TÜBİTAK

Güneş Pillerinde, Kontak Metallerinin Absorplayıcı Cdte'nin Yapısal Ve Elektro-Optik Aktivitelerine Etkisi Üzerine: Yoğunluk Fonksiyonel Teori Çalışması

Program Kodu: 3001
Proje No: 114F247

Proje Yürütücüsü:
Doç. Dr. Murat ÇALIŞKAN

Araştırmacı(lar):
Prof. Dr. Çetin TAŞSEVEN
Dr. Seçkin Dündar Günay

Kasım 2017
ISTANBUL

TÜBİTAK

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ……2

KISALTMA LİSTESİ……3

ŞEKİL LİSTESİ……..4

TABLO LİSTESİ……6

ÖNSÖZ……7

ÖZET……..8

ABSTRACT……9

1. GİRİŞ……..10

1.1 Literatür Özeti.....10

2. Yöntem……15

2.1 TS Oluşturma Yöntemi……...17

2.2 Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi……18

2.3 Pseudo Potansiyel Yaklaşımı……..20

3. Hesaplamalar……..23

4. Bulgular ve Tartışma……49

5. Sonuç ……50

6. REFERANSLAR……...51

SİMGE LİSTESİ

A	Akseptör temel durum seviyesi
A^*	Akseptör uyarılmış durum seviyesi
D	Donör temel durum seviyesi

KISALTMA LİSTESİ

TS	Tanecik sınırları
DFT	Density Functional Theory
CSL	Coincide Site Lattice
LDA	Local Density Approximation
GGA	Generalized Gradient Approximation
EBIC	Electron Beam Induced
TCO	Transparent Conductive Oxide
PV	Photo-Voltaic
ÇK	Çift Kristal
PL	Photo Luminescence
SEM	Scanning Electron Microscope
TEM	Transmission Electron Microscope
DOS	Density of States
PAW	Projector Augmented Wave
HSE	Heyd, G. E. Scuseria, and M. Ernzerhof

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1. Geleneksel a) superstrat ve b) substrat konfigürasyonlu CdTe güneş pilinin, kesit ve SEM görüntüsü. Sarı ok ışığın giriş yönunu göstermektedir c) Esnek metal folyo üzerindeki CdTe güneş pili fotoğrafı 11

Şekil 2. Metal atomlarının Tanecik Sınırlarından Bu nedenle, PV malzemelerin mikro yapılarının makroskobik hızlı difüzyonunun mekanizması [38]……12

Şekil 3. ∑ 5(100) 36.87º eğilme (tilt) tanecik sınırlı bir geometrik model……..14

Şekil 4: (a) Zincblende (ZnS) birim hücresi, (b) Tanecik/tekil Kristal (c) Polikristal (d) Tanecik sınırı (grain boundary) ve çakışan-nokta örgü (coincidence-site lattice)……...15

Şekil 5. Her iki taraftaki atomların yönelimlerindeki değişim sonucu oluşan tanecik sınırı……15

Şekil 6. İki tanecik arasındaki yönelim kaybı (disorientation) çakışan-nokta örgü modeli (Coincidence-Site Lattice CSL) ile veya çakışma ideksi ile belirlenir….16

Şekil 7. ∑ 5(310) ve ∑ 5(210) olan bir CSI modeli……17

Şekil 8. FCC yapının primitif örgü vektörleri……17

Şekil 9. Pseudo ve Tüm elektron dalga fonksiyonu.....20

Şekil 10. İki atomlu primitif yapının band yapisi ve DOS grafiği ve FCC yapının Brilloin bölgesi. ……23

Şekil 11. 8 atomlu kübik CdTe yapi ve HSE06 ile hesaplanmış Band-DOS grafiği. ……23

Şekil 12. Katkısız Σ3(111) yapı ……25

Şekil 13. 2-atom katkılı Σ3(111) yapı……..…25

Şekil 14. 4-atom katkılı Σ3(111) yapı ……..26

Şekil 15. Ortorombik yapı K-yolu ……..26

Şekil 16. Katkisiz Σ3(111) yapinin GGA ile elde edilen DOS ve Band yapisi…27

Şekil 17. Ag, Au, Cu ve Mo atomu katkili Σ3(111) yapinin DOS ve Band Yapı eğrileri……..28

