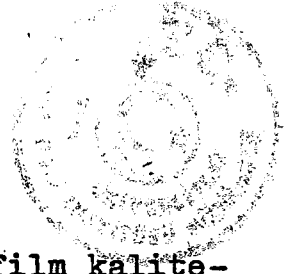
Şekil 3.6 Spray Pyrolysis yönteminde yaygın şekilde kullanılan hortum başlık tipleri.

Sıkıştırılmış gaz yardımıyla bu şekildeki atomizasyon işleminden sonra, gaz akısı, küçük damlacıkları ısıtılmış alttabakaya taşır ve damlacıklar alttabakaya yaklaştıkça, ideal koşullarda, damlacık çözeltisi buharlaşarak tamamen buharlaşmayacak bileşenlerin çökeltilmesi sağlanır. Bununla birlikte, damlacık büyüklüğünün farklı olması, farklı büyüklükteki damlacıklar farklı ısıl davranışlar göstereceğinden, bir takım değişik çökeltme tekniklerine gerek gösterir.

Çökeltme işlemi ile damlacık büyüklüğü arasındaki ilişki şu şekilde özetlenebilir :

(a) Çok İri Damlacık Büyüklüğü :

Bu durumda, alttabakaya yolculuğu sırasında, damlacığın çevresinden alacağı ısıl enerji, ısınmış alttabakaya ulaşmadan önce içerdiği çözeltideki malzemenin buharlaşmasına yeterli olmayabilir. Bu ise, buharlaşmadan alttabakaya gelen çözeltinin buradan buharlaşmasına ve altta-



bakada yöresel nokta ve kusurlar oluşturarak film kalitesinin düşmesine neden olur.

(b) Orta Büyüklükte Damlacık :

Damlacıktaki çökeltinin tümü, alttabakaya ulaşmadan hemen önce buharlaşarak geriye -buharlaşmadan sonra arta kalan ve reaksiyona girebilecek- parçacıklar bırakır. Bu artık maddeler alttabakaya çökerek burada erir, buharlaşır ve sonuçta yine kusurlu kalitede filme yol açarlar.

(c) İdeal Damlacık Büyüklüğü :

Bu durumda çözeltilinin tümü, alttabakaya ulaşmadan önce tamamen buharlaşır. Daha sonra çöken parçacıklar (bunlar çökmesi istenen malzemenin parçacıklarıdır) alttabakada erir, buharlaşır veya alttabaka yüzeyine difüzyon ederler. Burada reaksiyona giren moleküller, soğurularak tabaka büyütme işlemine yol açar. Artık, işe yaramayan ürünler ise, yüzeyden dışarıya buharlaşarak uzaklaşır.

(d) Çok Küçük Damlacık :

Damlacıklar, spray ucundan alttabakaya yolculukları sırasında tamamen buharlaşarak tüm reaksiyonun bitmesine yol açar. Bu durumda, ürün moleküller, mikrokristaller şeklinde yoğunlaşabilir ve alttabaka üzerinde toplu bir çökelti oluşturur.

Spray damlacıklarının büyüklüğü ve momentumu, filmin kalitesi üzerinde büyük bir etkiye sahiptir. Aerosol akışı içerisinde bir elektrik alanının bulunması, çökeltme işlemi daha iyi bir duruma getirir. Siefert, akış içerisinde oluşturulan bir elektrik alanı yardımıyla, çökeltme veriminin %80 e kadar çıkartılabileceğini göstermiştir. Bu işlemde, aerosol damlacıkları, korona akımından dolayı yüklenir ve elektrik alan çizgileri boyunca, elektrot olarak davranan alttabakaya doğru hızlanır. Bu durumda alttabakaya olan damlacık akışı daha kolay kontrol edilebilir ve özellikle çökeltme hızı arttırılır(Corona Spray Pyrolysis Yöntemi).

Spray hızını arttırmanın bir başka yolu "Havasız Spray Yöntemi" dir. Bu teknikle, atomizasyon işlemi, çözeltiliyi, özel olarak hazırlanmış bir delikten yüksek basınç altında zorla geçirme ile gerçekleştirilir. Spray ucundan



çıkan damlacıklar, doğrudan alttabakaya ulaşabilecek ya-
terli hıza sahiptir. Yüksek çözelti konsantrasyonları kul-
lanılabilir ve taşıyıcı gazın alttabakada oluşturduğu so-
ğutma gibi etkiler ortadan kaldırılmış olur.

3.3.3. Kimyasal Spray Çökeltme :

CdS in Spray Pyrolysis yöntemi ile çökeltmesinde, alttabaka üzerinde spray çözeltisinin kimyasal reaksiyonu çok hızlı olmaktadır. Bağlı olarak düşük alttabakasııcaklık-
larında, iyonların yüzey mobilitelerinin eksikliği, film-
de yapısal kusurlara yol açmaktaydı. Ayrıca, reaksiyon so-
nucu oluşan kompleks artık ürünlerin yüzeyden temizlenme
zorunluluğu vardı. Tüm bu eksiklikleri ortadan kaldırmak
amacıyla, yeni bir spray çökeltme yöntemi geliştirildi.
Bu teknikle, uygun bir Cd tuzunun ısıtılmış bir alttabaka
üzerine spray edilmesi ile bir CdO filmi oluşturulmaktadır.
Daha sonra, sülfid gazlı bir atmosfer içerisinde, artan
sıcaklıkta, anyon değiş-tokuşu ile CdO tamamen CdS haline
dönüştürülmektedir. Sülfürleştirme reaksiyonu oluşan artık
ürün sadece sudur ve sülfid yapı, iyon değiş-tokuşu sıra-
sında değişikliğe uğrar. Temelde tüm işlem:

- (1) İlk spray çökeltme işlemi ve
- (2) İyon değiş-tokuşu işlemi olmak üzere iki işlemin birle-
şimidir.

CdO filmleri, sulu veya susuz çözeltiler içerisindeki
organik veya inorganik Cd tuzlarının, cam alttabakalar ü-
zerine spray edilmesi ile hazırlanır.

CdO filmlerin büyütme hızları, alttabakanın yapısına,
çözücü tipine, çözeltinin akış hızına ve alttabaka sıcak-
lığına bağlıdır. Tüm Cd tuzları, CdO oluşumuna izin ver-
meyebilir. Çökeltme hızları, dakikada yaklaşık 0.2 μm ka-
dardır.

CdS filmleri ise, CdO filmlerinin artan sıcaklıklar-
da, akan bir $\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2$ karışımı içerisinde ısıl işleme
tutulması ile elde edilir. İyon değiş-tokuşu hızı, 1-2 $\mu\text{m}/\text{sa}$
kadardır . Yoğunluk farklılığından dolayı, tamamen CdS
haline dönüşen film, başlangıç CdO filmin iki katı kalındır.



3.4. SPUTTERING TEKNİKLERİ

Buhar numuneleri, buharlaştırılacak malzeme yüzeyinin (Bu malzeme, hedef veya katod olarak adlandırılır.), yüksek enerjili ve reaktif olmayan iyonlar ile bombardımanı sonucu, atom veya moleküllerin fırlatılmasıyla elde edilir. Sputtering olarak adlandırılan bu fırlatma işlemi yüzeye çarpan iyonlar ile hedef malzeme yüzeyinin atomları arasında momentum aktarımının bir sonucudur. Fırlatılan atomlar, bir alttabaka üzerinde yoğunlaştırılarak, istenen ince film yapı oluşturulur.

Sputtering işleminin bazı özellikleri şu şekilde özetlenebilir :

(1) Fırlatılan numuneler genelde nötr ve atomiktir. Numunelerin çok küçük bir kesri ($< 1\%$) pozitif veya negatif olarak yüklüdür. Molekül veya çok atomlu grupların fırlatılma olasılığı ise küçük olup sputtering işleminin parametreleri ile hedef malzeme özelliklerine bağlıdır.

(2) Gelen iyon başına fırlatılan atom sayısı olarak tanımlanan fırlatılma (sputtering) verimi, gelen iyonların enerji ve kütlesi ile artış gösterir. Birçok durumda, birkaç bin eV un ilerisindeki iyon enerjilerinde verim, çok yavaş şekilde artış göstermektedir.

(3) Fırlatılma verimi, iyonların gelme açısına bağlıdır ve hedef malzeme yüzeyinin normali ile demet yönü arasındaki açı θ olmak üzere, $(\cos \theta)^{-1}$ ile artar.

(4) Fırlatılma verimi, periyodik tablodaki element grupları ile uyuşan bir periyodiklik gösterir.

(5) Tek-kristal bir hedef malzemedan fırlatılma verimi, kristalin iyon demeti yönünde azalan geçirgenliği ile artma gösterir.

(6) Fırlatılan atomların enerjisi, yüksek enerjilere doğru uzun bir kuyruk gösteren bir Maxwell dağılımına uymaktadır.

Fırlatılan atom sayısı gelen iyon sayısı ile orantılı olduğundan, sputtering yöntemi, film çökeltme hızı üzerinde oldukça basit ve hassas bir kontrol mekanizmasına sahiptir. Yüksek iyon akım yoğunlukları ($\sim 100 \text{ mA/cm}^2$)



ve buna bağılı yüksek çökeltme hızları ($\sim 100 \text{ \AA}/\text{sn}$), sadece magnetron sputtering gibi özel sputtering tekniklerinde sağlanabilmektedir. Bu yöntemin bir eksikliği, enerji açısından verimsiz olması ve enerjinin çoğunun ısıya dönüşerek yüksek çökeltme hızları için ciddi bir sınırlama oluşturmasıdır. Fırlatılan parçacıkların yüksek enerjili oluşu ve büyütülen film yapısının elektron ve negatif iyonlar tarafından bombardıman edilmesi, film büyütülmesi üzerinde oldukça önemli bir etkiye sahiptir.

Çizelge 3.2 de, sputtering yönteminde hedef olarak kullanılan farklı malzemeler için fırlatılma (aşındırma) hızları verilmektedir. Bu hızlar, sputtering yöntemiyle dakikada büyütülen filmlerin kalınlığını ifade etmektedir. Çizelgeden de görüldüğü gibi, aşındırma hızı en yüksek malzeme PbTe ($3400 \text{ \AA}/\text{dk.}$), en düşük malzeme ise Karbon ($40 \text{ \AA}/\text{dk.}$) dur.

ÇİZELGE 3.2

Sputtering yönteminde hedef olarak kullanılan bazı malzemelerin aşındırma (sputtering) hızları

HEDEF MALZEME	Aşındırma hızı ($\text{ \AA}/\text{dk.}$)	HEDEF MALZEME	Aşındırma hızı ($\text{ \AA}/\text{dk.}$)
Ag	2000	Pt	780
Al	630	Si	320
Au	1500	Sn	1500
C	40	Ta	380
Cr	540	Ti	340
Cu	870	V	340
Fe	500	CdS	2100
Ge	920	GaAs	1500
Mo	470	GaP	1400
Nb	390	InSb	1400
Ni	560	PbTe	3400
Pb	2700	SiC	320
Pd	1100	SiO ₂	400



Fazla enerji gerektirmesine karşın sputtering işlemi, herhangi bir çok bileşenli malzemedен yapışıcı film çökeltilmesinde en yararlı yöntemdir. Katod geometrisine ve aktarım şekline bağılı olarak değışik tipte sputtering yöntemleri geliştirilmiştir.

3.4.1. Glow Boşalma Sputtering

İyon oluşturulmasında kullanılan en basit düzenekte yaklaşık 10^{-2} torr'luk bir gaz (genellikle Ar) basıncı içerisinde, birbirinden 5 cm uzaklıktaki bir anot (üzerine alttabaka yerleştirilmiştir) ile bir katod (hedef malzeme) arasına, 1-3 kV luk bir gerilim uygulanarak, normal bir boşalma oluşturulur. Uygulanan gerilimin önemli ölçüde düştüğü karanlık katod uzaklığı (dark cathode distance), d, gaz basıncı ile ters orantılıdır. En yaygın şekilde kullanılan aşındırma -fırlatma-gazı Ar dur. Film çökeltme için en uygun basınçlar 25-75 mtorr arasındadır. Gaz atomları ile olan çarpışmalardan dolayı, fırlatılan atomlar, alttabakaya geliş güzel yön ve enerjilerde ulaşırlar. Fırlatılan atomların bu aktarımının difüzyon karakterde oluşu, tamamen katod çizgisinde yer almayabilecek bir çökeltme olayına yol açar. Basit bir analizle, en uygun çökeltme koşulları altında, katod-anod uzaklığı, karanlık katod uzaklığının iki katı olması durumunda, çökeltinin düzgünlüğünün hedef malzeme alanının yarısına kadar ulaşabileceğı anlaşılmaktadır.

En yaygın şekilde kullanılan paralel düzlem diod şekilleniminden başka, özel uygulamalar için, tel, silindirik ve konkav katod tipleri de geliştirilmiştir. Bunun yanında, çok-bileşenli veya çok tabakalı yapılar için, bir dizi şeklindeki püskürtme işlemlerinde, bir den fazla katod da kullanılabilir.

Çökeltilen filmin nötr veya negatif yüklü Ar atomları ile, ortamdaki diğere reaktif gaz atomları ile ve elektronlar ile bombardımanı, film üzerinde önemli ölçüde safsızlık ve gaz toplanmasına yol açar (% bir kaç).



Boşalma düzeneği içerisinde basıncın düşürülmesi, film üzerinde yakalanan gaz içeriğinin azaltılmasında yararlıdır. Ar atomlarının elektronlar tarafından iyonlaştırılma olasılığı, bir magnetik alan kullanılarak arttırılır. Bu yöntemde, 10^{-4} torr luk basınçlarda, $1-10^{\circ}$ A/sn lik çökeltme hızları elde edilmiştir. Filmde yakalanan gazlar ise, daha sonra alttabakanın anoda göre negatif olarak beslenmesiyle ayrılabilir.

3.4.2. Magnetron Sputtering

Birbirine dik elektrik ve magnetik alanların uygulanması durumunda düzenek, magnetron sputtering sistemi olarak adlandırılır. Düzlemsel bir katod sisteminde, katoda paralel olarak bir magnetik alan uygulanır ve elektron hareketi katod yakınlarında sınırlı tutulur, dolayısıyla filmin elektronlar tarafından bombardımanı önlenerek iyonlaşma verimi arttırılır.

Magnetron sputtering teknikleri ile katod boşalma verimi % 60 a kadar çıkarılabilir, bağıl olarak düşük gerilimlerde (500-1000 V) oldukça yüksek akım yoğunlukları (~ 50 mA/cm²) elde edilebilir ve çökeltme hızı, diğer tip sistemlerdekinden en az bir mertebe daha büyüktür. Cu ın çökertilmesi durumunda, 30 W/cm² lik bir güçte, 25000° A/dk. lik yüksek bir çökeltme hızı elde edilmiştir. Bu teknik, kalayoksit (TO), indiyum kalay oksit (ITO), CdS ve Cu₂S gibi değişik güneş pili malzemelerinin çökertilmesinde yararlı şekilde kullanılmaktadır.

3.4.3. İyon Demet Sputtering

Bir iyon demet kaynağı kullanılarak, kontrollü yüksek vakum koşulları altında, aşındırma ile çökeltme işlemi gerçekleştirilebilir. Birincil iyon demet çökeltme işleminde, gerekli malzemenin iyonları oluşturularak, bir yüzey üzerine toplanır ve ince film tabakası üretilir. İkincil iyon demet çökeltme işleminde, vakum içeri-

sindeki bir hedef malzemedan numuneleri fırlatmak ve fırlatılan numuneleri bir alttabaka üzerinde biriktirmek için, bir demet kaynağından yayılan Ar iyonları kullanılır. Her iki teknik te son yıllarda önemli gelişmeler göstermiş ve vakum çökeltme koşulları altındaki sputtering işlemleri için yararlı fakat pahalı bir araç haline gelmiştir. Bu teknik daha çok, Si üzerine kalay oksit filmlerin hazırlanmasında kullanılmaktadır.

3.4.4. İyon Kaplama (Ion Plating)

Katod olarak seçilen bir alttabaka üzerine malzemenin ısısal buharlaştırılması ve aynı zamanda, bir boşalmadan veya iyon kaynağından pozitif iyonlarla (örneğin Ar^+) bombardıman edilmesi işlemi, "iyon kaplama" olarak adlandırılır. Bombardıman işlemi, filmlerin dayanıklı ve adherent olmasını sağlar.

3.4.5. Reaktif Sputtering

İyonik numunelerin yüksek kimyasal reaktifliği ve kararlı moleküllerin atomik formda oluşu, ince film karbit, nitrik, oksit, hidrit, sülfid, arsenit ve fosfat tabakaların elde edilmesinde etkin şekilde kullanılan bir özelliktir. Bunun için, gaz plazması içerisinde, gaz formunda bir reaktif malzeme (reaktant) konulur. Kimyasal reaksiyonun katodda, plazma içerisinde veya anodda olması verilen yüzey ve sıcaklık koşulları altında, reaktif numunelerin kimyasal aktifliğine ve basınca bağlıdır. Bu tekniğin en önemli uygulamalarından birisi, "yansımayı önleyici=anti-reflecting= kaplamalar , ARCO" ve MIS ve SIS güneş pili yapıları için kontrollü bileşime sahip oksit filmlerin hazırlanmasıdır.

3.5. KİMYASAL BUHAR ÇÖKELTME YÖNTEMİ

Kimyasal buhar çökeltme tekniklerinin tarihi 19.yy başlarına kadar uzanmaktadır. Silisyum'u saflaştırmak ve çökeltmek için, silisyum tetraflorid veya silisyum tetraklorit'in sodyum veya potasyum ile redüksiyonu (indirgenmesi) yöntemleri kullanılmaktaydı. 1930 larda, sülfid, selenit, tellürid'ler, bileşik ve alaşımların olduğu kadar metal karbit, nitrit, silisit ve borit gibi yansıtıcı bileşiklerin hazırlanmasında da kimyasal buhar çökeltme yöntemi yoğun şekilde kullanılmaya başlandı. Daha sonraki yıllarda ise, aynı yöntem, ince film tabakalarının hazırlanmasında önemli bir teknik olarak ilgi topladı.

Kimyasal buhar çökeltme tekniği temelde, alttabakanın bir veya bir kaç buharlaştırılmış bileşik veya reaktif gaza maruz bırakılması yöntemidir. Bu gaz veya bileşiklerden bazısı veya tümü, çökeltilmesi istenen malzemenin elemanlarını içerir. Alttabaka yüzeyinde veya yakınında kimyasal bir reaksiyon oluşturularak, istenen malzeme, katı fazda bir reaksiyon ürünü olarak elde edilir ve daha sonra bu malzeme alttabaka üzerinde yoğunlaştırılır. Oluşturulan kimyasal reaksiyonu hızlandırmak mümkündür. Bunun için, ısı uygulanması, bir elektrik alanı veya bir elektrik arkının oluşturulması, alttabaka yüzeyinin elektronlarla veya x-ışınları ile bombardımanı gibi değişik yöntemler söz konusudur. Fakat, çökeltilen malzeme tabakasının morfolojisi (yapısı), oluşturulan kimyasal reaksiyonun doğasına ve reaksiyonu hızlandırma yöntemlerine şiddetle bağlıdır.

Bir çok açıdan kimyasal buhar çökeltme yöntemi, buharlaştırma ve püskürtme gibi fiziksel çökeltme tekniklerine oldukça benzemektedir. Çünkü, her iki tip yöntemde de çökeltme işlemi bir buhar fazından oluşturulmaktadır. Fakat, kimyasal buhar çökeltme ile fiziksel çökeltme yöntemleri arasındaki en açık farklılık, bu teknikte, film oluşturma işleminin, kimyasal bir reaksiyondan yararlanarak gerçekleştirilmesi ve fiziksel çökeltme tek-



niklerinde olduğu gibi, gaz moleküllerinin ortalama serbest yolunun, çökeltme odası boyutları ile karşılaştırılabilir mertebede veya daha büyük olması gibi bir takım sınırlamaların bulunmamasıdır. Bununla birlikte, kimyasal buhar çökeltme tekniği, gereksinimlere ve duruma bağlı olarak, düşük basınç veya yüksek vakumda da gerçekleştirilebilmektedir.

Kimyasal buhar çökeltme tekniğinin en önemli üstünlükleri şu şekilde özetlenebilir :

(a) Genel olarak, hiçbir vakum veya pompalama işlemi gerekli olmadığından, film hazırlama düzeni oldukça basittir ve aynı düzenek bir çok kez kullanılabilir.

(b) Yöntemle, yüksek çökeltme hızları elde edilebilmektedir.

(c) Bileşikler çökeltmek ve bunların stokiyoetri-lerini kolayca kontrol etmek mümkündür.

(d) Çökeltilecek malzemeyi, istenilen oranlarda safsızlıklarla katkılamak daha basittir.

(e) Çok-bileşenli alaşımların çökertilmesi mümkündür.

(f) Vakum buharlaştırmaya kıyasla daha düşük sıcaklıklarda, yansıtıcı malzemeler çökeltilebilmektedir.

(g) Oldukça saf ve düşük safsızlık içerikli epitaxial tabakalar büyütülebilmektedir.

(h) Karmaşık şekil ve geometrilere sahip cisimlerin kaplamaları yapılabilir.

Bununla birlikte, kimyasal buhar çökeltme tekniğinin bir takım eksiklikleri de bulunmaktadır :

(a) Çökeltme işleminde yer alan termodinamik mekanizmalar ve reaksiyonlar oldukça komplekstir.

(b) Çoğunlukla, fiziksel çökeltme tekniklerinde olduğundan daha yüksek sıcaklıklarda alttabakalar gereklidir.

(c) Çökeltme işlemlerinde kullanılan reaktif gazlar ve reaksiyon ürünleri, oldukça zehirli, patlayıcı ve aşınmaya yol açıcı niteliktedir.

(d) Aşınmaya neden olan buharlar, alttabakaya, çökeltilen filme ve düzeni oluşturan malzemelere zarar vere-



bilir, ve çökeltme işlemleri sırasında oluşan uçucu ürünler, büyütülen film üzerinde safsızlıkların birikmesine yol açabilir.

(e) Yüksek sıcaklıklar, alttabaka yüzeyi üzerinde diffüzyona, kimyasal reaksiyonlara ve alaşım oluşmasına neden olabilir.

(f) Çökeltme işleminin düzgünlüğünü (uniformluk) kontrol etmek güçtür.

(g) Alttabakanın maskelenmesi oldukça zordur.

Kimyasal buhar çökeltme için, bir veya bir kaç reaktif buhar arasındaki kimyasal reaksiyonlardan yararlanır. Eğer sıcaklık yeteri kadar yüksek ise, bazan, alttabaka da reaksiyonda yer alabilir. En uygun reaksiyonun seçimi, alttabakaya ve reaksiyon sonuçlarına oldukça bağlıdır.

Kimyasal buhar çökeltme tekniğinde kullanılan kimyasal reaksiyonlar şu şekilde sınıflandırılabilir :

(1) Ayrışma (Decomposition) Reaksiyonları :

Alttabaka üzerinde hareket eden veya alttabakada soğurulan herhangi bir buharlaşmış bileşiğe, eğer yeteri kadar yüksek enerji verilirse, bu bileşik ayrışır ve katı fazda bir reaksiyon ürünü alttabaka üzerinde yoğunlaşır. Bu reaksiyon şu şekilde ifade edilebilir :



Tipik bir ayrışma reaksiyonu :



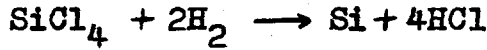
Ayrışma mekanizması, 600°C yi aşan alttabaka sıcaklıklarının gerekli olduğu yüksek sıcaklık pyrolysis yöntemi veya 600°C ile oda sıcaklıkları arasındaki sıcaklıklarda gerçekleştirilen düşük sıcaklıklı mekanizmalar şeklinde sınıflandırılabilir. Metal halidler, özellikle iyodidler, yüksek sıcaklıklı ayrışmaya uğrarlar. Metal hidritler, metal karboniller, kompleks karboniller, bir çok organometalik bileşikler ve metal borohalidler ise düşük sıcaklıklarda ayrışır.



(2) İndirgeme (Reduction) Reaksiyonları :

Bir indirgeme reaksiyonu, ikinci bir reaksiyon numunesinin varlığı ile oluşan bir ayrışma reaksiyonu olarak ele alınabilir. Çökeltme, daha düşük sıcaklıklarda oluşur. Eğer çökeltilecek malzeme, metal halidler, karbonil halidler, oksihalidler veya diğer oksijen içeren bileşikler ise, indirgeyici madde olarak hidrojen veya metal buharları kullanılır.

Tipik bir indirgeme reaksiyonu :



İndirgeyici olarak metaller kullanıldığında, çökeltilen malzemede kirlenme oluşturabilirler. Bunu önlemek için, metal, stokiyometrik oranlarda kullanılır ve işlem (reaksiyon) düşük bir basınçta gerçekleştirilir.

(3) Polimerizasyon (Polymerization) :

Polimerizasyon tekniğinde organik ve organik-inorganik bileşiklerden monomerler oluşturulur. Monomerlerin molekülleri, aşağıdaki reaksiyonlardan birisi ile birbirine bağlanmıştır :

(a) Elektron veya iyon bombardımanı ,

(b) Işık, X-ışını veya gamma ışınlarına tutulma,

(c) Monomer buharı içerisinde elektriksel boşalma meydana getirme,

(d) Yüzey katalizi tekniği.

Polimerizasyon ile elde edilen filmler, yarıiletkenlerden yalıtkanlara kadar değişen elektriksel özellikler gösterirler ve yüzeyi tamamen kaplama, iyi tutma(yapışma), düşük gerilme ve yüksek plastikliğe sahip olma gibi bazı özelliklerinden dolayı oldukça yoğun şekilde kullanılmaktadır.

(4) Aktarım (Transport) Reaksiyonları :

Kimyasal buhar çökeltme yönteminde, kaynak konumundaki uçucu olmayan bir malzeme, bağıl olarak oldukça uçucu bir buharın kullanılması ile alttabaka konumuna aktarılabilir. Bu işlem üç basamakta gerçekleştirilir :

(a) Kimyasal bir reaksiyon yardımıyla kaynak malzemesinin uçucu bir bileşik haline getirilmesi,

(b) Bu buharın alttabakaya aktarılması,



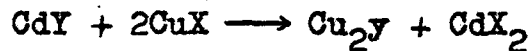
(c) Buharın alttabaka üzerinde veya alttabakada ayrılarak kaynak malzemesinin çökeltilmesi.

Kimyasal buhar çökeltme ile elde edilen filmler, oldukça değişik mikroyapılar gösterirler. Genelde, yüksek tabaka sıcaklıkları ve düşük buhar yoğunlukları, iri kristal tanecikli kaplamaların hazırlanmasında yararlı iken, düşük alttabaka sıcaklıkları ve yüksek buhar yoğunlukları amorf veya mikrokristal tabakalar vermektedir. Alttabaka sıcaklığı, hazırlanan filmlerin mikroyapıları üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Sistem içerisindeki reaktif maddelerin kısmi basıncı da çökeltme hızını ve tanecik büyüklüğünü etkilemektedir.

Kimyasal buhar çökeltme tekniği, hem yarıiletkenlerin hem de metal ve yalıtkanların hazırlanmasında yaygın şekilde kullanılmaktadır. Bu teknikten yararlanarak, özel amaçlar için geliştirilmiş değişik yöntemler veya düzenlemeler bulunmaktadır. Yakın-Aralıklı Buhar Aktarımı (Closed-Spaced Vapor Transport-CSVT) bu teknikler arasındadır. Bu teknikte, birbirine yakın şekilde yerleşmiş (~ 1 mm) kaynak ile alttabaka arasında bir sıcaklık gradyenti (değişimi) oluşturulur. Kaynak ile reaksiyona giren bir gaz, uçucu (kolayca buharlaşabilen) bir bileşik oluşturur. Bu bileşik ise, alttabaka yüzeyinde ayrılarak istenilen ince film yapı elde edilir.

3.6. DEĞİŞİM (EXCHANGE) REAKSIYONLARI

Bakır kalkojen filmleri, bir iyon değişim (exchange) reaksiyonu ile hazırlanabilirler :



Burada X bir halojen atomunu (Cl, Br veya I) ve Y, bir kalkojen atomunu (S, Se veya Te) göstermektedir. Bu işlem aynı zamanda, "daldırma-dipping" veya "kimyasal kaplama-Chemiplating" olarak ta adlandırılır ve yukarıdaki reaksiyondan da anlaşıldığı gibi, bir Cd iyonunun iki Cu iyonu ile yerdeğiştirmesi reaksiyonudur. Cu_2S ve Cu_2Te



filmlerin hazırlanmasında bu teknikten oldukça yararlanılmaktadır. Reaksiyon sonucu oluşan CdX_2 ise su veya metanol içerisinde temizlenir.

Değişim(Exchange) reaksiyonu genelde, $90-100^\circ C$ arasında değişen sıcaklıklarda, sulu çözelti içerisinde gerçekleştirilir. CuX çözülebilirliğini arttırabilmek için, $NaCl$ veya NH_4Cl gibi tuzlar eklenir. Cu^+ iyonlarının oksidasyonunu önlemek için, indirgeyici element olarak hidrozin veya hidroksilamin (hidroksylamin) kullanılır. Sulu çözelti yerine organik bir çözeltinin kullanılacağı bazı yazarlar tarafından ileri sürülmüştür (M. Savelli ve J. Bougnot, 1979):

CdS/Cu_2S güneş pillerinin hazırlanmasında kullanılan tipik bir daldırma çözeltisi :

$CuCl$: 4 g/lt

$NaCl$: 6 g/lt

PH : 3.0

Banyo Sıcaklığı : $97^\circ C$

Reaksiyon hızı, çözeltide bulunan Cu iyonu sayısına şiddetle bağlıdır. Elde edilen tabakanın kalınlığı ise, daldırma süresinin bir fonksiyonu olup, diğer tüm parametreler sabit tutulduğunda daldırma süresi ile artar. $2000^\circ A$ kalınlıkta bir Cu_2S tabakası oluşturmak için gerekli daldırma süresi 5-10 sn mertebesinde dir. Şek.3.7 de tabaka kalınlığının daldırma süresine bağlılığı görülmektedir. Grafikte ayrıca değişik parametre etkileri de gösterilmiştir.

Reaksiyon topotaxial olduğundan, Cu_2S tabakasının mikroyapısı, CdS tabakasının mikroyapısının kopyası şeklindedir. Çökeltile tabakaların stokiyo metrisi, reaksiyon hızına ve çökelti içerisindeki bakır iyonunun oksitlenme durumuna bağlıdır.

Chemiplating (kimyasal kaplama) yöntemi, Cu_2S/CdS pillerin üretiminde geniş şekilde kullanılmakla birlikte bazı eksiklikleri vardır. Bu eksiklikler daha çok sınırlamalardan kaynaklanır :

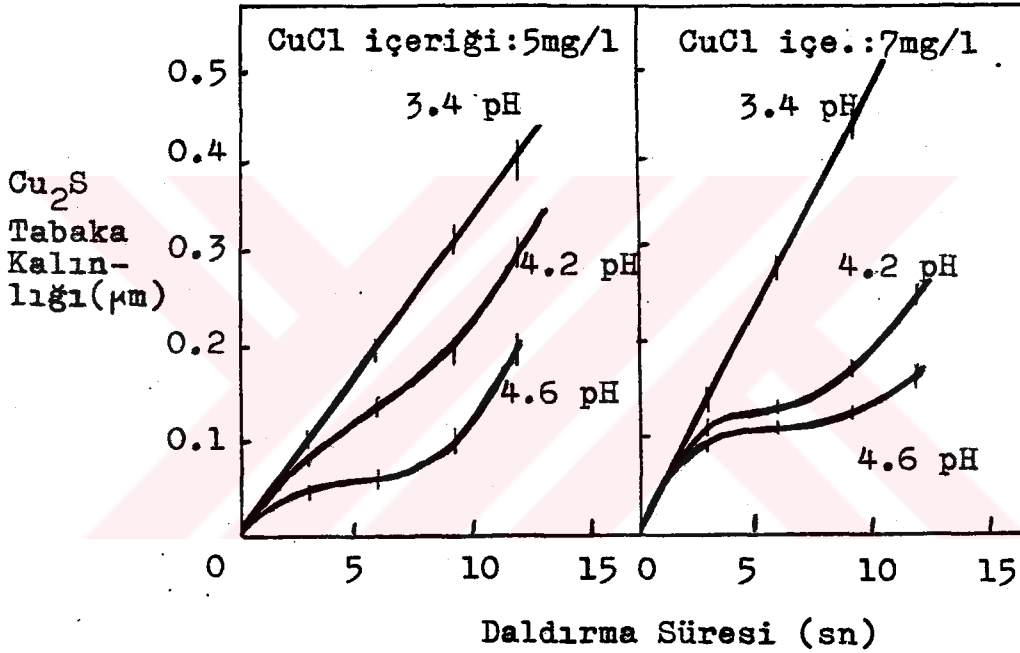
i) CdS tabakaındaki safsızlıklar ve özellikle tanecek sınırlarından, oldukça hareketli Cu iyonlarının

hızlı diffüzyonu, CdS tabakasının en az 25 μm lik kalınlıkta olmasını gerektirmektedir.

ii) Cu_xS tabakasının stokiyometrisinin kontrolünde eksiklikler vardır.

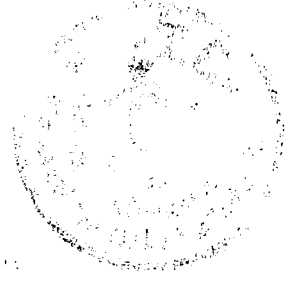
iii) Reaksiyon sonunda, Cu_xS de, Cu ve Cd gradyanları (yoğunluk değişimleri) oluşmaktadır.

iv) İstenilen kalınlığa ulaşılır ulaşılmaz reaksiyon ani olarak kesildiğinden, Cu_xS tabakasının büyütülmesinde homojen olmayan özellikler görülmektedir.



Şekil 3.7 Daldırma ile hazırlanan Cu_2S filmlerin büyütme kinetikleri üzerinde çökeltme parametrelerinin etkisi.

Katı durumda bir değişim(exchange) reaksiyonu kullanılarak, bu problemler ortadan kaldırılabılır. Bu tip reaksiyonlarda, CuCl filmi, vakum buharlaştırma ile, CdS tabaka üzerine çökeltilir. CuCl tabakasının kalınlığı, istenilen Cu_xS tabaka kalınlığına bağlı olarak tayin edilmektedir. CdS/CuCl film bileşimi ısıtılarak, iki film arasında bir reaksiyon oluşturulur. Büyütülen Cu_2S tabakasının kalınlığı, CuCl tabaka kalınlığı ile hassas şekilde kontrol edilebilir. Reaksiyonda diffüzyon kontrolü mümkün olduğundan, tabaka içerisinde herhangi bir Cd veya Cu



yoğunluk değişimi oluşmayacaktır.

3.7. ELEKTROÇÖKELTME YÖNTEMİ

Bir elektrolit içerisinde elektrik akımının geçmesi ile kimyasal değişikliklerin ortaya çıkmasına "elektroliz" olayı adı verilmektedir. Herhangi bir malzemenin, bir elektrot üzerine (örneğin alttabaka olarak seçilen bir malzeme üzerine) elektroliz yardımıyla çökeltilmesi işlemi ise "Elektroçökeltme" olarak adlandırılır. Bu yöntem düşük maliyetli olup, endüstriyel üretimde yaygın olarak kullanılabilir. Elektroliz olayını yöneten iki kanun vardır ve ilk defa Faraday tarafından, 1833 yılında ortaya atılmıştır :

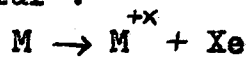
(1) Elektrolizde oluşan kimyasal değişimin büyüklüğü elektrolitden geçen elektrik akım miktarı ile orantılıdır.

(2) Elektrotlar üzerine aynı şiddetteki elektrik akımı ile çökeltilen değişik numunelerin kütleleri, bu numunelerin kimyasal eşdeğer ağırlıkları ile doğru orantılıdır. Bu iki kanun matematiksel olarak birleştirilebilir :

$$W = I Et/F$$

Burada, W, çökeltilen alttabaka malzemesinin kütlesi (gr), E, kimyasal eşdeğer ağırlığı (gr), I, geçen akım (amper), t, reaksiyon süresi (sn) ve F faraday sabitidir. Bu sabit, 96.500 C ye eşit olup bir çözültiden, herhangi bir iyon eşdeğer miktarının çökeltilmesi için gerekli yük miktarını ifade eder.

Metal bir elektrot, aynı metalin iyonlarını içeren bir çözelti içerisinde daldırıldığında, dinamik bir denge kurulur :



M, metal atomudur. Bir dış gerilimin yokluğunda, elektrot ile elektrolit arasındaki sonuç gerilim farkı, "elektrot gerilimi" olarak adlandırılır. Bu gerilim sonucu, elektrot belirli bir yük kazanır ve zıt yüklü iyonlar ile su moleküllerini çekerek, elektrot/elektrolit arayüzeyinde



tutar. Bu şekilde bir çift tabaka oluşur. İçteki tabaka, belirli şekilde yönelmiş su dipolleri ile işgal edilmiştir ve dış kısım, elektrot ile zıt yüklü iyonlardan oluşmuştur. Çökeltme sırasında (bir dış gerilim uygulandığından) iyonlar elektrot yüzeyine ulaşırlar, bu yüzey üzerinde su molekülleri veya değişik komplekslerden oluşan kısımları bırakırlar ve daha sonra elektrokimyasal reaksiyonlara girerler. İyonların elektrolit sıvısı içerisindeki hareketi aşağıdaki mekanizmalardan kaynaklanır :

- i) Yoğunluk değişiminin yol açtığı diffüzyon,
- ii) Uygulanan elektrik alanı nedeniyle göç olayı ve
- iii) Elektrolit içerisindeki konveksiyon akımları.

Elektroliz işleminde, çökeltile filmin özelliklerini belirleyen karakteristikler ise şunlardır :

(a) Akım yoğunluğu,

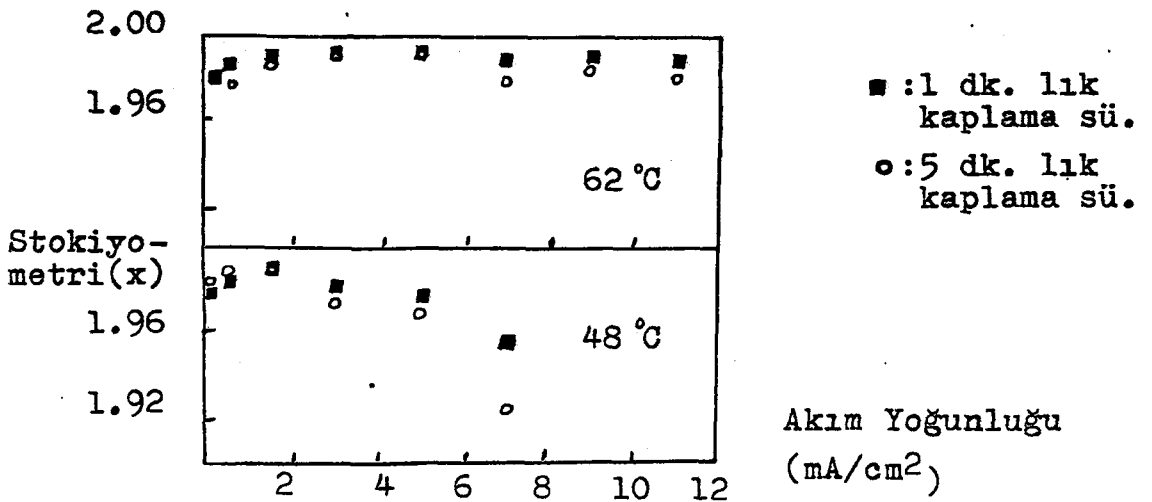
(b) Banyo karakteristikleri (banyo sıvısının bileşimi gibi). Örneğin, anyon veya katyonun yapısı, çökeltile filmin özelliklerini şiddetle etkiler.

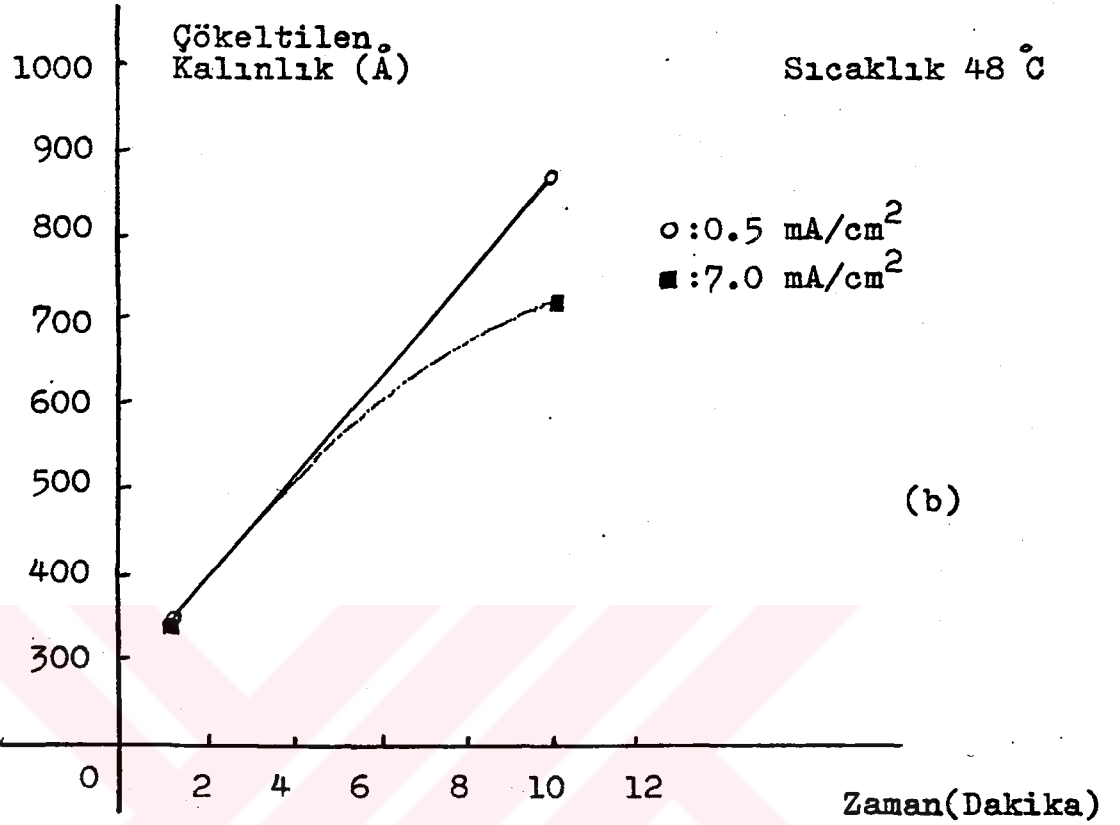
(c) Elektrodun şekli,

(d) Elektrolit sıvısı içerisinde dalgalanmalar (özellikle konveksiyon akımının oluşturduğu değişiklikler).