Şekil 18. Katkisiz Σ3(111) yapinin DOS ve Band yapisi……..29

Şekil 19. Katkısız Σ3(111) yapinin fermi enerjisi civarı detaylı toplam DOS ve Yerel DOS grafiği ……29

Şekil 20. . Katkısız (a), 2-Ag (b) ve 4-Ag (c) atomu katkili Σ3(111) yapinin toplam DOS grafikleri. (HSE06.)……30

Şekil 21. . 2 ve 4 Au atomu katkili Σ3(111) yapinin toplam DOS grafikleri. (HSE06.)……31

Şekil 22. 2 ve 4 Cu atomu katkili Σ3(111) yapinin toplam DOS grafikleri. (HSE06.)……32

Şekil 23. 2 ve 4 Mo atomu katkili Σ3(111) yapinin toplam DOS grafikleri (HSE06.) ……33

Şekil 24. Sırası ile Ag, Au ve Mo Katkı atomlu Σ3(111) yapinin yük yoğunluk dağılımı grafiği.……35

Şekil 25. Katkısız Σ5(210) yapı ……36

Şekil 26. 4 atom katkılı Σ5(210) yapı. ……36

Şekil 27. Katkisiz Σ5(210) yapinin DOS band yapı grafiği ……37

Şekil 28. a) 2-Ag, b) 4-Ag, c) 2-Au, d) 4-Au, e) 2-Cu, f) 4-Cu, g) 2-Mo, h) 4-Mo atomu katkili Σ5(210) yapinin DOS bandyapı grafiği.……..37-38

Şekil 29. Katkısız Σ5(210) yapinin toplam DOS ve atomların yerel dos eğrileri.……39

Şekil 30. Katkısız Σ5(210) yapinin DOS grafiği.……..40

Şekil 31. 4 atom Ag katkili Σ5(210) yapinin DOS grafiği.……..40

Şekil 32. 4 atom Au katkili Σ5(210) yapinin DOS grafiği.……..41

Şekil 33. 4 atom Cu katkili Σ5(210) yapinin DOS grafiği……41

Şekil 34. 4 atom Mo katkili Σ5(210) yapinin DOS grafiği ……42

Şekil 35. 2 ve 4 Ag atomu katkili Σ5(210) yapinin Yerel Potansiyelin Z-ekseni boyunca değişimi grafiği.……..44

Şekil 36. 2 ve 4 Ag atomu katkili Σ5(210) yapinin Yerel Potansiyelin Z-ekseni boyunca değişimi grafiği……..44

Şekil 37. 2 ve 4 Ag atomu katkili Σ5(210) yapinin Yerel Potansiyelin Z-ekseni boyunca değişimi grafiği ……..45

Şekil 38. 2 ve 4 Au atomu katkili Σ5(210) yapının Yerel Potansiyelin Z-ekseni boyunca değişimi grafiği……..46

Şekil 39. 2 ve 4 Cu atomu katkili Σ5(210) yapinin Yerel Potansiyelin Z-ekseni boyunca değişimi grafiği……..46

Şekil 40. 2 ve 4 Mo atomu katkili Σ5(210) yapinin Yerel Potansiyelin Z-ekseni boyunca değişimi grafiği ……..47

Şekil 41. Karkisiz $\sum 5(210)$ yapının band diyagramı. Burada yasak enerji aralığı $E_g = E_C - E_V$ olup değeri tablo Egap de verilmiştir. ……..48

Şekil 42. 2Atom katkili $\sum 5(210)$ yapının band diyagramı. Burada yasak enerji aralığı $E_g = E_C - E_V$ olup değeri tablo Egap de verilmiştir……48

Şekil 43 4-Atom $\sum 5(210)$ yapının band diyagramı. Burada yasak enerji aralığı $E_g = E_C - E_V$ olup değeri tablo Egap verilmiştir ……48

TABLO LİSTESİ

Tablo-1 Gereçler……21

Tablo 2. CdTe Σ3(111) tanecik sınırlı çift-kristaline yapılan metal katkısı sonucu kristal hacmindeki değişim ve katkı oluşum (Dopant formation energy) enerjileri……24

Tablo 3. CdTe Σ2(210) tanecik sınırlı çift-kristaline yapılan metal katkısı sonucu kristal hacmindeki değişim ve katkı oluşum (Dopant formation energy) enerjileri……..25

Tablo 4. Σ3(111) yapıya 2 atom metal katkısı ile yasak band aralığı değişmi….34

Tablo 5. Σ3(111) yapıya 4 atom metal katkısı ile yasak band aralığı değişmi….34

Tablo 6. $\sum 5(210)$ yapının yasak enerji aralığının katkı ile değişimi……42

Tablo 7. Makroskobik ortalama potansiyelin katkı ile değişimi……...47

ÖNSÖZ

Bu proje, 1 Ekim 2014 tarihinde başlatılmış olup 1 Kasım 2017 tarihinde bitirilmiştir. Amacı, çeşitli metal atomları (Cu, Ag, Au ve Mo) ile katkılandırılmış CdTe çiftkristalinde düşük formasyon enerjili Tanecik Sınırı (TS) / GrainBoundary (GS) türlerini tespit ederek atomik ve elektronik yapı ile TS elektrik aktivitesi alasındaki ilişkiyi anlamak amaçlanmaktadır. Bunun sonucu olarak da CdTe güneş pillerindeki degredasyon ve verim problemi hakkında atomik ve elektronik düzeyde bilgi edinerek probleminin nasıl kontrol altına alınabileceği öngörüsünü oluşturup güneş pilleri, mikro ve opto-elektronik uygulama alanlarına katkı sağlaması hedeflenmektedir.

Bu proje, TÜBİTAK tarafından 114F247 proje numarası ile desteklenmiştir.

Bu projeyi yürütmede bize imkân sunan TÜBİTAK'a teşekkür ederiz. Küme ortamında hesaplarımızı gerçekleştirdiğimiz TRUBA'ya ayrıca teşekkürlerimizi sunarız.

Doç. Dr. Murat ÇALIŞKAN (Yürütücü)
Prof. Dr. Çetin Taşseven (Araştırmacı)
Dr. Seçkin Dündar Günay (Araştırmacı)