Bu konveksiyon akımları, elektrolit sıvısının konsantrasyon değişimlerini önlemede yararlıdır.

Elektroçökeltme işlemi, gerek metal ve alaşımların gerek se yarıiletkenlerin hazırlanmasında geniş şekilde kullanılmaktadır. Şek.3.8 de elektroçökeltme ile hazırlanan Cu_xS filmlerin büyütme karakteristikleri ve stokiyo-metrinin sıcaklık ile akım yoğunluklarına bağlılığı görülmektedir.





Şekil 3.8 Elektrokaplanmış Cu_xS filmlerin (a) Stokiyometrilерinin sıcaklık ve akım yoğunluğuna, (b) Kalınlıklarının zamana bağlılığı.

3.8 ELEKTROFORESİS (ELECTROPHORESİS) YÖNTEMİ

Bu yöntemde, bir sıvı ortam içerisinde asılı duran (suspended) elektriksel olarak yüklü parçacıklar, bir elektrot üzerine çökeltilir. Bu şekilde çökeltilen filmler, genellikle, adherent olmadığından, sıkı, sağlam ve mekanik olarak daha güçlü yüzey kaplamaları oluşturmak için ikinci bir çökeltme işlemi gerekir. Bu ikincil işlem, genellikle basınçla sıkıştırma, film içerisindeki parçacıkları sinterleme ve ısıl işlemlerden oluşur. Sıvı ortam içerisinde asılı duran kolloidal parçacıklar, ya daha büyük parçacıkların kolloidal büyüklükler halinde (10-5000 Å) parçalanması ile veya daha küçük parçacıkların (genellikle iyon veya moleküllerin) birleştirilerek daha büyük parçacıklar oluşturulması ile elde edilir.



Sıvı ortam olarak (sulu çözeltiler) aseton veya metil-, etil- ve propilalkol gibi organik çözücüler kullanılır. Organik çözücü ortamlardan çökeltme için gerekli gerilim birkaç yüz volt mertebesinde, sulu ortamlardan çökeltme için gerekli gerilim ise 15 V civarındadır.

Bu yöntem, yalıtım amacıyla, tungsten tel üzerine alümina kaplamasında kullanılmıştır. Ayrıca, Cu_2S/CdS güneş pillerindeki CdS filmlerin hazırlanmasında da aynı yöntemden yararlanılmıştır (William ve ark., 1979). CdS filmlerin hazırlanmasında, CdS kolloidal parçacıkların süspansiyonu, bir $Cd(CH_3COO)_2$ ve su çözeltisi içerisinde H_2S geçirilmesi ile elde edilmiştir. $Zn_xCd_{1-x}S$ filmlerin hazırlanması için ise, $Zn(CH_3COO)_2$, çözelti içerisine eklenmiştir. Çözelti, alkol ile seyreltildikten sonra, 2.56 mA/cm^2 lik bir akım yoğunluğu ve 33 V/cm lik bir elektrik alan kullanılarak paslanmaz çelikten bir anot üzerine çökeltme yapılmıştır.

Elektroforesis tekniği hem iletken hem de yalıtkanların hazırlanmasında oldukça kullanışlı ve uygun bir yöntemdir. En önemli üstünlükleri :

- (a) Uygulamada, toz haline getirilmiş herhangi bir malzeme bir iletken alttabaka üzerine çökeltilebilir,
- (b) Oldukça karmaşık şekiller için bile düzgün (uniform) kalınlık elde edilir,
- (c) Çok kalın kaplamalar çökeltilebilir ve kalınlık hassas şekilde kontrol edilebilir,
- (d) İki veya daha fazla malzemenin, istenilen oranlarda ve aynı zamanda çökeltilmesi sağlanabilir,
- (e) Çökeltme süresi çok kısa olup genellikle sn veya birkaç dakika mertebesinde,dir,
- (f) Çökeltilecek malzemenin israfı söz konusu değildir.



IV. Cu_xS/CdS GÜNEŞ PİLLERİ

Cu_xS/CdS güneş pili yapıları heteroeklem yapılarıdır ve bunlar için genel bir model kabul edilirken görüş birliğine varılan konular şu şekilde özetlenebilir :

- Işıkla taşıyıcı oluşumu için optiksel bakımdan aktif bölge Cu_xS tabakasıdır,
- Cu_xS tabakasında ışıkla oluşan elektronlar, toplanmak üzere, CdS içerisine enjekte edilir,
- Çalışma koşulları altında, eklem üzerinden, yenidenbirleşme ve tünelleme olayları ile ve arayüzey durumları aracılığı ile bir doğru-besleme akımı akar,
- Hücrenin üretimindeki ısısız işlemler sırasında, CdS içerisine Cu diffüzyonu oluşur ve CdS kısmındaki tüketim tabakası genişler,
- Yüksek enerjili foton ışıması eklem genişliği üzerinde belirli bir etki gösterir,
- Karanlıktaki ve aydınlanma durumundaki doğru-besleme I-V (akım-gerilim) karakteristikleri (karakteristik eğrileri), ısısız işleme tutulan hücrelerde genellikle çakışma gösterir ve
- Cu_xS bileşimindeki değişimlerden veya bazı durumlarda CdS içerisine fazladan Cu diffüzyonundan dolayı, duyarlılıkta uzun süreli kayıplar oluşur.

Cu_xS/CdS hücreleri kompleks yapıdadırlar. Bunun bazı nedenleri ise aşağıdaki gibi açıklanabilir :

(1) Heteroeklem yapının kendisi, farklı elektron affinitelerine, farklı band aralıklarına ve farklı kristal yapılarına sahip iki malzeme arasında oluşturulan bir yapı olduğundan, komplekstir.

(2) Örgü uyumsuzluğu ve bileşenlerin birbirine difüzyonu, arayüzeyde veya arayüzey yakınında safsızlık durumları oluşturarak eklem özelliklerini önemli şekilde

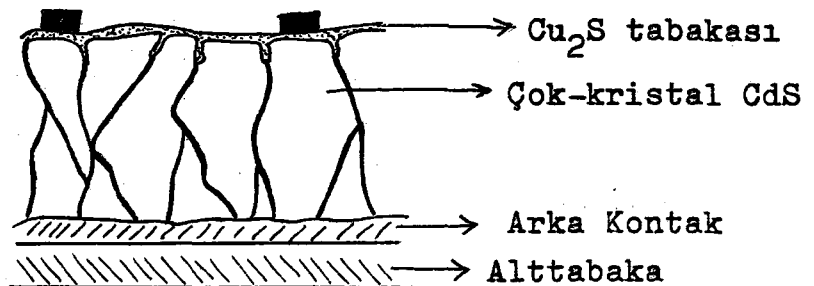


etkiler. Özellikle arayüzeye komşu olan CdS içerisinde Cu diffüzyonu önemli bir durumdur.

(3) Oda sıcaklığında, herbiri oldukça farklı foto-voltaik özellikler gösteren değişik Cu_xS fazları vardır. Hücre üretimi sırasında, Cu in atmosferle etkileşmesinden veya CdS içerisinde diffüzyon etmesinden dolayı, bir faz durumundan diğerine geçişler oluşabilir.

(4) CdS ince filmler ile yapılan hücrelerde, arayüzey belirsizliğinden, tanecik sınırlarından ve rastgele kristal yöneliminden kaynaklanan kompleks etkiler de söz konusudur.

Bu eksikliklere rağmen, hücrenin üretimi oldukça basit işlemlere dayanır. CdS hücreler genellikle, "Clevite İşlemi" olarak bilinen bir yöntemle hazırlanır. Bu yöntemde, bir metal levha veya metal kaplanmış plastik ya da cam tabaka üzerine CdS vakumda buharlaştırılır. CdS sadece 20 μm civarındaki bir kalınlıkta çökeltilir. Bu tabaka daha sonra, 10-30 sn süre ile bir bakır klorit çözeltisi içerisinde (80-100 °C) daldırılır. Bu işlem, yaklaşık 1000-3000 Å kalınlığındaki ince bir yüzey bölgesinde, Cd yerine Cu in yerleşmesine ve heteroeklem bir Cu_2S/CdS yapı oluşmasına yol açar. Bunun ardından, kafes şeklinde bir kontak çökeltilir. Şek. 4.1de tamamlanmış bir hücre yapısı görülmektedir. Cu_2S tabakası, tanecik sınırlarına doğru birkaç mikron yayılmıştır. Cu_2S , p-tipi bir malzeme olup band aralığı 1.2 eV, CdS ise n-tipi bir malzeme olup band aralığı 2.3 eV dur. Cu_xS/CdS hücreler için %9.1 den daha yüksek verimler elde edilmektedir.



Şekil 4.1 Cu_2S/CdS ince film güneş pilinin şematik olarak gösterimi.



4.1. Cu_xS VE CdS IN ÖZELLİKLERİ

4.1.1. Cu_xS Tabakalar :

Oda sıcaklığında Cu_xS nin kararlı formu oldukça komplekstir ve ideal Cu_2S formunda, birim hücre başına 96 molekül içerir. Oda sıcaklıklarında ve daha yüksek sıcaklıklarda üç değişik faz gözlenmektedir:

1. CHALCOCITE ($x \approx 1.995-2.000$)

Oda sıcaklığında orthorombik yapıda olup $104^\circ C$ de hexagonal yapıya geçer.

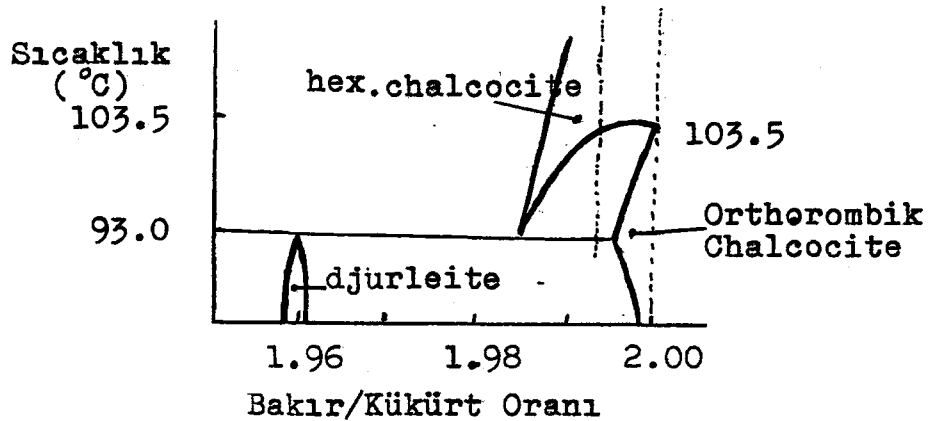
2. DJURLEITE ($x \approx 1.96$)

Oda sıcaklığında orthorombik yapıda olup $86-93^\circ C$ de tetragonal ve $100^\circ C$ de kübik yapıya geçer.

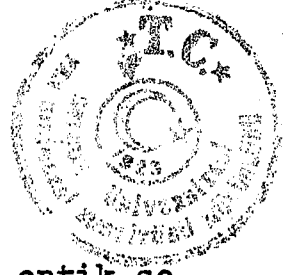
3. DIGENITE ($x \approx 1.8$)

Oda sıcaklığında psedo-kübik yapıda olup $78^\circ C$ de kübik yapıya geçer.

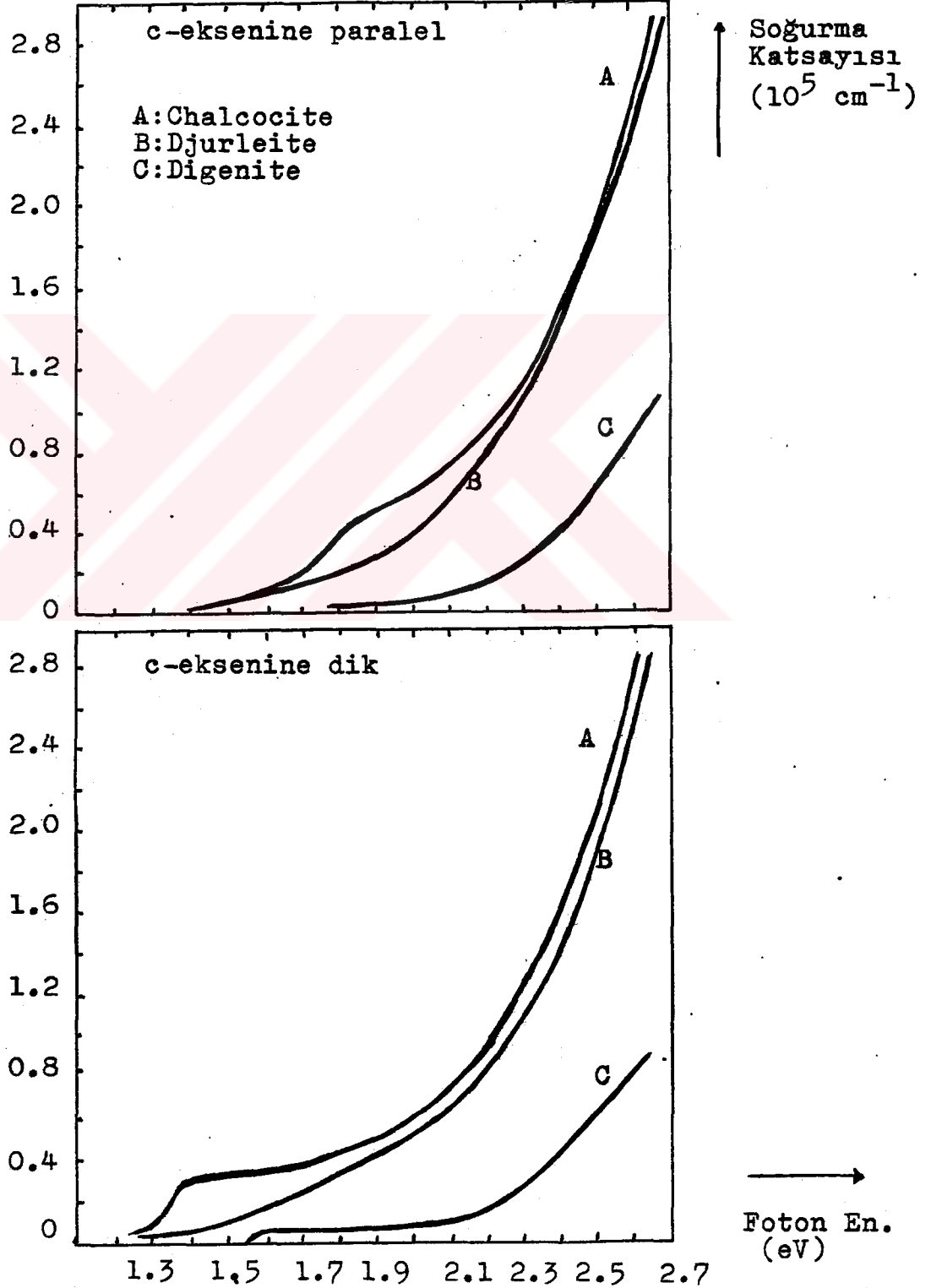
Cu_xS nin bu formlarının her biri farklı fotovolttaik özellikler gösterir. Bu sonuçlar, Te Velde ve Dieleman (1973) tarafından, yüksek kontrastlı mikroskop kullanılarak bir film halinde gösterilmiştir. Faz değişimlerinde alt yapı değişmez kalır (S alt örgü) ve Cu atomları bu alt örgüde dolaşarak değişik fazları oluştururlar. Şek.4.2 de Cu_xS nin faz diagramı görülmektedir.



Şekil 4.2 Cu_xS malzemesinin faz diagramı.



Şekil 4.3 te, Cu_xS nin üç faz durumu için optik soğurma spektrumları görülmektedir. Ölçülen spektrumlardan, en verimli faza Chalcocite fazının karşılık geldiği görülmektedir.



Şekil 4.3 (a) c-eksenine paralel ve (b) c-eksenine dik kutuplanmış ışık için üç Cu_xS fazının soğurma spektrumları.



Chalcocite (Cu_2S) fazı, kusurlu p-tipi bir yarı-iletkenidir. Gözlenen taşıyıcı yoğunlukları 10^{18} - 10^{21} cm^{-3} civarındadır. Kaydedilen deşik mobiliteleri düşük olup ince film yapılar için $2-7 \text{ cm}^2/\text{Vsn}$ arasındadır (Stanley, 1975; Savelli ve Bougnot, 1979). Bu nedenle, öz dirençler katkısız malzemeler için 10^{-3} - 6×10^{-1} ohmcm arasında ve Cd katkılı malzemeler için 10^3 ohmcm mertebesinde dir. Cu_xS fazları üzerinde yapılan ölçümler sadece Chalcocite fazının 50 \AA den daha büyük elektron diffüzyon uzunluğuna sahip olduğunu göstermektedir. Dieleman, bu fazdaki elektron diffüzyon uzunluğunun, c-eksenine dik durumda 350 \AA olduğunu kaydetmiştir.

Bu düşüncelerin doğruluğunu araştırmak amacıyla, Te Velde ve Dieleman (1973) bir model hücre hazırladılar. Bu hücrede, mikrosogurulma spektral ölçümlerinden yararlanarak belirli x değerine sahip bölgeler belirlendi ve bu bölgeler için mikrofotovoltaik ölçümler yapıldı. Bu ölçümler sonucu, hücrenin Chalcocite'ye karşılık gelen bölgesinin verimi, Djurleiteye karşılık gelen verimden bir mertebe daha büyük bulundu. $\text{Cu}_{1.86}\text{S}$ (yani Digenite fazı) için ise oldukça zayıf bir tepki elde edildi. Palz ve ark. (1972) benzer bir ilişkiyi, stokiometri ile fotovoltaik tepki arasında kurdular. Stokiyometrideki değişimler kaçınılmaz olarak taşıyıcı mobilitelerini ve yenidenbirleşme olaylarını etkilemekteydi. Bu durumda $\text{Cu}_x\text{S}/\text{CdS}$ pilindeki maksimum verim, x in 2.000 ye en yakın olduğu durumlar için sağlanabilmektedir (Rothwarf, 1979). Bu değerden sapmalar ise bozulmanın bir göstergesidir.

Cu_xS nin hava ile reaksiyonunda, çıplak ve boş yüzeyinde Cu kaybı meydana gelir ve Cu_2O veya CuCO_3 oluşur. Ayrıca konsantrasyon değişimi ile Cu in CdS içerisine diffüzyonu da CdS arayüzeyinde Cu kaybı oluşturur. Hücrenin bu bozulmalardan korunabilmesi için serbest olan yüzeyin (yani hava ile temasa açık olan yüzeyin) oksitlenmeye karşı korunması oldukça önemlidir ve ayrıca Cu in CdS içine diffüzyonu azaltılmalıdır.



Cu_xS tabakaların hazırlanma yöntemleri oldukça değişiktir. Bu yöntemlerden başlıcaları şu şekilde sıralanabilir :

(1) Wet(Islak) Yöntem. Bu yöntemde, sulu bir çözeltideki Cu iyonları, CdS tabakadaki Cd atomlarının yerini alarak Cu_xS tabakaları oluşturur.

(2) Dry(Kuru)Yöntem . CdS üzerine vakumda $CuCl$ buharlaştırılır. Hafif bir ısıtma işlemi, iyon değiş-tokuşuna neden olur ve reaksiyon sonucu oluşan $CdCl_2$, alkol ile yüzeyden temizlenir.

(3) Sputtering (Aşındırma) Yöntemi . Cu , H_2S veya Ar atmosferi içerisinde, aşındırma yardımıyla çökeltilir.