ÖZET

Güneş enerjisinden enerji elde etme yöntemleri içerisinde doğrudan elektrik enerjisine dönüştürme sistemi olan ince film pilleri teknolojik açıdan en ümit verici yöntemdir. CdTe ve diğer II-VI yarıiletkenleri ve alaşımlarından üretilen ince-filmlere dayalı fotovoltaik (PV) pillerin teknolojik uygulamalarının ortaya çıkması ile solar elektrik üretiminin maliyeti önemli ölçüde azalmıştır [1]. Düşük üretim maliyeti, PV enerji dönüşüm verimi için ideal bir band aralığı (1.48eV), yüksek kimyasal kararlılığı ve yüksek optik absorpsiyon katsayısı ile CdTe bazlı PV, diğer PV'ler içerisinde silikon teknolojisinden sonra ikinci en büyük pazara sahiptir ve hem bilimsel hem de teknolojik olarak oldukça çok ilgi görmüştür [1,2,3]. En son yapılan bir çalışmada [4] CdTe 'ün Cu ile kontrollü katkılandırılması sonucu substrate konfigürasyonlu güneş pilinin verimi şaşırtıcı bir şekilde %13.6' ya kadar çıkmıştır. Güneş pilleri üzerine yapılan araştırmalarda genellikle verimin arttırılması amaçlanmakla birlikte üretim maliyeti ve uzun ömürlülük de göz önüne alınmaktadır. Bir CdTe güneş pilinin verimini ve kararlılığını etkileyen en önemli faktörler [4,6] CdTe'ün göreli olarak düşük boşluk (hole) yoğunluğuna sahip olması ve Cu atomlarının tanecik sınırlarından (TS) (Grain Boundaries TS) hızlı difuzyonuyla p-n eklem civarında ve CdS pencere katmanında Cu atomlarının birikmesidir. TS'da ki difüzyonunun CdTe ve diğer II-IV yarıiletken ince film güneş pillerinin kararlılığı ve verimini etkileyen en önemli faktörlerden biri olduğu, atomik yapı ve elektronik yapı dağılım ve optik özellikleri üzerinde sonderece etkili olduğu bilinmekle birlikte TS'larındaki kusurların uzaysal çözümlenmesi, kimyasal tanımlanması ve difüzyon dinamiğinin ileri düzeyde anlaşılması henüz tam bilinmemektedir. Deneysel olarak saçılma ve spektroskopi metodlarının bütün kusurların sadece ortalama olarak birlikte etkilerini vermesi ve SPM'nin (Scanning Probe Microscopy) kusurların kimyasal kimliğini belirlemede sıklıkla yetersiz kalması güneş pillerinde TS difüzyonu etkisini çözülmesi gereken önemli bir problem yapmıştır. Gelişmiş TEM (Transmission Electron Microscopy) prensip olarak TS 'larındaki kusurların dağılımı hakkında atomik ölçekte bilgi verse de her kusurun tanımlanması, kusur dinamiği, TS 'larının üç-boyutlu atomik yapısı ve kusurların TS 'larının yapısına etkisi hala önemli problemlerdendir [7]. Yukarıda adres edilen problemlerin çözümünde atomik ve elektronik bilgisayar simulasyon teknikleri oldukça umut verici yöntemlerdir. CdTe/CdS ince film güneş pillerinde arka kontak (back contact), fabrikasyon ve çalışma süreçlerinde aygıtın performansını etkileyen önemli bileşenidir ve pillerin performansı düşük bariyerli arka kontak (back contact) oluşumuna bağlıdır. Yaygın bir şekilde arka kontak malzemesi olarak bakırın uygun miktarda uygulanması aygıtın arka kontak davranışını ve açık devre gerilimini iyi yönde geliştirmiş olsa bile Cu atomlarının TS'larında ve eklem bölgelerinde difüzyonu aygıtlarda performans düşmesine ve verimin azalmasına sebep olmaktadır [1-6]. Bu nedenle arka kontak malzemesi olarak kullanılan metal atomlarının gerek bir akseptör katkı (dopant) olarak tanecik (bulk) içerisinde gerekse TS'larında dopant olarak elektronik yoğunluk durumlarının ve bariyer yüksekliklerinin belirlenmesi, TS'larının elektrik aktivitesine arka kontak malzemesi olarak kullanılan metal katkı atomu türü ve konsantrasyonu etkisinin anlaşılması aygıt üretimi açısından sonderece önemlidir. Bu projenin de elektronik yapı ve nano-ölçekli malzeme modellemesi yapan ABINIT ve VASP kuantum mekanik temelli yazılımlar vasıtasıyla hesaplar yaparak Cu, Ag, Au ve Mo metal ile katkılandırılmış CdTe çift kristalinde enerji minimizasyon süreci sonunda en muhtemel TS türleri ($\sum 3(111)[011]$, $\sum 5(210)$) tespit edilip ve bu katkılı özel TS türleri için oluşan nokta kusurları ve türlerini (interstitial veya substitutional) analiz edilmiştir, elektron yoğunluklarını hesaplayarak hangi tür elektronik yoğunluk durumunun mevcut olduğu ve buna baglı olarak verime etkisi araştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Günes Pilleri, CdTe,Tanecik Sınırları, Elektrik Aktivasyon, Yoğunluk Fonksiyonel Teori