(4) Elektrolitik Yöntem . Küçük bir elektrik potansiyeli uygulanarak, sulu Cu iyon çözeltisinden iyon değiş tokuşu gerçekleştirilir.

(5) Sülfürleştirme Yöntemi . H_2S ve H_2 atmosferi içerisinde, 200-400 °C de Cu sülfürleştirilir.

(6) Spray Pyrolysis Yöntemi . Bakır ve kükürt içeren çözeltiler, ısıtılmış bir CdS alttabaka üzerine spray edilerek (püskürtülerek) çökeltilir.

Cu_xS tabakasının yapısı ve stokiyometrisi, ışıkla oluşan taşıyıcıların sayısını belirlemede ve hücrenin kararlılığını tayin etmede temel faktördür. Stokiyometri, Cu_xS tabakasının dirençliliğini de etkilemekte, stokiyometrinin kendisi ise, hem üretim ve kaplama tekniklerinin ayrıntılarından hem de çevresel koşullardan etkilenmektedir.

4.1.1a. Cu_xS Üzerindeki Yüzey Yenidenbirleşmesi

Cu_xS tabakalarda yüzey yenidenbirleşme kayıpları çok küçük olmakla birlikte bunun nedenleri tam olarak bilinmemektedir. Üç olasılık ileri sürülmüştür :

1) Cu_xS malzemesi, doğal olarak, alışılmışın dışında düşük bir yenidenbirleşme hızına sahiptir.

2) Cu_xS tabakası, ışıkla oluşan taşıyıcıları yüzeyden uzaklaştıran elektrik alanı yönünde (malzeme kalınlığı boyunca) homojen değildir.



3) Hücresinin hazırlanması, yüzey yenidenbirleşme mekanizmalarını etkisiz hale getirir (Pfisterer ve ark., 1975, 1976 ve 1980).

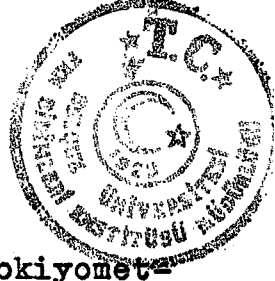
4.1.1b. Cu_xS Tabakasının Topografisi

Cu_xS/CdS hücrelerin mikrotopografisi, Norian ve Edington (1980), Donoghey ve ark. (1980) ve Mukherjee ve arkadaşları (1977) tarafından incelenmiştir. Bu topografik filmlerde, Cu_xS tabakasının düzgün (uniform) olmadığı görülmüştür. Özellikle Wet Yöntemle hazırlanan hücrelerde, tanecik sınırlarından aşağıya doğru çökme ve girintiler gözlenmiştir. Diğer yöntemler ile hazırlanan hücrelerde tabaka daha düz bir yapıdadır. Bu filmlerin topografisi, optik soğurma ve ışıkla oluşan taşıyıcıların toplanma mekanizmalarında belirleyici rol oynamaktadır. Işık, eklem düzlemi ile belirli bir açı altında yol alıyorsa optik soğurma katsayısı artar.

Bu Cu_xS tabakaların üç boyutlu filmleri, Mukherjee ve arkadaşları (1978) tarafından ortaya atılan teorik bir akım aktarım modelinde incelenmiştir. Mukherjee, uzun dalgaboyu tepkisinde artışlar olduğunu ileri sürmüştür.

4.1.1c. Cu_xS Tabakaların Stokiyometrisi

Daha önce de belirtildiği gibi, Cu_xS tabakasının optik ve elektrik özellikleri, x değerine bağlı olarak önemli ölçüde değişmektedir. Optik soğurma, $1.9 < x < 2.0$ aralığında, x ile şiddetli şekilde artar. Cu_xS kusurlu bir yarıiletkenidir ve yapısında akseptör olarak davranan Cu boşlukları vardır. x değerindeki değişim, malzeme içerisindeki taşıyıcı yoğunluğunu değiştirir ve taşıyıcı yoğunluğundaki bu değişim, hem iletkenliği hem de azınlık taşıyıcı ömrünü etkiler. Bir Cu_xS/CdS güneş pili için en uygun x değeri, $x \gg 1.995$ olarak tahmin edilmektedir (yani büyük taşıyıcı yoğunluklu Chalcocite malzeme).



Cu_xS tabakasının oluşturulması sırasında stokiyometri kontrolü aşağıdaki yöntemlerle gerçekleştirilir :

a) "Wet" yöntemde, daldırma çözeltisi içerisine indirgeyici kimyasal maddeler eklenir.

b) "Spray Pyrolysis" yönteminde, "Kimyasal Buhar Çökeltme", "Vakum Buharlaştırma" ve "Sputtering" yöntemlerinde, Cu eklenir.

c) "Elektrokimyasal Çökeltme" yönteminde, akım yoğunluğu ve sıcaklık sürekli kontrol edilir (Nakayama ve arkadaşları, 1971).

Birçok durumda, tabaka oluşturulduktan sonra x değerinin ayarlanması gerekebilir. Bunun için, değişik atmosferik ortamlarda (H_2 , CO veya Vakum gibi) çeşitli ısıl işlemler uygulanır (Bragagnolo ve ark., 1980). x in 1.994 $<x < 2.000$ aralığında, stokiyometri ve levha dirençliliği, değişik oksitleyici ve indirgeyici ortamlarda bir takım ısıl işlemler yardımıyla kontrol edilebilir. Bogus ve Mattes (1972) tarafından ortaya atılan bir diğer stokiyometri kontrol yönteminde, Cu_xS yüzeyi üzerinde ince bir metalik Cu filmi oluşturulur ve Cu yoğunluğu tabakadaki yoğunluk ile çakışmaya kadar sürekli tavlama işlemine tutulur. Cu film tabakasının oluşturulması ise, ya Cu_xS nin bir kısmının, atomik hidrojen içerisinde, bir boşalma sonucu azaltılmasıyla ya da doğrudan Cu in vakumda buharlaştırılmasıyla gerçekleştirilir.

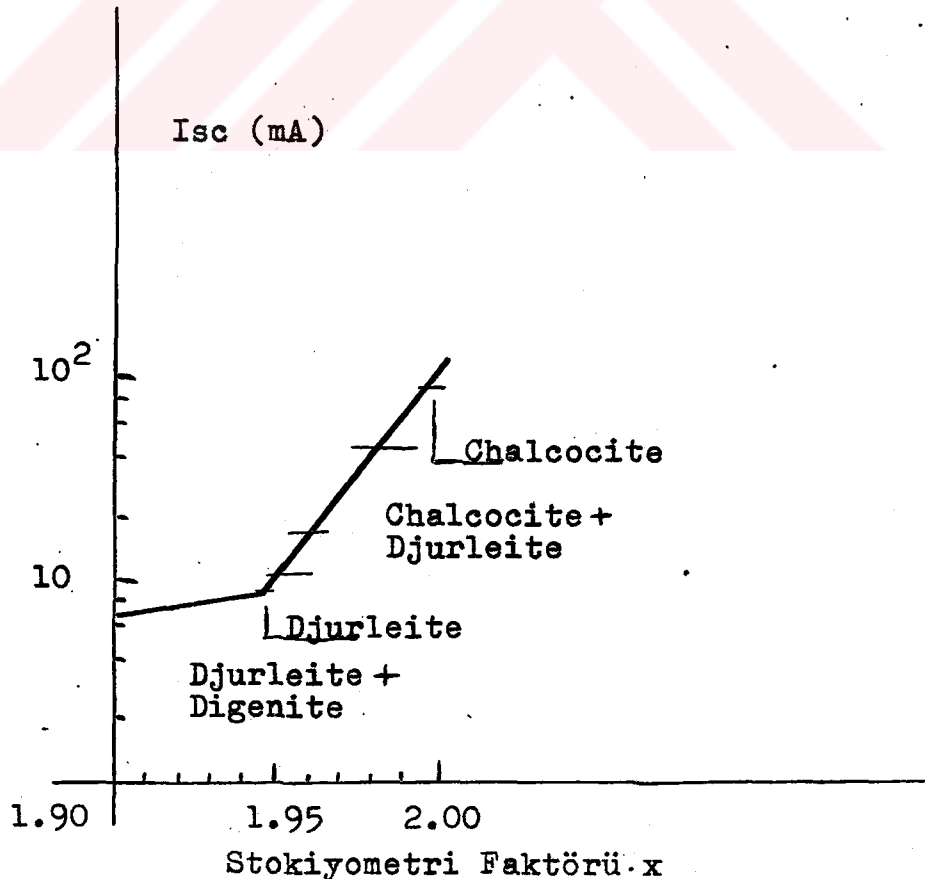
Araştırmalar sonucunda, Cu_xS tabakasında büyük bir Cd yoğunluğu ($10^{17}-10^{19} \text{ cm}^{-3}$) bulunduğu anlaşılmıştır. Bu yoğunluk, Cu_xS/CdS arayüzeyinde ve Cu_xS yüzeyinde maksimum noktadadır (Burton ve ark., 1981; Florio ve ark. 1981; Martinuzzi ve ark., 1972). CdS, Cu_xS içerisinde donör olarak davrandığından, aşırı Cd konsantrasyonu tabakadaki taşıyıcı yoğunluğunu etkiler ve dolayısıyla hem azınlık taşıyıcı ömrünü hem de dirençliliği değiştirir.

Stokiyometrideki değişiklikler hem Cu_xS filmlerin tabaka özelliklerini hem de Cu_xS/CdS hücrelerin kuantum



etkinliklerini deęiřtirmektedir. Bu deęiřmelerdeki bas-
kın mekanizmalar belirsiz olmakla birlikte birçok teori
geliştirilmiştir.

Palz ve arkadaşları (1972), x in deęiřmesinin esas
etkisinin, malzemenin fazları arasındaki oranlarda mey-
dana getirdiği deęiřme olduğunu ileri sürmüşlerdir. Bu
konuda řu gözlemlerde bulunmuřlardır : Chalcocite için
kısa devre akımı, Djurleite için kısa devre akımından
yaklaşık 10 mertebe daha büyüktür ve $1.95 \leq x \leq 2.00$
aralığında x ile hemen hemen lineer bir değişme göster-
mektedir. Ayrıca, x in 1.95 den 2.00 değerine gitmesi
durumunda, tabaka öz direncinde 20 katlık bir artma ol-
duğu görülmüştür. şek.4.4 te, Cu_xS tabakasında, kısa dev-
re akımının tabaka stokiyometrisine bağımlılığı görülmek-
tedir.



şekil 4.4 Cu_xS malzeme stokiyometrisinin fonksiyonu olarak
 Cu_xS/CdS güneş pili hücresinin kısa devre akımı.



Pfisterer ve arkadaşları (1979), Cu_2O tabakasının varlığı veya yokluğundan dolayı yüzey yenidenbirleşme hızında değişmelerin oluşabileceğini ve x in arttırılması ile azınlık taşıyıcı diffüzyon uzunluğunun daha iyi bir değere getirilebileceğini ileri sürmüşlerdir.

Rothwarf ve Windawi (1980), Chalcocite fazında, optik soğurma katsayısında gözlenen değişikliklere dikkati çekmişlerdir. Bu değişiklikleri, "Burstein-Moss Kayması" na bağlamışlardır. Bu durumda x deki artışlar, taşıyıcı yoğunluğunu azaltacak, etkin optik soğurma katsayısını arttırarak kısa devre akımının yükselmesine neden olacaktır.

Eser ve Cambridge (1981) tarafından yapılan daha sonraki deneysel çalışmalar, soğurma katsayısındaki değişikliklerin, oksitleyici ve indirgeyici ısısal tavlama işlemlerinden kaynaklandığını göstermiştir. Fakat bu ısısal işlemler, kısa devre akımında en fazla %10 luk bir değişiklik oluşturabilir. Halbuki, yaygın olarak %20 lik değişmeler gözlenmiştir. Burstein-Moss etkisinin varlığına ilişkin hiçbir kanıt bulunamamıştır. Sonuçta, oksitleyici ve indirgeyici ısısal işlemlerin, optik soğurma katsayısından başka, azınlık taşıyıcı ömrünü ve arayüzeydeki çeşitli aktarım mekanizmalarını da etkilemiş olabileceği ileri sürülmüştür. Özetlemek gerekirse, stokiyometrideki değişiklikler ,

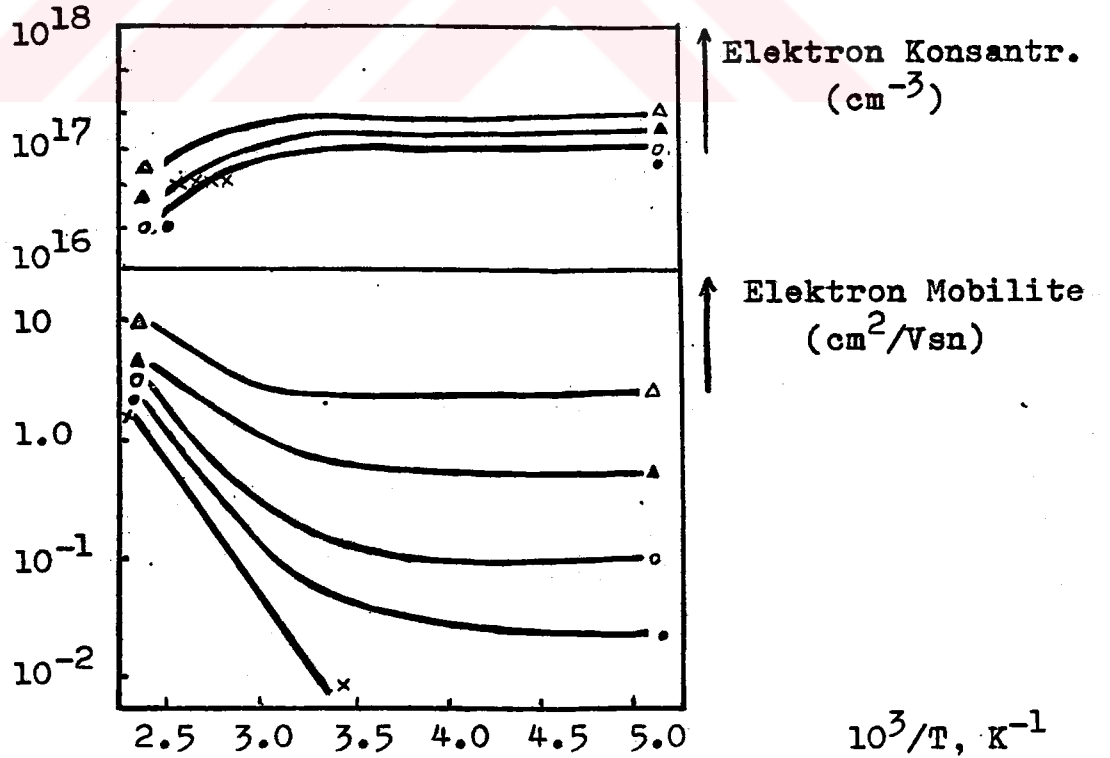
- (a) Soğurma katsayısını,
- (b) Taşıyıcı yoğunluğunu,
- (c) Taşıyıcı ömrünü,
- (d) Mobiliteyi,
- (e) Yenidenbirleşme olaylarını ve
- (f) Cu_xS/CdS arayüzeyindeki band bükülmelerini etkilemekte, bu etkiler ise hücre çıkışında değişiklikler yapmaktadır.



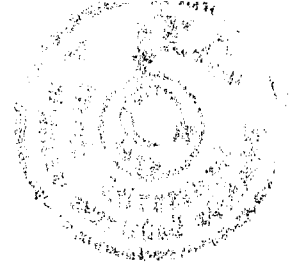
4.1.2. CdS Ince Filmler

Çok-kristal CdS ince filmler, hangi yöntemle hazırlanmış olursa olsun, 2.42 eV luk direkt band aralıklı, n-tipi, saydam ve sarı renkli bir malzemedir. Oda sıcaklığında çinko blend yapı göstermekle birlikte, genellikle hexagonal wurtzite yapıda bulunur. Bu malzemedeki elektron yoğunluğu yaklaşık 10^{16} cm^{-3} civarındadır. (3×10^{16} ile $4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ arasında). Farklı yöntemlerle elde edilen CdS filmler, 0.07 eV ile 0.50 eV arasında değişen engel yüksekliklerine sahiptir. En yaygın değerler 0.10-0.20 eV arasındadır. Elektron mobilite değerleri $1-10^5 \text{ cm}^2/\text{Vsn}$ arasında değişir.

CdS filmlerde elektron yoğunluğu ve mobilite, sıcaklığa bağlı olarak değişim gösterir. Spray pyrolysis yöntemiyle hazırlanan bir CdS ince film için elektron yoğunluğu ve mobilitenin sıcaklıkla değişimi Şek.4.5 te görülmektedir.



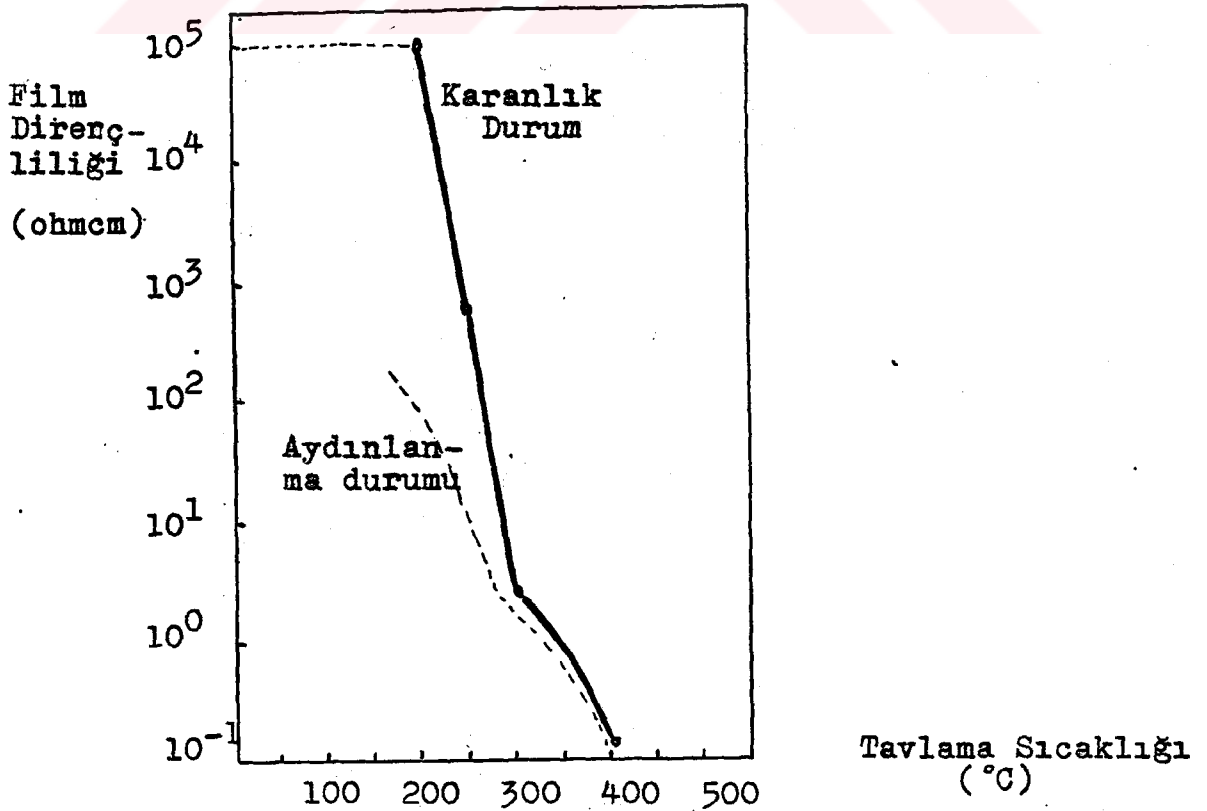
Şekil 4.5 Elektron yoğunluğu ve mobilitenin sıcaklıkla değişimi. (L:Tungsten Işınması= 50 mW/cm^2)



CdS filmler, In, Sn, Al, Cl veya Br ile kolaylıkla katkılanır ve tüm bu katkı maddeleri ile, yüzeysel donör safsızlıklarına sahip malzemeler oluşturur. Film veya kristal büyütme sırasında aşırı Cd varlığı ile, ek bir safsızlık katkısı yapılmasa bile, 0.1 ohm un altında öz direnç değerleri gözlenebilir.

Film özelliklerinde daha uzun süreli değişiklikler oluşturmak için ısısız işlemlerden yararlanılabilir. Eğer CdS filmin yüzeyinde ve tanecik sınırlarında oksijen soğuruluyorsa, CdS iletim bandından elektronların ayrılarak oksijenle kimyasal bağ oluşturması söz konusudur ve bu, yüzeyde ve tanecik sınırlarında bir tüketim tabakası meydana getirir. Bu soğurulan oksijen, vakum içerisinde çeşitli ısısız işlemler yardımı ile çıkarılır.