ABSTRACT

Amongst the methods of obtaining energy from solar energy, thin film solar cells technology which converts the solar energy directly to electrical energy are the most promising methods. Within the other solar cells, low-cost production, high optical absorption coefficient, high chemical stability of CdTe make the CdTe based solar cells having the second-largest market after the silicon technology and, therefore, it has drawn much attentionscientifically and technologically [1, 2, 3]. A recent study has shown that, the substrate configurated CdTe solar cell wirh controlled Cu dope have the efficiency upto 13.6% [4]. Having relatively low hole concentration of CdTe, and accumulation of Cu atoms on the CdS window layer and pn junction due to the fast diffusion of Cu atoms along the Grain Boundaries are the most important factors that affect the conversion efficiency and stability of CdTe based solar cells. Although, it is well known that the diffusion at the grain boundaries effects the efficiency, the stability as well as the atomic and electronic structure and the optical properties of CdTe and II-V group thin film solar cells, the chemical identification and spatial analysis of GB defects and also the dynamics of diffusion have not yet been fully understood at advanced level. Since the experimental methods such as scattering and spectroscopy give, only, effects of all the defects on average, and insufficient ability of SPM (Scanning Probe Microscopy) in order to determine chemical identification of defects make the GB diffusion process become an important problem to be solved in theory and application in Solar Cells area. Defects and impurities, which are formed during the growth process of CdTe, negatively affect the performance detectors made by CdTe semiconductors [19]. Although the CdTe based solar cells are the second most preferred materials after the silicon amongst the other PV cell technologies and it is, also, known that the fast diffusion of metal atoms along the grain boundaries cause the degradation of the conversion efficiency and the stability of CdTe based solar cells, there is no any computer simulation study on the characterization of the GB diffusion. The intensive increase of experimental interest on the GB problems has revealed a significant opportunity for the theory and modeling. In CdTe/CdSe thin film solar cells, the ohmic back contact is an important component which directly determines the device performance during the operation or fabrication processes of the device. The performance of solar cell device strictly depends on the low barrier potential built between the contact metal and semiconductor. Even though, widely use of appropriate amount of metal Cu as an ohmic back contact material in CdTe solar cell devices improve the ohmic back contact behavior and the open circuit voltage of the solar cells the diffusion of Cu atoms along the grain boundaries and the junction regions degrade the performance and conversion efficiency of the solar cells [1, 6]. Consideration of metal atoms, used as back contact materials, not only as a acceptor dopand in bulk but also as a dopand in GBs in determining the electronic density state and the height of barrier and in understanding the effects of the type of the back contact metal atom and dopand concentrations on electronic activity of the GBs are, therefore, have crucial importance in terms of fabrication of solar cells. In this project we identified the most probable Grain Boundary types (like ∑ 3(111)[011] ∑ 5(310)[001]) in Cu, Ag, Au an Mo doped bi-crystal CdTe semiconductor after the energy minimization process and analyzed the point defects and types (interstitial or substitutional) for these special grain boundaries, determined band (valance or conducting) the density of electronic state located and tinvetigated the parameters effects the electrical activity of GBs by the calculations using the ABINIT or VASP quantum mechanical based electronic structure and nano-scale modeling software.

Keywords: Solar Cells, CdTe, Grain Boundaries, Electrical Activation, Density Functional Theory

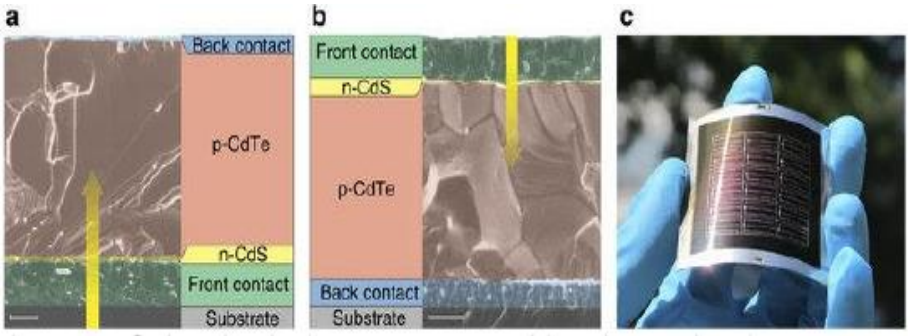
1.GİRİŞ

Teknolojik gelişmelere katkı sunan önemli bileşenlerden biri de, yeni malzemelerin geliştirilmesidir. Ekonomik ve teknolojik gereksinimlere yanıt ararken, sürekli olarak fiziksel ve kimyasal özellikleri iyi tanımlanmış yeni malzemeler araştırılmakta ve geliştirilmektedir.
Bu doğrultuda çalışmaları kapsayan ve disiplinler arası çalışmakta olan modern katıhal araştırmalarının amacı, bir yandan dikkate alınan malzemelerin kimyasal özellikleri ile yapıları arasındaki ilişkiyi araştırmak, diğer yandan tasarlanabilir malzeme özelliklerini açıklayabilmektir.
Malzemelerin temel taşı olan atomlardan makroskopik malzemeler elde edilirken atomların periyodik tablodaki sistematik dizilimlerine bağlı olarak; onların polarizeliği, elektronegatifliği, iyon yarıçapları, yapacakları bağların iyoniklik/kovalentlik derecesi gibi özellikleri de belirli bir düzenlilik göstermektedir. Bu özellikler malzeme yapısında belirli oranlarda kendini belli etmektedirler. Örneğin elektronegatiflik ve polarizelik, moleküler komplekslerin atomları arası bağlarının türlerinde doğrudan etkilidirler ki, bu da malzemenin karakteristiğine etki eder.
Öte yandan, katı malzemelerin fiziksel özellikleri ile bileşenleri ve yapısı arasındaki bağlılıkların oldukça karmaşık olmasından ötürü malzemenin yapısı ile özellikleri hakkında tahminlerde bulunmak –özellikle üç boyutlu yapılar için- büyük belirsizlikler içermektedir. Ancak, temel taşlar arasındaki etkileşimler iki veya tek boyuta indirgenebilir olursa yada diğer yandan küçük birim hücre ve yüksek simetriye sahip malzemeler söz konusu olurlarsa bazı yaklaşımlar yapılabilir. Bu tür yaklaşımların yapılabilmesi için perovskit yapıların incelenmesi uygundur.