CdS filmlerin dirençliliği de yüksek sıcaklıklardaki ısısız işlemler ile önemli şekilde değiştirilebilir. Şek.4.6 da, tavlama sıcaklığına bağlı olarak dirençlilikte gözlenen değişim verilmektedir.



Şekil 4.6 Dirençliliğin tavlama sıcaklığına bağlılığı.

Yüksek sıcaklıklarda gözlenen değişim etkilerini açıklamak amacıyla değişik görüşler ileri sürülmüştür:

(i) Tanecik sınırlarında soğurulan oksijen miktarı belli bir artış gösterir,

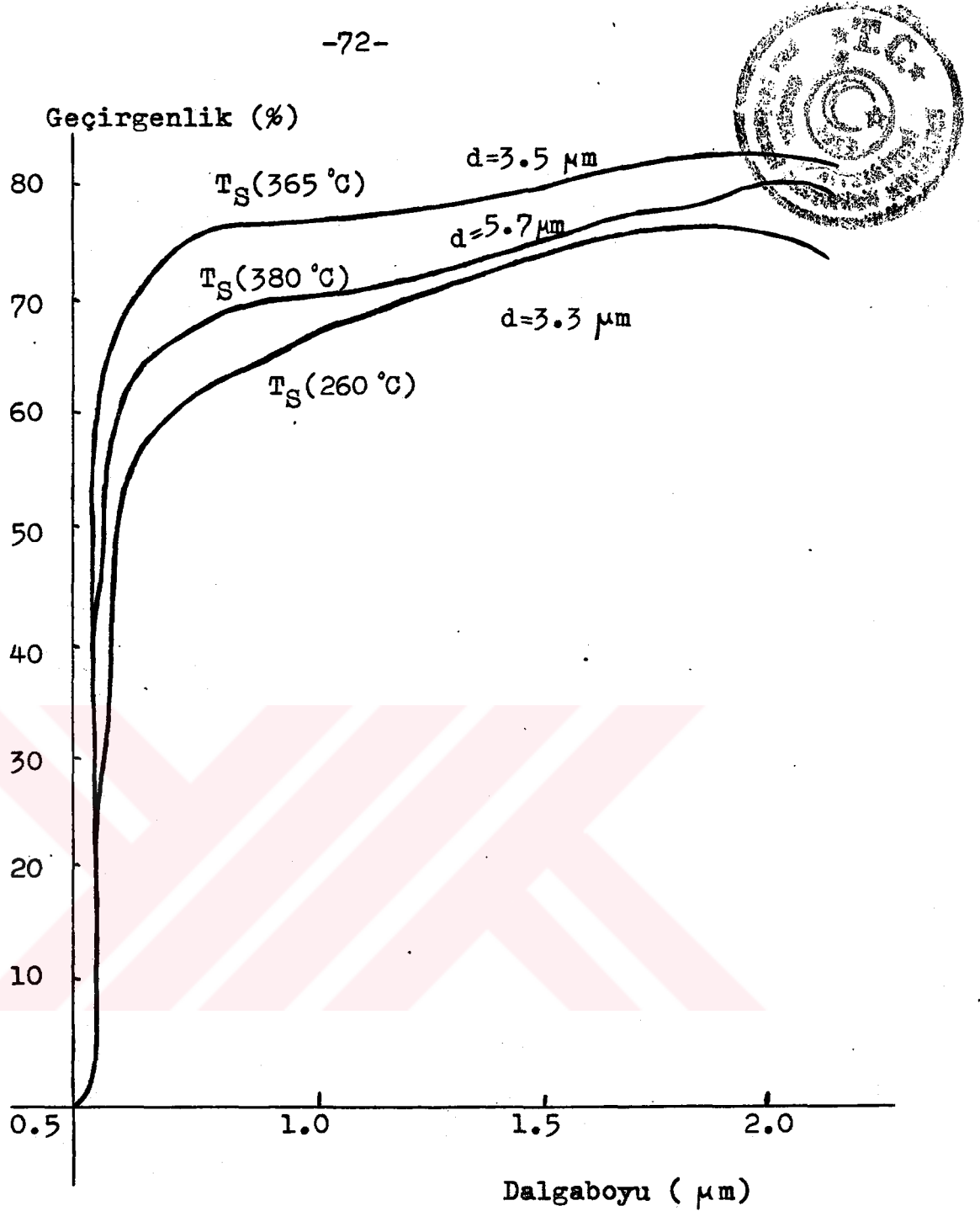
(ii) Tanecik sınırı içerisinde hidrojen adsorbe edilerek akseptör durumlarının etkisi azaltılır,

(iii) Tanecik büyüklüğü artacak şekilde kısmi yeniden kristalleşme oluşur ve

(iv) Kristal ara durumlarından S kaybı oluşur, bu ise donör yoğunluğunu arttırır (ara konumlardaki Cd ve S boşlukları donör olarak davranmaktadır).

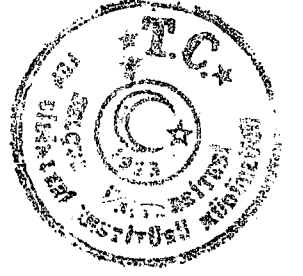
CdS filmlerin optiksel özellikleri, genellikle, filmlerin mikroyapıları ve dolayısıyla çökeltme koşulları ile belirlenir. Buharlaştırılmış ince CdS filmler, düz (pürüzsüz) bir yapıdadır ve oldukça yansıtıcı özellik gösterirler. Fakat, kalınlık arttıkça yüzeydeki pürüzlülük durumu da artar ve saçma etkisi daha önemli hale gelir. Sputtering yöntemiyle hazırlanan CdS filmlerde, 0.52 μm yakınında keskin bir optik geçirgenlik kesilimi bulunur ve daha uzun dalgaboylarında filmler, önemli ölçüde geçirgendir. Spray yöntemiyle hazırlanan filmlerde, band aralığı ve temel optiksel soğurulma kenarı, mikroyapı ile fazlaca etkilenmez. Saçılma ve dolayısıyla geçirgenlik, film kalınlığına, alttabaka sıcaklığına ve Cd:S oranına bağlıdır. Saçılma olayları, film kalınlığı ile artarken, yükselen çökeltme sıcaklıkları ile azalma gösterir. Çok yüksek (500°C nin üzerindeki) sıcaklıklarda, filmler daha pürüzlü ve geçirgen (saydam) hale gelirler. Şek.4.7 de, spray yöntemi ile hazırlanan CdS filmlerin geçirgenliklerinin, film kalınlığı ve alttabaka sıcaklıklarına bağlı olarak değişimleri görülmektedir.

CdS filmler n-tipi malzemeler olup, p-tipi CdS hazırlanması için de yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Fakat, bu henüz başarısızdır. Bu malzemede, kendi kendini dengeleme mekanizması oldukça güçlüdür. Bu filmler, çok değişik yöntemlerle hazırlanabilmektedir.



Şekil 4.7 CdS filmlerin geçirgenliklerinin film kalınlığı ve alttabaka sıcaklığına bağlılığı.

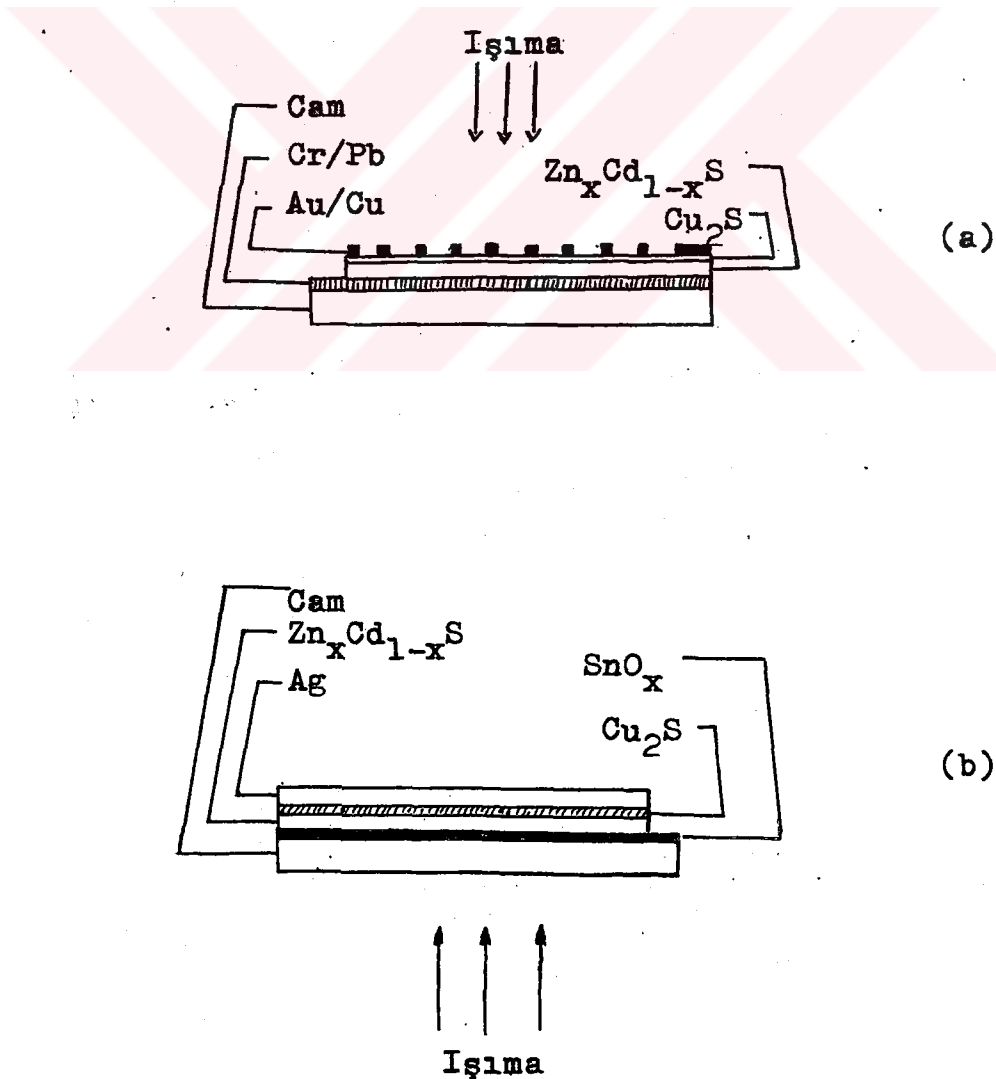
- Bu yöntemlerden bazıları şu şekilde sıralanabilir :
- 1) Vakum Buharlaştırma,
 - 2) Spray Pyrolysis,
 - 3) Sputtering yöntemi,
 - 4) Buhar Çökeltme yöntemi,
 - 5) Anodizasyon yöntemi,
 - 6) Elektroliz yöntemi,
 - 7) Chemiplating (kimyasal kaplama),
 - 8) H₂S atmosferi içinde CdS in püskürtülmesi işlemi.



4.2. Cu_xS/CdS INCE FILM GÜNEŞ PİLLERİ

4.2.1. Hücre Geometrisi

Cu_xS/CdS ince film güneş pilleri iki temel modda çalışır: Ön yüz (Front wall) ve Arka yüz (Back wall) modu. FW(ön yüz) modunda ışık, soğurucu tabaka (Cu_xS) üzerine gelirken, BW(arka yüz) modunda aydınlatılma durumu pencere tabakası (CdS) üzerinden gerçekleştirilir. Şek.4.8 de, FW ve BW Cu_xS/CdS güneş pili hücrelerinin şematik gösterimi verilmektedir.



Şekil 4.8 (a) FWR ve (b) BWR modunda çalışan Cu_2S/CdS ince film hücrelerin şematik gösterimleri.



Eğer kontaklar yüksek şekilde yansıtıcı ise, yani gelen ışık hücre içerisinde çift kez veya birçok kez geçiş yapmağa zorlanıyorsa, bu durumda çalışma, front wall reflecting (ön duvar yansıtıcı) -FWR veya back wall reflecting (arka duvar yansıtıcı) -BWR olarak nitelendirilir. Yüksek verimli hücreler genellikle FWR veya BWR modunda çalışan hücrelerdir.

Vakum buharlaştırılmış CdS tabakalardan üretilen birçok Cu_2S/CdS ince film hücre FW tipinde, spray yöntemleri ile hazırlanan hücreler ise çoğunlukla BW tipindedir. Ayrıcalıklı durumlar da olabilir (Örneğin vakum buharlaştırılmış BW hücreler de üretilebilmektedir).

İnce film Cu_2S/CdS filmlerin üretiminde çok değişik alttabaka malzemesi başarılı şekilde kullanılabilir. Bunlar : Zn kaplanmış Cu, $Cd_2SnO_4/Silika$, Cr/Ag, Cr/Pb, Cr/Au, Ag ve Nb kaplanmış cam, Fe ve Au kaplanmış poliamidler ve Fe alttabakalardır.

En iyi hücreler Zn kaplanmış Cu alttabakalardır ve FWR modunda çalışırlar.

Cu_xS/CdS hücreler, üretim şekline bağlı olarak da iki genel sınıfa ayrılabilir : (Vakum) Buharlaştırılmış hücreler ve Spray edilen hücreler. Bu hücreler, hazırlama yöntemlerinin değişik özelliklerinden dolayı farklı hücre karakteristikleri ve çıkış parametreleri gösterebilirler. Çiz.4.1 de, çeşitli üretim teknikleri ile hazırlanan $Cu_2S/Zn_xCd_{1-x}S$ güneş pili hücrelerinin verim karakteristikleri karşılaştırılmaktadır.

4.2.2. Hücrelerin Mikroyapısı

Buharlaştırma ile elde edilen hücreler ile spray yoluyla elde edilen hücrelerin mikroyapısı ve morfolojisi önemli ölçüde farklıdır. İlk önce, buharlaştırma ile oluşturulan hücreler kısaca gözden geçirilecektir.

Genelde 200 °C veya daha fazla sıcaklıklarda çökeltilen CdS filmler, sütunlu bir yapıdadır ve 3-5 µm lik tanecik büyüklüklerine sahip olup bu tanecikler oldukça düzgün bir şekilde yönelmiştir. Alttabaka yakınındaki



ÇİZELGE 4.1

Çeşitli yöntemlerle hazırlanan ince film $Cu_2S/Zn_{1-x}Cd_xS$ güneş pili hücrelerin karakteristikleri

Hücre Konfigürasyonu	Çökeltme Yöntemi	Alanı (cm ²)	Işınma Şiddeti (mW/cm ²)	FF	V _{oc} (volt)	I _{sc} (mA/cm ²)	Verim (%)
p-Cu ₂ S/n-Zn _{0,16} Cd _{0,84} S	Chem/Evap.	0,98	81,2	0,748	0,599	18,5	10,2
p-Cu ₂ S/n-Zn _{0,1} Cd _{0,9} S	Chem/Evap.	0,98	82	0,697	0,561	21,2	10,1
p-Cu ₂ S/n-CdS	Chem/Evap.	0,884	87,5	0,714	0,516	21,8	9,5
p-Cu ₂ S/n-CdS	Dry/Evap.	1,00	100	0,670	0,540	19,0	6,5
p-Cu ₂ S/n-CdS	Dry/Evap.	1,00	100	0,600	0,470	37,1	10,4
p-Cu ₂ S/n-Zn _{0,1} Cd _{0,9} S	Chem/Sp.	1,00	100	0,650	0,430	19,0	5,6
p-Cu ₂ S/n-CdS	Spt./Spt.	2,4	107	0,410	0,430	3,4	0,58
p-Cu ₂ S/n-CdS	Chem/Sp.	1,00	100	0,560	0,425	19,0	4,5
p-Cu ₂ S/n-CdS	Dry/Spt.		AM1	0,430	0,400	6,9	1,2
p-Cu ₂ S/n-CdS	Chem/Evap.	1,7	AM1	0,634	0,480	17,1	5,2

Evap.=Vakum Buharlaştırma, Chem.=Kimyasal Kaplama, Dry=Katı hal reaksiyonları, Spt.=Sputtering, Sp.=Spray Pyrolysis



CdS tabakası, gelişigüzel yönelmiş daha küçük taneciklerden oluşmuştur. Zn kaplanmış Cu alttabakalar üzerinde büyütülen CdS filmlerin yüzeyi, alttabaka yüzeyinin kopyası şeklindedir. CdS in HCl içerisinde dağlanması, piramitli yapı gösteren bir CdS yüzeyi oluşturur. Oluşan bu piramitlerin şekil ve büyüklükleri, sıcaklığa, asit içerisinde tutulma süresine ve asit konsantrasyonuna bağlıdır.

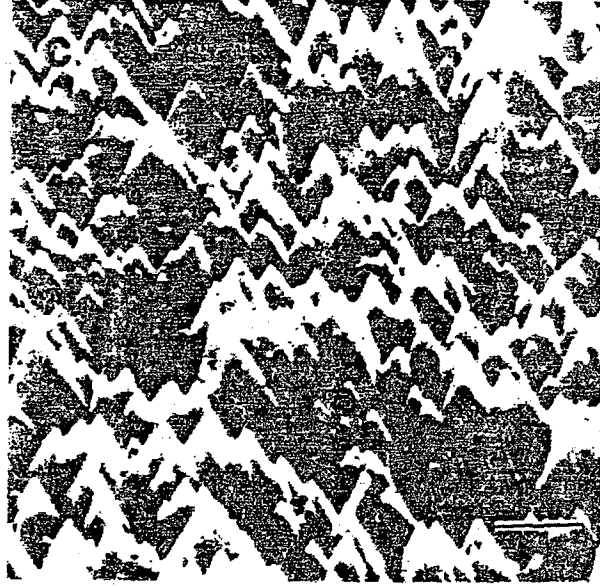
Çok kristalli CdS üzerine kimyasal kaplama ile oluşturulan Cu_2S tabakası düzlemsel yapıda değildir. Kimyasal kaplama işlemleri sırasında reaksiyon tanecik sınırlarının içerisinde doğru nüfuz eder ve bir takım düşey çıkıntılar oluşturur. Bu düşey çıkıntılar, Cu_2S nin toplam kütlelerinin %20-%80 i arasında olup birkaç mikrometrelük uzunluktadırlar. Şek.4.9 da, buharlaştırılan CdS filmin çökeltildikten sonraki (a), asitte dağlanma işleminden sonraki (b) yüzey topografileri ve dağlanan CdS üzerine oluşturulmuş Cu_2S yüzeyinin topografisi (c) görülmektedir.



(a)

(b)

Şekil 4.9 (a) Vakumda buharlaştırılan CdS filmin çökeltildikten sonraki, (b) Asitte dağlandıktan sonraki yüzey topografisi . (a) 6 μm , (b) 6 μm ölçeklidir.



(c)

(c) CdS üzerinde oluşturulan Cu_2S yüzey topografisi ($2 \mu m$).

Spray yöntemleri ile hazırlanan Cu_xS/CdS güneş pili hücrelerin morfolojisi, spray edilen CdS filmin oldukça farklı mikroyapısına bağlıdır. Şekil 4.10 da, saf ve Al katkıli spray edilen CdS filmlerin mikroyapıları görülmektedir.



(a)

(b)

Şekil 4.10 (a) Spray edilmiş saf CdS in, (b) Al-katkılı CdS in yüzey topografileri (SEM). (a) $2 \mu m$ ve (b) $6 \mu m$ ölçeklidir.



Spray edilen saf CdS filmler, 380°C deki alttabaka sıcaklıklarında hazırlandıkları zaman, belirli bir yönelim gösterirler. Katkılama yapıldığında, bu belirli yönelim genel olarak bozulur. Fakat, düşük katkılama konsantrasyonlarında, filmlerin yönelimi yine de oldukça iyidir. Saf CdS filmler, düğümlü (nodular) bir yüzey yapısına sahiptir. CdS filmlerin Al ile katkılanması durumunda ise kıvrımlı (serpentine) bir yapı oluşur.