1.1 Literatür Özeti:

Fosil yakıtların gelecekte elde edilebilirliği ve sebep olduğu çevre kirliliği günümüz dünyasında enerji üretiminin enerji üretiminin en önemli problemlerindendir. Bu nedenle uzun ömürlü, çevre dostu ve yenilenebilir enerji kaynaklarının temin edilmesi son derece önemlidir. Bu tür enerji kaynakları arasında, güneş enerjisi mevcut sorunlara çözüm olacak en ümit verici kaynak olarak görülmektedir. Güneş enerjisini kullanılabilir enerji haline dönüştürme süreçleri solar termal ve solar fotonik süreçler olmak üzere iki temel gruba ayrılabilir [4]. Solar termal süreçlerde, fototermal sistemler güneş enerjisini ilk önce ısıl enerjiye dönüştürür. Bu, ya doğrudan kullanılabilir veya bir termal ortamda depolanabilir veya uygun bir sistem ile mekanik veya elektrik enerjisine dönüştürülebilir [4,21]. Elektrik enerjisi üretim amaçlı olan fototermal güç santrallerinin temel sorunu bulutlu havalarda ve geceleri elektrik üretememesidir. Bu nedenle sürekli enerji üretimi için hibrit teknolojisine ihtiyaç vardır. Solar fotonik süreçlerde ise güneş ışını fotonlarının kullanımı fotokimyasal süreçler, fotobiyolojik süreçler ve yarıiletken sistemler olmak üzere üç farklı yolla gerçekleşir [4]. Hala araştırma geliştirme aşamasında olan fotokimyasal ve fotobiyolojik enerji dönüştürme sistemleri üzerine yapılan çalışmaların çoğu yakıt olarak kullanılabilecek hidrojen üretimine ve depolanmasına yöneliktir [4,22]. Yarıiletken sistemlerde, malzeme tarafından absorblanan fotonlar vasıtası ile valans bandındaki elektronlar uyarılarak iletkenlik bandına geçerler. Bu yarıiletkenler bir sıvı içerisinde askıda duran parçacıklar veya bir altlık üzerine kaplanmış film halinde bir elektrokimyasal pil veya fotovoltaik pil (PV) içinde kullanılırlar. Güneş enerjisinden enerji elde etme yöntemleri içerisinde doğrudan elektrik enerjisine dönüştürme sistemi olan ince film pilleri teknolojik açıdan en ümit yöntemdir. Etkin optik absorplama özellikleri ve pahalı olamayan fabrikasyon süreçlerinden dolayı Chalconide ve Chalcopyrite Foto-voltaik malzemeler ince film güneş pili üretimi için oldukça uygun seçeneklerdendir [23]. CdTe ve diğer II-VI

yarıiletkenleri ve alaşımlarından üretilen ince-filmlere dayalı fotovoltaik pillerin teknolojik uygulamalarının ortaya çıkması ile güneş enerjisinden elektrik üretiminin maliyeti önemli ölçüde azalmıştır [1]. Düşük üretim maliyeti, PV enerji dönüşüm verimi için ideal bir band aralığı (1.5eV), yüksek kimyasal kararlılığı ve yüksek optik absorpsiyon katsayısı ile CdTe bazlı PV, diğer PV'ler içerisinde silikon teknolojisinden sonra ikinci en büyük pazara sahiptir ve hem bilimsel hem de teknolojik olarak oldukça çok ilgi görmüştür [1,2,3]. Sıradan bir CdTe heteroeklem güneşpilinin yapısı beş bölümden oluşmaktadır (şekil 1a) [1,24] : Altlık (Substrate), Transparan iletken oksit (Transparent Conductive Oxides, TCO), n-tipi kadmiyum sülfür (n-CdS), p-CdTe ve metalik arka kontak. Alt tabaka olarak kullanılan cam (glass) mekanik destek sağlar, TCO katmanı ön kontaktır ve aygıtın ön kısmından



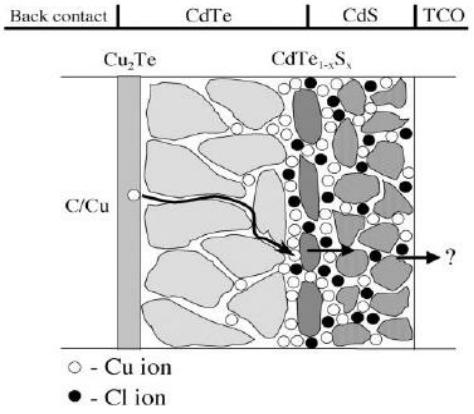
akım toplar. nCdS filmi pencere katmanı olarak

Şekil 1. Geleneksel a) superstrat ve b) substrat konfigürasyonlu CdTe güneş pilinin, kesit ve SEM görüntüsü. Sarı ok ışığın giriş yönunu göstermektedir c) Esnek metal folyo üzerindeki CdTe güneş pili fotoğrafı [4].

Şekil 1-a ve Şekil 1-b sırası ile superstrate ve substrate konfigürasyonuna sahip güneş pillerinin yapısını göstermektedir [4]. Superstrate konfigürasyon daha yüksek verim (%15 [5]) ve maliyete sahip iken, rulo halinde üretime imkan veren substrate konfigürasyon ise daha düşük verimli (%7) ve maliyetlidir. CdTe 'ün Cu ile kontrollü katkılama sonucu en son yapılan bir çalışmada [4] substrate konfigürasyonlu güneş pilinin verimi şaşırtıcı bir şekilde %13.6'ya kadar çıkmıştır. Güneş pilleri üzerine yapılan araştırmalarda genellikle verimin arttırılması amaçlanmakla birlikte üretim maliyeti ve uzun ömürlülük de göz önüne alınmaktadır. Uygulamadaki CdTe Güneş pilleri, piyasadaki en başarılı güneş enerjisi teknolojilerinden birini temsil etse bile yaklaşık %13'lük verimi (efficiency) maksimum teorik verimi olan %28'in oldukça altındadır [25]. Gerçekte elde edilen verim ile teorik verim arasındaki bu farkın altında yatan sebepler hala iyi bir şekilde anlaşılmış değildir. Örneğin, TS'lerdeki yüksek kusur (defect) konsantrasyonu ve kirlilik (impurity) yük taşıyıcı birleşimini (Recombination) arttırarak pilin performansına olumsuz etki yaptığı bilinmekle birlikte bunun tersi olarak (Tanecik Sınırları / Grain Boundaries) TS'larındaki bileşimsel düzensizliği (compositional non-uniformity) ve yüzey durumları (surface states) az miktarda taşıyıcı toplaması (carrier collection) için faydalı olduğu da söylenmektedir [26]. Ayrıca, açık-devre voltajının (Voc) uygulamadaki değeri de teorik maksimum değerinin oldukça altındadır ve TS'nın bunun üzerine etkisi de diğer önemli konulardan biridir [27]. Bir CdTe güneş pilinin verimini ve kararlılığını etkileyen diğer en önemli faktörler [4,6] CdTe'ün göreli olarak düşük miktarda boşluk (hole) yoğunluğuna sahip olması ve Cu atomlarının tanecik sınırlarından hızlı difüzyonuyla p-n eklem civarında ve CdS pencere katmanında Cu atomlarının birikmesidir (Şekil 2).

CdTe/CdS ince film güneş pillerinde, arka kontak, aygıt fabrikasyonunda ve çalışma sürecinde aygıtın performansını etkileyen çok önemli bir parçasıdır. CdTe güneş pillerinin performansı düşük bariyerli arka kontak oluşumuna da bağlıdır. Bakır (Cu) bu pillerde yaygın bir şekilde arka kontak malzemesi olarak