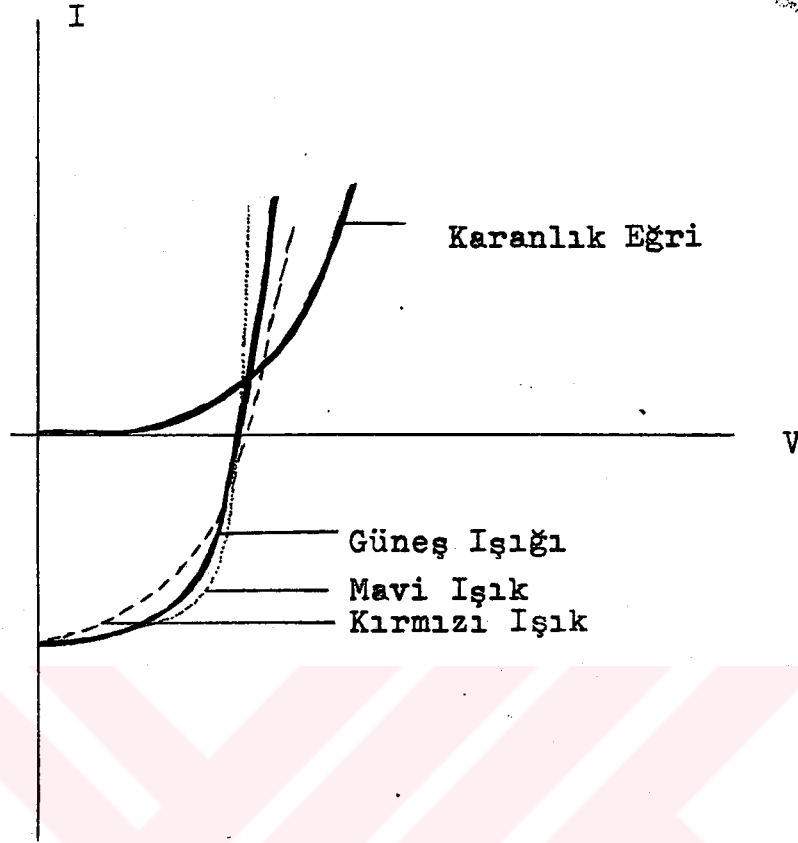
Spray edilen CdS filmlerin kimyasal kaplanması ile hazırlanan Cu₂S tabakası, üç boyutlu bir ağ yapısı gösterir. Al katkılı CdS filmler, daha yoğun olup yapılarındaki Al₂O₃ varlığından dolayı -saf CdS filmlerin karakteristik bir özelliği olan- kusur ve boşluklar içermezler.

Sputtering yöntemi ile hazırlanan CdS filmler, çok küçük kalınlıklarda bile, buharlaştırılan hücrelerden daha koherenttir. Sputtering işlemi ayrıca, yönelimi iyi hücreler oluşturur.

4.2.3. Fotovoltaik Özellikler :

Cu₂S/CdS filmlerin tepkileri, lineer olmayan özellikler gösterir. Bunun en açık göstergesi, aydınlanma durumundaki hücre akım-gerilim karakteristik eğrisinin karanlık akım-gerilim eğrisi ile çakışmasıdır. Bu etkinin kaynağı, eklem arayüzeyi yakınındaki dengelenmiş bölgede, derin-deep- seviyelerin bulunmasıdır. Bununla birlikte, eğer karanlık akım-gerilim karakteristikleri nokta nokta belirlenir ve her noktada, hücrenin tekrar denge durumuna gelmesi için yeterli zaman bırakılırsa, sonuçtaki eğride böyle bir çakışma olmayacaktır.

Bu hücrelerin açık devre gerilimi ve dolun faktörleri, ışıkla oluşan akım yoğunluğundan çok, ışık kaynağının spektral içeriğine bağlıdır. Hücrenin aydınlatılması durumunda hücre sığası önemli ölçüde (100 çarpanı kadar) artış gösterir. Hücrenin spektral tepkisi ise, besleme ışığının şiddetine ve aynı zamanda spektral bileşimine bağlıdır.



Şekil 4.11 $\text{Cu}_2\text{S}/\text{CdS}$ hücrelerin aydınlık ve karanlık I-V karakteristlik eğrilerinin çakışması ve bu karakteristliklerin, ışımının spektral dağılımına bağlılığı.

Sığa sonuçlarından anlaşıldığına göre, aydınlanma durumunda tüketim tabakasının genişliği azalmaktadır. Bunun nedeni, Cu_2S tabakasının oluşturulması sırasında, veya ısıl işlemler esnasında, bu bölgeye diffüzyon eden Cu safsızlıklarından dolayı, tüketim bölgesinde tuzak seviyelerinin oluşması olabilir. Aydınlatılma durumunda bu tuzak seviyeleri, ışıkla oluşan deşikleri yakalayabilir. Bu ise, n-tipi bölgedeki donör safsızlıklarının oluşturduğu pozitif yükleri çoğaltmağa çalışacak ve tüketim bölge genişliği azalacaktır. Bu aynı zamanda, bu bölgedeki elektrik alan şiddeti değerini de arttırır.

Örgü uyumsuzluğundan dolayı (Cu_xS ile CdS arasında yaklaşık %4 lük örgü uyumsuzluğu vardır) $\text{Cu}_2\text{S}/\text{CdS}$ arayüzündeki yasaklanmış band aralığında, çok sayıda izinli durum oluşabilir. Bu izinli durumlar, yenidenbirleşme merkezleri olarak davranırlar. Bununla birlikte, bu yeni-



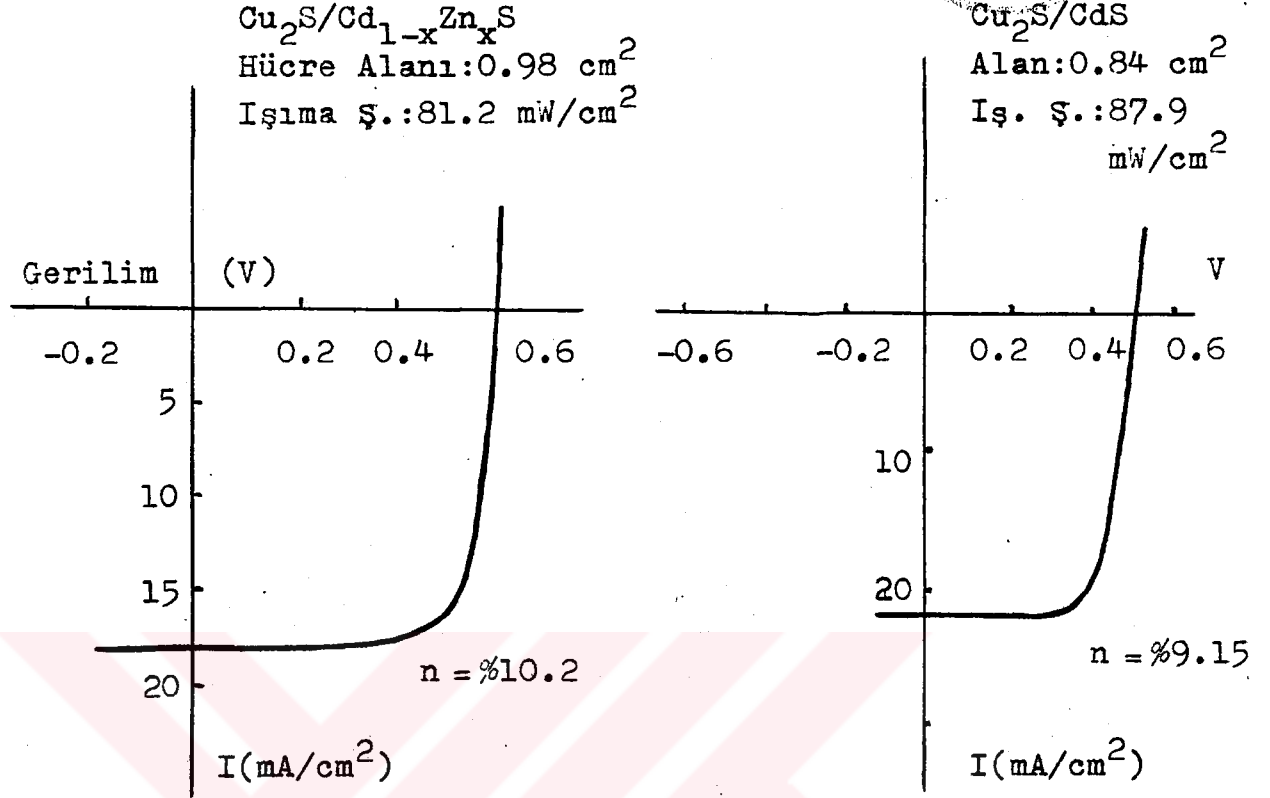
denbirleşme merkezlerinin etkinliği, şiddetli alanların varlığında azalacaktır. Şiddetli alanlarda taşıyıcılar, bu merkezlerin üzerine çok hızlı şekilde dağılacaklarından yenidenbirleşme olasılığı düşecektir. Işıkla oluşan akımın çoğu, 1.2 eV band aralıklı ince Cu_2S üst tabakadan kaynaklanır. Bağlı olarak daha az bir akım CdS tabakadan gelir. Hiç bir besleme ışığı olmaması durumunda, arayüzeydeki alanlar daha küçük olacağından, toplanan taşıyıcıların yenidenbirleşme şansı daha çok olur.

Akım-gerilim karakteristik eğrileri, gelen ışığın spektral dağılımına bağlıdır. Işıkla oluşan akım ve açık devre gerilimi aynı kalmakla birlikte, kısa devre akımı ve dolun faktörü değerleri, mavi dalgaboyuna yakın ışığa göre kırmızı dalgaboylu ışık için daha düşüktür.

Kimyasal kaplanmış Cu_2S / buharlaştırılmış $Zn_xCd_{1-x}S$ ve yansımayı önleyici şekilde kaplanmış (anti-reflecting) ince film hücreler, şimdiye kadar kaydedilmiş en yüksek verimli ince film yapılardır. Fotovoltaik parametreler: Verim:% 10.2, Voc:0.599 V, Isc:18.5 mA/cm², FF:0.748 . Bu hücreler için hücre alanı 0.98 cm² ve ışımaya şiddeti 81.2 mW/cm² dir. Zn konsantrasyonu: x=0.16 dır. Bu konsantrasyon değeri arttırılarak dönüşüm verimlerinin %15 e kadar ulaştırılması amaçlanmaktadır.

Hazırlama tekniklerinin hücre verimi ve çıkış parametreleri üzerinde etkileri olabilir. Örneğin, spray yöntemleri ile hazırlanan $Cu_2S/Zn_xCd_{1-x}S$ ince film yapılar, buharlaştırma ile hazırlanan aynı tip ince film yapılardan genellikle daha düşük verimlere sahiptir. Bunun esas nedeni, bu tip hücrelerin, düşük açık devre gerilim değeri (0.37-0.45 V), yüksek seri direnç ve düşük dolun faktörü değeri göstermesidir. Spray yöntemleri ile elde edilen hücrelerin ancak %7-%8 lik verimler sağladığı açıklanmaktadır. Benzer şekilde, sputtering yöntemi ile hazırlanan hücreler de oldukça düşük dönüşüm verimleri gösterirler.

Şek.4.12 de, $Cu_2S/ZnCdS$ ve Cu_2S/CdS , kimyasal kaplanmış ve buharlaştırılmış hücrelerin I-V eğrileri görülebilir.



Şekil 4.12 Kimyasal kaplanmış/Vakum buharlaştırılmış Cu₂S/CdS ve Cu₂S/ZnCdS ince film hücrelerin akım-gerilim karakteristikleri.

4.2.4. Cu_xS/CdS Hücrelerin Kararlılığı :

Cu_xS/CdS hücrelerde en çok merak edilen konulardan birisi de, bu hücrelerin kararlı olup olmadığıdır. Deneysel sonuçlar fazla açıklayıcı değildir ve bu hücreler, geniş şekilde birçok amaçlar için kullanılmadığı sürece bu soru geçerliliğini koruyacaktır. Bazı hücreler hızla bozulurken, kapsüle edilen diğer bazı hücreler 10 yıl veya daha uzun bir süre kararlı kalabilmektedir.

Genelde, bir hücre çıkışının azalmasının (yani bozulmanın), artan sıcaklıklarda, yük altında, nemli ve oksitleyici ortamlarda çok daha hızlı şekilde gerçekleştiği kabul edilir (Castel ve Soubeyrand, 1981). Çıkıştaki azalma, Cu₂S içerisindeki yüksek iyonik mobiliteden dolayı hızlanmaktadır. Burada üç olası durumda bozulma kısaca



ele alınacaktır. Bunların ikisi, Cu_xS tabakasının stokiyo-
yometrisi ile ilgilidir.

1) Cu_xS nin Atmosferik Ayrışması :

Cu_xS nin atmosferle etkileşerek, CuO , Cu_2O ve $CuCO_3$ şeklinde ürünler halinde ayrışması, yapının x değerini düşürecek ve eğer yeterli miktarda Cu kaybı oluşmuş ise, güneş enerjisini dönüştürme verimi açısından yararsız fazların ortaya çıkmasına yol açacaktır. Örneğin, x in 1.8 değerine düşmesi Digenite fazının oluşmasına neden olur ki bu, verim açısından en yararsız faz durumundadır. Baron ve arkadaşları (1978), sadece iki monotabaka Cu_2O oluşmasının bile, 0.4 μm kalınlıktaki bir Cu_xS filminde x değerini, 2.000 den 1.995 değerine indirmeğe yeterli olacağını açıklamışlardır. Sevindirici durum, oksit büyümesinin kendini sınırlayıcı özellikte olmasıdır. Plurio ve arkadaşları (1981), Cu_xS nin atmosferik oksitlenmesi için Cd eklenmesi görüşünü ileri sürmüşlerdir. Ayrıca, ince bir Cu tabakasının oluşturulması ve bir dizi ısıl işlem, Cu_xS/CdS hücrelerin kararlılığını önemli ölçüde arttırmaktadır (Bogus ve Matter, 1972). Optimum stokiyo-
metriye sahip hücreler, bozulmaya diğer hücrelerden daha dirençli durumdadır.

2) Cu_xS nin Elektrolitik Bozulması :

Çalışma sırasında, kafes çizgileri arasında (özellikle makroskobik kusurlara yakın olan kafes çizgilerinde) elektrik alanlar oluşabilir. Bu alanlar, akımın oluşturduğu diffüzyon yardımı ile stokiyo-
metride değişikliğe yol açabilir ve şiddetli alan durumlarında, elektrolitik bozulmadan dolayı serbest Cu atomları ortaya çıkarabilir (Mathiew ve ark., 1973). Bu şekilde oluşan Cu toplulukları hücreyi bozarlar. Zwicker ve arkadaşları (1981), yük altında, kafes çizgilerine doğru Cu göçü olduğunu ve bunun, stokiyo-
metride değişikliğe yol açarak lokal kısa devre akımında kayıplara neden olduğunu belirtmişlerdir. Alan yardımıyla oluşan diffüzyon, 105°C lik sıcaklıkta hava geçirmez şekilde kapatılmış hücrelerin 1 saat süre ile ısıl işleme tutulması sonucu tamamen ortadan kaldırılabilir.



3) Cu ın CdS İçerisine Diffüzyonu :

Eklemde hem akım toplanmasını sağlamak hem de bir gerilim oluşturmak için diffüzyon mekanizması oldukça önemlidir. Ancak Cu ın aşırı şekilde CdS içerisine diffüzyonu ayrıca hücrede bozulmaya yol açacaktır. Bu diffüzyon olayı Cu_xS tabakasının stokiometrisini ve dolayısıyla elektronik özelliklerini değiştirecektir. Daha önce de belirtildiği gibi, Cu_xS tabakasının stokiometrisinin değişmesi, dönüştürme verimi açısından daha yararlı malzeme fazlarının ortaya çıkmasına ve bunun sonucu hücre çıkışının azalmasına neden olacaktır. Partian ve Birchenall (1975), bu diffüzyon olayına dayanarak hücrenin bozulma hızını tahmin etmeye çalışmışlardır. Bu diffüzyon mekanizmasını en aza indirmek için araştırmalar sürmektedir.

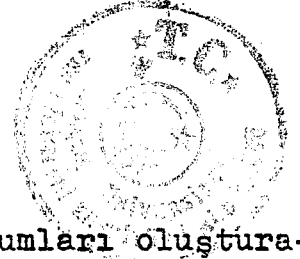
4.2.5. Cu_xS/CdS Hücrelerin Üstünlük ve Eksiklikleri

Cu_xS/CdS hücrelerin en önemli üstünlüğü, çok farklı malzemeler üzerinde kolaylıkla üretilebilmeleri ve hücre maliyetinin düşük olmasıdır.

Bu tip hücrelerin en büyük eksiklikleri ise, düşük verimli oluşları ve Si hücrelerin sahip olduğu doğal kararlılığa sahip olmamalarıdır. Verimin düşük olması, sistemin de maliyetini daha önemli duruma getirmektedir. Bu durumda, istenilen bir çıkışı elde etmek için gerekli pil alanı maliyeti artmaktadır. Fotovoltaik güç üretiminde geniş amaçlı kullanımlar için gerekli minimum verim değeri, modül başına % 10 dur.

Aynı tartışma hücrelerin kaplama maliyetleri için de geçerlidir. Bu tip hücreler, diğer hücrelerden doğal olarak daha kararsız olduklarından, eğer uzun süre çalışmalarını isteniyorsa, çok daha hassas kaplama işlemlerine tutulmaları gerekmektedir.

CdS hücrelerde gözlenen bozulma durumları; (a) yüksek nemlilikte, (b) yüksek sıcaklıklarda ($>60^\circ C$) ve (c) yükleme geriliminin 0.33 V u aşması halinde ortaya çıkmaktadır.



Hücrenin soğurduğu nem, ek tuzak durumları oluşturarak kısa devre akımını azaltma eğilimi gösterir. Bu, tersinir bir işlem olduğundan, eğer hücre uygun ısıl işlemlere tutulursa, başlangıçtaki akım seviyesi tekrar elde edilir. Eğer hücre, havada, 60 °C in üzerine kadar ısınır, oksijen ve nem ile reaksiyonlardan dolayı, Cu_xS malzemesi, CuO ve Cu_2O biçiminde ayrışır. Havanın yokluğunda bile bu sıcaklıklarda aydınlanma, hücre verimini azaltabilmektedir. Bunun nedeni, ışıktan dolayı Cu_2S tabakada oluşan faz değişimidir. Bir miktar Cu_2S , $x < 2$ olan Cu_xS fazlarına dönüşür. Stokiyometrideki bu değişim, verimi önemli ölçüde düşürür. Hücrenin 0.33 V u aşan gerilimler altında çalıştırılması ise, ışıktan dolayı, Cu_2S den CuS ve Cu şeklinde bir ayrışmaya neden olur. Cu , ince lifler oluşturarak eklemi kısa devre yapar ve hücreyi bozulmaya uğratar. Bu bozulma tipleri, gerek hücre üretim yöntemlerinde gerekse kaplama tekniklerinde bir takım düzenlemeler ile minimuma indirilebilir. Bu konudaki çalışmalar sürmektedir.



V. Cu_xS/CdS GÜNEŞ PİLLERİNDE VERİM HESABI

Güneş pillerinin verimleri ve çıkış parametreleri, pil üzerine gelen ışımının şiddet ve spektral dağılımına ayrıca pil sıcaklığına belirli ölçüde bağımlı olduğundan değişik güneş pillerinin karşılaştırılması amacıyla standart bir ölçüm yöntemine gerek vardır. Fotovoltaik ölçümlerle ilgili farklı araştırmacıların geliştirdiği değişik yöntemler, NASA Araştırma Merkezi tarafından derlenerek bir rapor şeklinde yayımlanmıştır. Bu rapordaki görüş ve öneriler aşağıdaki kesimde özetlenmektedir.

5.1. GÜNEŞ PİLLERİNDE I-V KARAKTERİSTİKLERİNİN TAYİNİ

Hücre üzerine gelen ışım şiddetinin ölçülmesinde kabul edilen yöntem, "referans hücre yöntemi" dir. Hava geçirmez şekilde hazırlanan referans hücre, test hücreleri ile aynı malzemeden yapılmalı ve aynı spektral tepkiyi göstermelidir. Standart test koşulları: 28 ± 2 °C lik hücre sıcaklığı ve referans hücre üzerinde 1000 W/M^2 olarak ölçülen ışım şiddetidir. Ölçüm aygıtları $\pm 5\%$ den daha küçük hataları belirleyebilecek duyarlılıkta olmalıdır. Test hücresi ise, termoçift veya benzer aygıtlar kullanılarak istenilen sıcaklıkta tutulmalıdır.

Ölçümler ya doğal güneş ışığında yada güneş ışımına denk ışım veren güneş simülatörleri ile yapılabilir. Yerel ölçümlerde kullanılan simülatörler için önerilen ışım kaynakları:

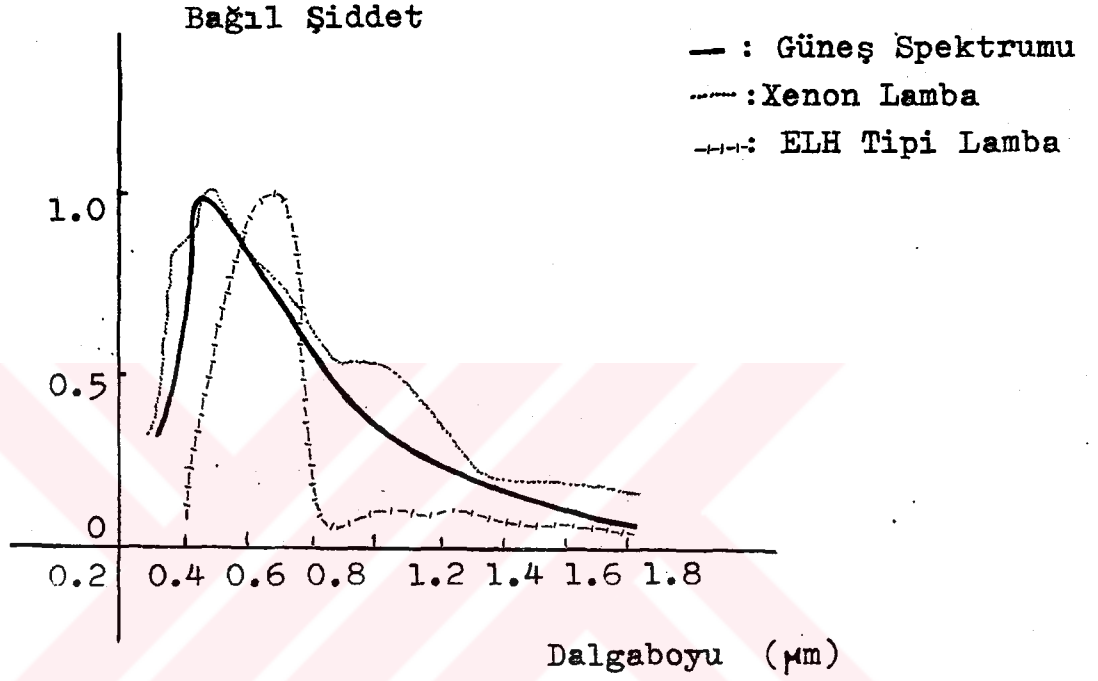
- a) Dichroic, süzgeçli ELH tipi tungsten lamba,
- b) Kısa arklı Xenon lamba veya
- c) Uzun arklı Xenon lamba.

Bu üç kaynağın spektrumu güneşinkine oldukça yakındır.

Güneş simülatörleri en az 1000 W/m^2 lik ışım sağla-



malıdır. Işıma düzeyindeki kararlılık ise, ölçüm boyunca %2 sınırını aşmamalıdır. Ayrıca hücrenin herhangi bir noktasına gelen demet açısı 30° 'nin altına düşmemelidir.



Şekil 5.1 Farklı ışık kaynaklarının spektral dağılımları.

Doğal güneş ışığında ölçüm yapılırken izlenen yöntem şu şekilde özetlenebilir:

Referans ve test hücreleri güneşe dik olarak yöneltilir ve referans hücre ile test hücresi aynı düzlemde bulundurulur. Çevre, güneş ışınının hücre üzerine gelmesini önemli ölçüde yoğunlaştırabilecek yansıtıcı yüzeylerden arıtılmalıdır. Test ve referans hücrenin akım-gerilim karakteristikleri aynı anda kaydedilir. Güneşin ışık şiddetinin ölçüm boyunca en az 800 W/m^2 değerinde kalmasına dikkat edilmelidir. Hücre sıcaklığının da $28 \pm 2^\circ\text{C}$ de tutulması önemlidir.

Güneş simülatörleri ile yapılan ölçümlerde, ilk önce ışık kaynağı açılır ve kararlı duruma getirilir. Işık kaynağının şiddeti, $28 \pm 2^\circ\text{C}$ de tutulan referans hücre üzerinde 1000 W/m^2 olarak ayarlanır. Daha sonra, aygıtın kalibre edilen bu değeri sabit tutularak test hücresi



yerleştirilir. Kontrol ve ayarlamalar tamamlandıktan sonra, çeşitli ölçüm aygıtları kullanılarak hücrenin akım ve gerilim değerleri kaydedilir. Test hücresinin istenilen sıcaklıkta tutulmasını sağlamak amacıyla bu hücreler sıcaklık kontrollü bir blok üzerine monte edilir.

Bir güneş pilinin akım-gerilim eğrisinin elde edilmesinde kullanılan genel aygıtlar ise şunlardır:

1) Sabit Yük Dirençleri

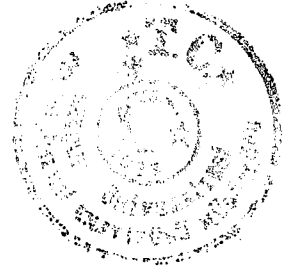
Bu dirençler, I-V eğrisi üzerinde sadece belirli noktaların elde edilmesini sağlarlar. Kısa devre akımı kaydedilirken hücre üzerindeki gerilim düşmesi 20 mV u aşmamalıdır ve açık devre gerilimi, iç direnci en az 20 kohm/V olan bir voltmetre ile ölçülmelidir.

2) Değişken Güç Kaynağı

Bu aygıt ile sürekli bir I-V eğrisi elde edilir. Aygıtta sinüsoidal bir işaret yüklenir. Hücre üzerindeki gerilim ile hücreden geçen akım, bu akımın bir akım-gerilim konvertörü (dönüştürücüsü) kullanılarak gerilim işaretine dönüştürülmesinden sonra, bir X-Y kaydedici veya bir osiloskobun sırasıyla X ve Y girişlerine verilir. Böylece osiloskop ekranında hücrenin akım-gerilim karakteristik eğrisi gözlenir.

3) Mikroişlem Veri Sistemi

Bu sistem ek bir güç kaynağı içerir. Sistem içerisinde güç yükselteçleri, fark yükselteçleri, X-Y kaydediciler, ekran, mikrobilgisayar ve ilgili elektronik aygıtlar yer almaktadır. Sistem ile hem hücrelerin akım-gerilim değerleri ölçülmekte hem de bu değerler bilgisayar yardımı ile değerlendirilerek çıkış parametreleri belirlenmektedir. Bu sistem, birçok hücrenin değerlendirilmesinin gerektiği özellikle seri üretim durumlarında oldukça yararlıdır ve verilerin işlenmesinde çok büyük bir hız elde edilmiştir.

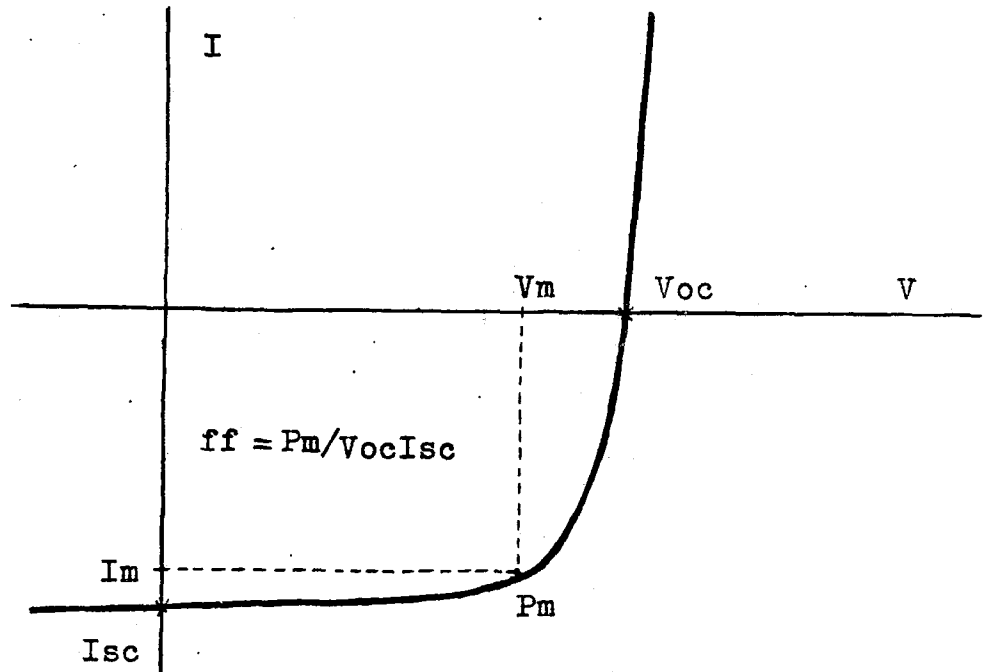


5.2. I-V KARAKTERİSTİKLERİNDEN VERİM HESABI

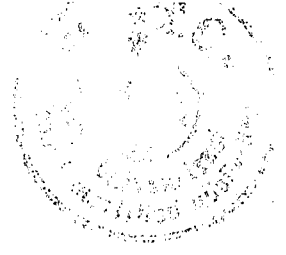
Bir güneş pili hücrelerinin karakteristik I-V eğrisi, hücre veriminin bulunmasında oldukça yararlıdır. Bu eğriden yararlanarak hücrenin açık devre gerilimi ve kısa devre akımı olarak tanımlanan çıkış parametreleri belirlenebilmektedir.

Bir güneş pilinin açık devre gerilimi, hücreden geçen akımın sıfır olması durumunda hücre uçlarından ölçülen gerilimdir. Hücrenin kısa devre akımı ise, sıfır besleme geriliminde ve aydınlanma altında hücreden geçen akımdır ve seri direnç etkilerinin ihmal edildiği ideal durumda ışıkla oluşan akıma eşit olup ışık şiddetine bağlıdır.

I-V eğrisi üzerindeki değişik noktalarda IV çarpımlarının hesaplanması ve bu çarpımın maksimum olduğu noktanın belirlenmesiyle, maksimum güç noktası (P_m) bulunmuş olur. Bu noktanın, akım-gerilim eksenleri üzerindeki izdüşüm değerleri ise sırasıyla hücrenin maksimum akım (I_m) ve maksimum gerilim (V_m) değerleri olarak bilinir. Şek.5.2 de bir hücrenin I-V eğrisi ile bu eğriden elde edilebilecek parametreler görülmektedir.



Şekil 5.2 Bir güneş pilinin karakteristik I-V eğrisi.



Bu durumda hücreden elde edilebilecek maksimum güç $P_m = V_m I_m$ bağıntısından bulunabilir. Açık devre gerilimi ile kısa devre akımı, deneysel olarak ölçülebilen nicelikler olduğundan maksimum gücü bu niceliklere bağlı olarak ifade etmek yararlı olabilir. Bu amaçla, "Dolum Faktörü-FF" adı verilen bir nicelik ortaya atılmıştır:

$$FF = \frac{V_m I_m}{V_{oc} I_{sc}} \quad (1)$$

Hücresinin I-V eğrisinin kareliliğinin bir ölçüsü olan dolum faktörü, hücrenin temel parametrelerinden olup idealde sadece açık devre geriliminin fonksiyonudur ve aşağıdaki ampirik bağıntı ile tanımlanabilir:

$$FF = \frac{V_{oc}' - \ln(V_{oc}' + 0.72)}{V_{oc}' + 1} \quad (2)$$

Buradaki $V_{oc}' = V_{oc}/(kT/q)$ dur. kT/q ise termal gerilim olarak bilinir ve 0.0259 V değerindedir.

Dolum faktörü, açık devre gerilimi, kısa devre akımı ve hücre üzerine gelen ışınma bilindiğinde, hücrenin, üzerine düşen ışığı elektrik enerjisine dönüştürme verimi bulunabilir.

$$\text{Dönüştürme Verimi } (\eta) = \frac{\text{Hücreden Sağlanan Maksimum Güç}}{\text{Hücreye gelen Maksimum Güç}}$$

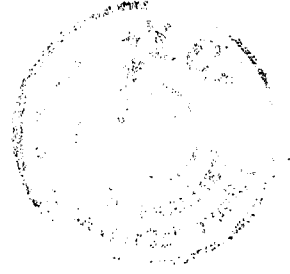
şeklinde tanımlanan verim, bilinen parametrelere bağlı olarak:

$$\eta = P_m / P_{in} = V_m I_m / P_{in}$$

veya ölçülebilen niceliklere bağlı olarak:

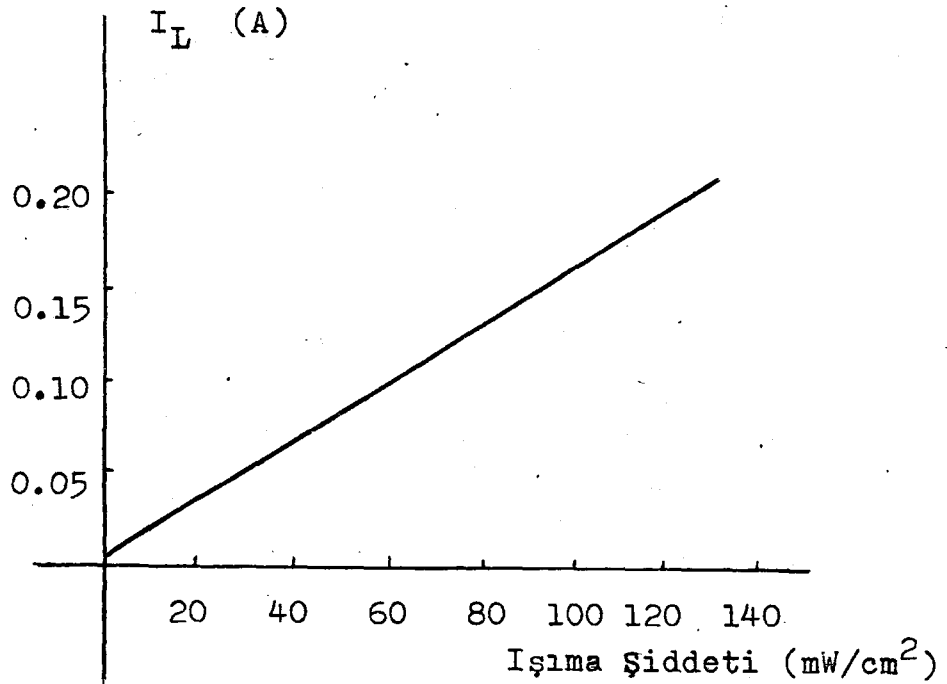
$$\eta = \frac{(V_{oc} I_{sc}) FF}{P_{in}} \times 100 (\%) \quad (3)$$

Burada P_{in} , hücre üzerine gelen ışınma şiddetidir.

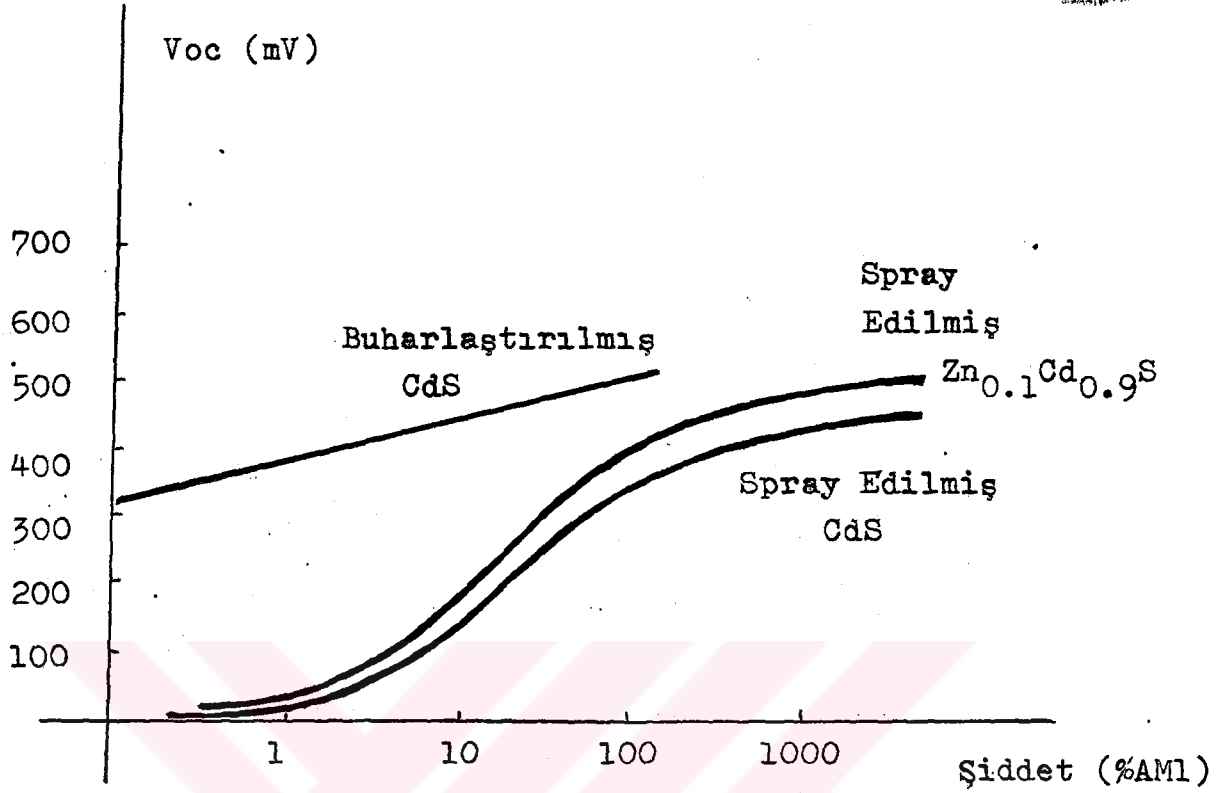


5.3. Cu_xS/CdS HÜCRENİN VERİMİNİN HESAPLANMASI

Bilindiği gibi bir güneş pilinin verimi, hücrenin açık devre gerilimine, kısa devre akımına ve hücre üzerine gelen ışınım şiddetine bağlıdır. Herhangi bir hücre için gelen ışınım şiddeti değiştikçe hücrenin çıkış parametrelerinde de değişimler gözlenmektedir. Bir başka deyişle, açık devre gerilimi ve kısa devre akımı, hücre üzerine gelen ışınım şiddetine bağımlılık gösterir. Genel olarak, bir Cu_xS/CdS hücresinde, ışıkla oluşan akım (seri direnç etkileri ihmal edildiğinde bu, kısa devre akımına eşittir) ışınım şiddetine doğrusal bağımlı iken, hücrenin açık devre gerilimi için logaritmik bir bağımlılık söz konusudur. Şek.5.3 te, bir Cu_xS/CdS hücresinde ışıkla oluşan akımın ışınım şiddetine bağımlılığı görülmektedir. Şek.5.4 te ise, farklı yöntemlerle hazırlanan hücreler için açık devre geriliminin ışınım şiddetine bağımlılığı verilmektedir.



Şekil 5.3 Bir Cu_xS/CdS yapıda, ışıkla oluşan akımın ışınım şiddetine bağımlılığı.



Şekil 5.4 Değişik yöntemlerle hazırlanan CdS yapılar için açık devre geriliminin ışığa şiddetine bağlılığı.

Bir güneş pilinin veriminin bulunmasında, o yapıdaki çeşitli etkilerden kaynaklanan kayıp mekanizmalarının göz önünde bulundurulması gerekir. Bir hücrenin temel kayıp mekanizmaları: (a) Foton kayıpları, (b) Taşıyıcı kayıpları, (c) Gerilim kayıpları ve (d) Güç kayıpları olarak sınıflandırılabilir. Bu kayıp mekanizmalarından her birisi, çıkış parametrelerini (özellikle kısa devre akımını) etkilemekte, dolayısıyla yapının dönüştürme verimini önemli ölçüde düşürmektedir. Cu_xS/CdS hücrelerde etkin kayıp mekanizmaları ve bunların kısa devre akımına bağlı katkıları, Rothwarf tarafından geliştirilen modele dayalı olarak şu şekilde belirlenmiştir: Soğurma/yansıma kayıpları (%5-8), Grid gölgelemesinden oluşan kayıplar (%5-10), Yüzey yenidenbirleşme kayıpları (%1-2), Yapı içerisinde yenidenbirleşme kayıpları (%10-15), Arayüzey yenidenbirleşme kayıpları (%5), Tanecik sınırında yenidenbirleşme kayıpları (%1) ve CdS içerisinde ışık kayıpları (%2).



Bu bağıl kayıp oranlarına göre, kısa devre akımında toplam olarak %25-40 arasında bir kayıp söz konusudur. Ayrıca, Cu_xS/CdS yapılarda, seri direnç etkilerinden dolayı hem kısa devre akımında hem de dolun faktöründe bir azalma oluşmaktadır.

5.3.1. AMAÇ

Çalışmada, kaydedilen en yüksek verime sahip olan ince film güneş pili yapılarından, kimyasal kaplanmış Cu_2S /buharlaştırılmış $Zn_xCd_{1-x}S$, AR (Anti-Reflecting Yansımayı önleyici şekilde) kaplanmış hücreler için çıkış parametrelerinin ışımaya şiddetine bağlı olarak değişimi incelenmekte, ayrıca bu yapılar için verim hesabı yapılmaktadır. Bu amaçla, Konya Meteoroloji Bölge Müdürlüğünden aylık ortalama güneş ışımaya şiddet değerleri alınmış olup EK A da tablo halinde verilmiştir. Çalışma teorik nitelikte olup ışımaya şiddetleri dışında tüm değerler, grafiksel hesaplamalar veya ampirik bağıntılar sonucu elde edilmiştir.

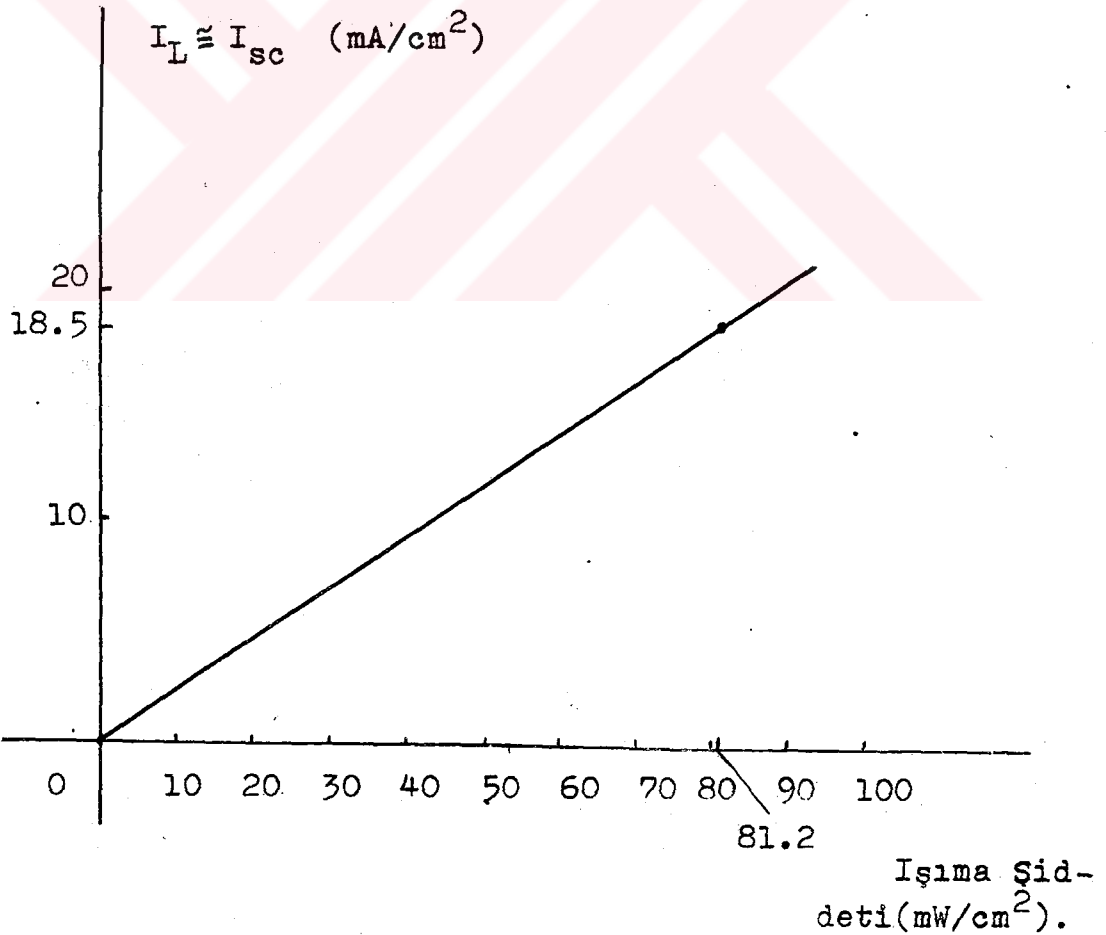
5.3.2. YÖNTEM

İnce film Cu_xS/CdS yapılarda, gelen ışımaya şiddetine bağlı olarak çıkış parametrelerinin nasıl değiştiğinden Kesim 5.3 te söz edilmişti. Bu yapılara Zn eklenmesinin verimi önemli ölçüde arttırdığı ise deneysel sonuçlarla kanıtlanmıştır. İncelenen $Cu_2S/Zn_xCd_{1-x}S$ ($x=0.16$) yapıların I-V karakteristik eğrisi, Şek. 4.12 de verilmiştir. Bu eğri, 0.98 cm^2 alanlı hücrelerden elde edilmiş olup, hücre üzerine gelen ışımaya şiddeti 81.2 mW/cm^2 ve sağlanan verim %10.2 dir.

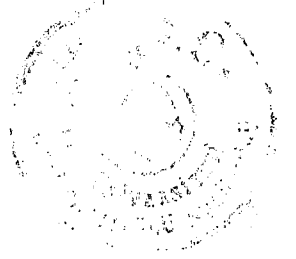
Bu tip (Cu_2S/CdS) yapılarda, ışıkla oluşan akımın gelen ışımaya şiddetine bağımlılığının doğrusal olduğu bilinmektedir (Şek.5.3). Yani, gelen ışımaya şiddetinde belirli miktardaki her artmaya, I_L de aynı oranda bir artma karşılık gelmektedir. Bu konudaki ilk çalışma,



Shirland a ait olup, 25-200 mW/cm² ışık bölgesinde incelenen ince film yapılar için kısa devre akımının ışık şiddeti ile doğrusal değiştiği bulunmuştur. Bu sonuç genelde, tüm Cu₂S/CdS yapılar için geçerlidir (K.L.Chopra ve S.R. Das, 1983). Bu durumda, incelenen Cu₂S/Zn_xCd_{1-x}S yapılar için, ışık şiddeti ile I_L (ışıkla oluşan akım) arasında doğrusal bir ilişkinin varlığı kabul edilebilir ve her farklı şiddet için yapıda oluşabilecek I_L akımı tahmin edilebilir. Kolaylık olması açısından direnç etkileri ihmal edilmiş ve bulunan I_L akımı kısa devre akımına eşit alınmıştır. Sıfır ışık şiddeti durumunda hücreden akım geçmeyeceği gerçeği de göz önünde bulundurularak aşağıdaki grafiksel ilişki kurulmuştur.



Şekil 5.5 Cu_xS/Zn_xCd_{1-x}S hücresi için kısa devre akımının ışık şiddetine bağımlılığı.



Bu grafiksel ilişkidenden yararlanarak, aylık ortalama şiddetleri gösteren her ışığa değeri için yapıda oluşacak I_L ($\approx I_{sc}$) akımı belirlenmiştir.

Güneş pili yapılarında açık devre gerilimi, yapıda ışıkla oluşan akıma logaritmik olarak bağlıdır. Bu bağımlılık genelde,

$$V_{oc} = (kT/q) \ln((I_L/I_0)+1)$$

şeklinde. Burada, I_0 , bir diyod parametresi olup, ince film Cu_2S/CdS yapılar için 8×10^{-8} mA/cm² değerini almaktadır. kT/q ise ısısal gerilimdir ve 0.0259 V değerindedir. Bu ampirik bağıntı yardımı ile, her I_L akım değeri için açık devre gerilimi hesaplanmıştır.

Güneş pillerinde bir diğer önemli parametre ise doluluk faktörüdür. Bu faktör idealde sadece V_{oc} gerilimine bağımlıdır:

$$ff = \frac{V_{oc}' - \ln(V_{oc}' + 0.72)}{V_{oc}' + 1}$$

Bu bağıntı kullanılarak, her I_L (dolayısıyla V_{oc}) değeri için ff faktörü hesaplanmıştır. Burada, $V_{oc}' = V_{oc}/(kT/q)$.

Verim, hücreden sağlanan maksimum gücün hücre üzerine gelen güce (yani ışığa şiddetine) oranı olarak tanımlandığından, P_{in} hücreye gelen ışığa şiddeti olmak üzere:

$$\text{Verim} = \frac{V_{oc} I_{sc} ff}{P_{in}} \times 100 (\%)$$

yazılabilir. Böylece, her ışığa şiddeti için bulunan V_{oc} , I_{sc} ve ff parametreleri yukarıdaki bağıntıda kullanılarak dönüştürme verimleri hesaplanmıştır.



5.3.3. SONUÇLAR

Kesim 5.3.2 de anlatılan teorik hesaplama yöntemi kullanıldığında bulunan çıkış parametre ve verim değerleri Çizelge 5.1 de listelenmiştir. Çizelgeden, çıkış parametrelerinin ışıma şiddetine bağlı olarak değişimleri görülebilir. Kısa devre akımı ışıma şiddeti ile orantılı şekilde değişmektedir, kısa devre akımının fonksiyonu olarak alınan açık devre gerilimi ve açık devre gerilimine bağlı olarak ifade edilen dolum faktöründe de ışıma şiddeti ile değişim görülmektedir. Verim, tüm ışıma şiddet değerleri için yaklaşık sabit (% 8 civarında) kalmıştır. Bu sonuç ise, incelenen ışıma bölgesinde, güneş pilinin üzerine düşen ışımayı elektrik enerjisine dönüştürme veriminin fazlaca değişmediğini göstermektedir. Hesaplamalarda, hücre içerisindeki direnç etkilerinin dolum faktörü ve kısa devre akımında oluşturduğu azalma göz önüne alınmamıştır. Tüm ışıma değerleri için sabit bir verim değerinin bulunması beklenen bir durumdur. Hesaplanan bu verim değeri ise, kaydedilen sonuçlar ile uyumludur. Görülebilecek farklılıklar, büyük olasılıkla, hesaplamalarda direnç etkilerinin ihmal edilmesinden kaynaklanabilir. Bununla birlikte sonuç, yerel (bölgesel) amaçlı kullanım durumunda, bu yapılardan elde edilebilecek verim için bir fikir sağlayabilir.



ÇİZELGE 5.1

Bölgesel ışık şiddetlerine bağlı olarak bir ince film $Cu_2S/Zn_xCd_{1-x}S$ yapının çıkış parametreleri ve verim değerleri.

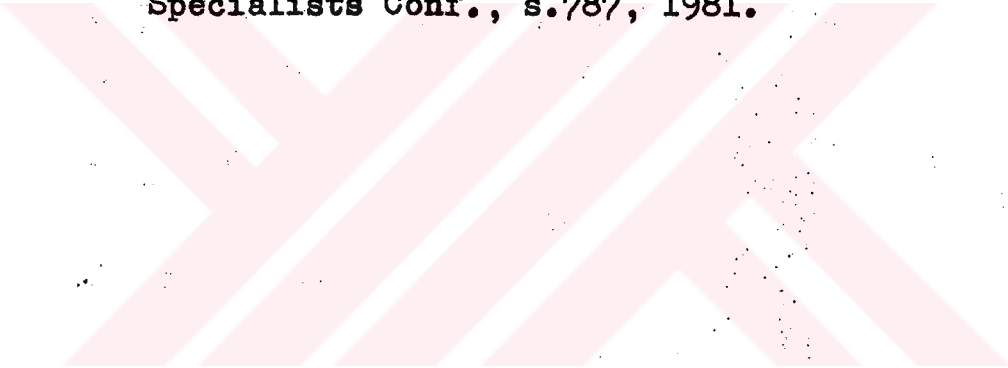
AYLAR	İŞİMA ŞİDDETI (mW/cm ²)	$I_L \cong I_{sc}$ (mA/cm ²)	V_{oc} (Volt)	FF	Verim (%)
OCAK	18.79	4.28	0.460	0.791	8.29
ŞUBAT	23.66	5.39	0.466	0.793	8.42
MART	29.92	6.82	0.472	0.794	8.54
NİSAN	36.19	8.24	0.477	0.796	8.65
MAYIS	38.28	8.72	0.479	0.797	8.70
HAZİRAN	38.97	8.88	0.479	0.797	8.70
TEMMUZ	40.36	9.20	0.480	0.797	8.72
AĞUSTOS	41.06	9.35	0.481	0.797	8.74
EYLÜL	34.80	7.92	0.476	0.796	8.63
EKİM	27.14	6.18	0.470	0.794	8.50
KASIM	20.18	4.59	0.462	0.791	8.33
ARALIK	15.31	3.49	0.455	0.789	8.18
YILLIK	30.70	7.00	0.473	0.795	8.57

KAYNAKLAR

1. Baron, B., Catalano, A.W. ve Fagen, E.A., Proc. 13th IEEE Photovoltaic Specialists Conf., s.406, 1978.
2. Bogus, K. ve Mattes, S., Proc. 9th IEEE Photovoltaic Specialists Conf., s.106, 1972.
3. Bragagnolo, J.A., Barnett, A.M., Philips, J.E., Hall, R.B., Rothwarf, A. ve Meakin, J., IEEE Trans. Electron Devices ED-27, 645, 1980.
4. Burton, L.C., Uppal, P.N. ve Dwight, D.W., Proc. 15th IEEE Photovoltaic Specialists Conf., s.780, 1981.
5. Chopra, K.L. ve Das, S.R., "Thin Film Solar Cells", Plenum Press, New York, 1983.
6. Cusano, D.A., Solid-State Electron 6,217, 1963.
7. Donaghey, L.F., Duisman, J.A., Peterson, T.M. ve Ryason, P.R., Proc. 14th IEEE Photovoltaic Specialists Conf., s.728, 1980.
8. Duc Coung, N. ve Blair, J., J. Appl. Phys. 37,1660, 1966.
9. Egorova, I.V., Sov. Phys.-Semicond. 2,266, 1968.
10. Eser, E. ve Cambridge, J.A., "Cu₂S/CdS Heterojunction Cell Research", Seri Final Report No. XS-9-8310-1-06, Univ. of Delaware, Newark, 1981.
11. Fabricius, E.D., J. Appl. Phys. 33,1597, 1962.
12. Fahrenbruch, A.L. ve Bube, R.H., "Fundamentals of Solar Cells", Academic Press, New York, 1983.
13. Florio, J.V., Matysik, K.J. ve Ramos, F.G., Proc. 15th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.,s.793,1981.
14. Fonash, S.J., "Solar Cell Device Physics", Academic Press, New York, 1981.
15. Green, M.A., "Solar Cells", Prentice-Hall Inc., Eaglewood Cliffs, N.J., 1982.

16. Grimmeis, H.G. ve Memming, R., J. Appl. Phys.33, 2217,3596, 1962.
17. Hill, E.R. ve Kermidas, B.G., IEEE Trans.Electron Devices ED-14,22, 1967.
18. Keating, P.N., J. Phys. Chem. Solids 24,1101, 1963.
19. Kılıç, A. ve Öztürk, A., "Güneş Enerjisi", Kipaş Dağıtımçılık, İst., 1983.
20. Lindmayer, J., CEC Photovoltaic Solar Energy Conf., Luxembourg, s.825, 1977.
21. Mallison, J.R. ve Landsberg, P.T., Proc. R. Soc., Ser. A 355,115, Londra, 1977.
22. Martinuzzi, S., Cabane-Brouty, F. ve Bretzner, J.F., Proc. 9th IEEE Photovoltaic Specialists Conf., s. 111, 1972.
23. Mathieu, H.J., Reinhartz, K.K. ve Rickert, H., Proc. 10th IEEE Photovoltaic Specialists Conf., s.93, 1973.
24. Mukherjee, M.K., Pfisterer, F., Hewig, G.H., Schock, H.W. ve Bloss, W.H., J. Appl. Phys. 48, 1538, 1977.
25. Mukherjee, M.K., Saha, A.R. ve Das, S.N., IEEE Trans. Electron Devices ED-25, 285, 1978.
26. Mytton, R.J., Br. J. Appl. Phys. 1,721, 1968.
27. Nadjakov, G., Izv.Bulg.Akad.Nauk 4,10, 1954.
28. Nakayama, N., Jpn. J. Appl. Phys. 10,1415, 1971.
29. Norian, K.H. ve Edington, J.W., Proc. 14th IEEE Photovoltaic Specialists Conf., s.700, 1980.
30. Oktik, Ş., "Preparation Techniques for Low Cost Thin and Thick Film Solar Cells", University of Durham, Durham, 1986.
31. Partain, L.D. ve Birchenall, C.E., Int. NSF Workshop CdS Solar Cells other Abrupt Heterojunctions, Univ. of Delaware, Newark, s.355, 1975.
32. Palz, W., Besson, J., Nguyen Duy, T. ve Vedel, J., Proc. 9th IEEE Photovoltaic Specialists Conf., s.91, 1972.

33. Pfisterer, F., Hewig, G.H. ve Bloss, W.H., Proc. 11th IEEE Photovoltaic Specialists Conf., s.460, 1975.
34. Pfisterer, F., Schock, H.W. ve Bloss, W.H., Proc. 12th IEEE Photovoltaic Specialists Conf., s.502, 1976.
35. Pfisterer, F., Schock, H.W. ve Hewig, G.H., Proc. 2nd EC Photovoltaic Solar Energy Conf., Berlin, D. Reidel Publ., Dordrecht, Holland, 1979.
36. Pfisterer, F., Schock, H.W. ve Wörner, J., Proc. 3rd EC Photovoltaic Solar Energy Conf., Cannes, s.762, D.Reidel Publ., Dordrecht, Holland, 1980.
37. Potter, A.E. ve Schalla, R.L., " Mechanism of CdS Film Cell", NASA Tech. Note, NASA TN D-3849, Washington, D.C., 1967.
38. Reynolds, D.C. ve Czyzak, S.J., Phys. Rev. 96,1705, 1954.
39. Rothwarf, A., Proc. 2nd EC Photovoltaic Solar Energy Conf., Berlin, s.370, D. Reidel Publ., Dordrecht, Holland, 1979.
40. Rothwarf, A. ve Windawi, H., Proc. 14th IEEE Photovoltaic Specialists Conf., s.722, 1980.
41. Savelli, M. ve Bougnot, J., "Problems of the CdS/ Cu₂S Cells", In "Solar Energy Conversion-Solid State Physics Aspects", Topics in Applied Physics, Vol. 31, s.213, Sprenger-Verlag, Berlin ve New York, 1979.
42. Selle, B. , Ludwig, W. ve Mach, R., Phys. Status Solidi 24, K145, 1967.
43. Seraphin, B.O., "Solar Energy Conversion", Springer Verlag, New York, 1979.
44. Shiozawa, L.R., Sullivan, G.A. ve Augustine, F., Proc. 7th IEEE Photovoltaic Specialists Conf., s.39, 1968.
45. Shirland, F.A. ve Hietanen, J.R., Proc. 19th Annu. Power Sources Conf., s.177, 1965.

46. Stanley, A.G., Cadmium Sulfide Solar Cells, Appl. Solid State Sci. 5, 251, 1975.
 47. Sze, S.M., "Physics of Semiconductor Devices", Wiley-Interscience, New York, 1969.
 48. TeVelde, T.S. ve Dieleman, J., Philips Res. Rep., 28,573, 1973.
 49. Williams, R. ve Bube, R.H., J. Appl. Phys. 31,968, 1960.
 50. Wolf, M., Historical Development of Solar Cells, Proc. 25th Annu. Power Sources Symp., Atlantic City, N.J., PSC Public Com., Red Bank, New Jersey, 1972.
 51. Zwicker, H.R., Brickman, L.A., Hadley, H.C. ve Matysik, K.J., Proc. 15th IEEE Photovoltaic Specialists Conf., s.787, 1981.
- 



ÖZGEÇMİŞ

26 Aralık 1963 yılında Konya ilinde doğdum. İlk öğrenimime 'Malatya Fatih İlkokul'unda başlayıp, İzmir 'Ertuğrul Gazi İlkokulu'unda tamamladım. Orta ve Lise eğitimimi ise İzmir Balçova Orta Okulu ve Lisesinde bitirdim. 1981 yılında, Selçuk Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Fizik Mühendisliği Bölümünü kazanarak aynı bölümden 1985 yılında mezun oldum. 1986 yılında, Selçuk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde açılan Araştırma Görevliliği sınavını kazanarak bu göreve atandım. 1986-87 öğretim yılında, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünün açtığı Yüksek Lisans Sınavını kazandım. Halen aynı Enstitüde Yüksek Lisans Öğrencisiyim.

Haluk ŞAFAK

EK A

KONYA BÖLGESİ İÇİN GÜNEŞ IŞIMA ŞİDDETLERİ

Aşağıdaki çizelgede, 3 yıllık rasat süresinde ölçülen güneş ışıma şiddetlerinin aylık ortalama değerleri görülmektedir. Ölçülen değerler $\text{cal/cm}^2\text{dk.}$ biriminde olup, verim hesaplamalarında kolaylık olması açısından mW/cm^2 birimine dönüştürülmüştür. Çizelgede ayrıca, aylık en yüksek ışıma şiddeti değeri ile yıllık ortalama ışıma şiddeti de belirtilmiştir.

- I. Güneş ışıma şiddetlerinin aylık ort. ($\text{cal/cm}^2\text{dk.}$)
II. Günlük kalori toplamının aylık ort. ($\text{cal/cm}^2\text{dk.}$)
III. Güneş ışıma şiddetlerinin aylık ort. (mW/cm^2)
IV. Güneş ışıma şiddetinin aylık en yüksek değeri ($\text{cal/cm}^2\text{dk.}$)

AYLAR	I	II	III	IV
OCAK	0.27	161.83	18.79	1.26
ŞUBAT	0.34	222.81	23.66	1.24
MART	0.43	307.44	29.92	1.44
NİSAN	0.52	407.53	36.19	1.54
MAYIS	0.55	466.34	38.28	1.50
HAZİRAN	0.56	498.54	38.97	1.49
TEMMUZ	0.58	505.83	40.36	1.50
AĞUSTOS	0.59	490.83	41.06	1.48
EYLÜL	0.50	375.04	34.80	1.36
EKİM	0.39	249.60	27.14	1.24
KASIM	0.29	182.20	20.18	1.04
ARALIK	0.22	127.71	15.31	0.94
YILLIK	0.44	334.22	30.70	1.54