kullanılmıştır. Bakırın uygun miktarda uygulanması aygıtın arka kontak davranışını ve açık devre gerilimini iyi yönde geliştirmiş olsa bile bakır atomlarının eklem bölgelerine TS'ları boyunca ve eklemlerde karşıdan karşıya diffüzyonu sonucunda aygıtlarda performans azalması (degredasyonu) ve verim düşmesi meydana gelmektedir. Ayrıca bakır hacimsel (bulk) CdTe içine de diffüze olduğunda bir akseptör katkı (dopand) gibi davranmaktadır. Bu nedenle bakır gibi arka kontak malzemesi olarak kullanılan metal atomlarının bir katkı olarak gerek tanecik (bulk) içinde gerekse TS'larında elektronik yoğunluk durumlarının ve bariyer yüksekliklerinin belirlenmesi, TS'larının elektrik aktivitesine katkı atomu türü ve konsantrasyonun etkisinin anlaşılması aygıt üretimi açısından son derece önemlidir [28].



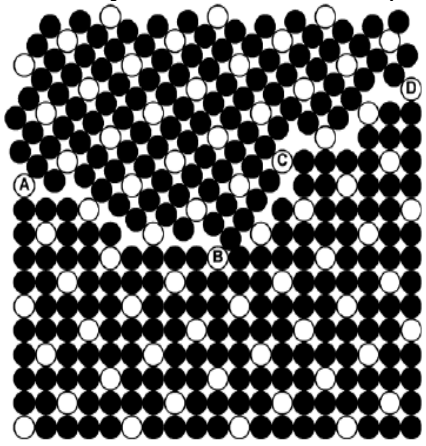
Şekil 2. Metal atomlarının Tanecik Sınırlarından Bu nedenle, PV malzemelerin mikro yapılarının makroskobik hızlı difüzyonunun mekanizması [38].

performans üzerine etkilerinin ayrıntılı olarak anlaşılması ve PV güneş pillerinin performanslarının optimize edilmesi gereklidir. Bu amaçla CdTe güneş pillerinin yerel (local) elektronik özellikleri EBIC (electron beam induced) ölçümleri ile araştırılmış, TS'ları civarında artan taşıyıcı toplanması ve p-n eklemlere yakın bölgelerde elektriksel homojensizliğinin olduğu gözlenmiştir [29]. EBIC ölçümleri akımı en iyi toplayan tanecik sınırı için, tanecik sınırına yakın yerde band bükülmesinin en az 0.2eV olup aşağı yönde olduğunu göstermiştir [29]. CdTe'de katkılandırma sınırları üzerine yapılan bir çalışmada, birincil-prensip (First-Principle) yöntemi ile özden (intrinsic) ve (extrinsic) kusurlu komplexlerinin formasyon enerjileri ve geçiş enerji seviyeleri hesaplanmıştır [17]. Bu çalışmaya göre n-tipi katkının özden katyon boşluk (vacancy) kusurunun $V\ Cd^{-2}$ anlık oluşumu ile sınırlandığı ve p-tipinin sınırlanmasının ise bir dopantın hem yüksek çözünürlüğe hem de yoğun sığ akseptör seviyesine sahip olamaması olduğu gözlenmiştir. Bir polikristal malzemede iki granülün veya kristalin arayüzü olan Tanecik sınırları / Grain Boundaries (TS) bir kristal yapı için kusurdur. TS'larının yüksek konsantrasyonunda örgü kusuru ve katkısına sahip olduğu ve ince film güneş pillerinde kullanılan yarıiletkenlerin elektrik ve optik özelliklerini büyük ölçüde etkiledikleri bilinmektedir. CdTe/CdS güneş pillerindeki TS'ları boyunca metal katkı difüzyonu bulk içindekine göre bir kaç mertebe kadar daha hızlıdır [17]. CdTe/CdS güneş pillerinde arka kontak olarak bakırın kullanılması, arka kontak arayüzeyinde ve civarında CdTe'deki p-katkısını arttırarak daha iyi bir omik kontak oluşumuna sebep olmasına karşın polikristal CdTe filminden eklem bölgesine (cell junction) kolaylıkla diffüze olması bu pillerdeki bozulmanın (degradation) temel sebebidir. Ancak Cu'ın bu süreç içersindeki doğal rölü tam olarak anlaşılmış değildir [30]. CdTe tek (single) kristalinde Cu difüzyonu üzerine yapılan çalışmalarda Cu iyonlarının sığ donör seviyesine sepep olan aradurumlar (insterstitals) (Cu^{+}) veya derin akseptör seviyesini oluşturacak şekilde Cd atomlarının yerine geçme (Cu_{Cd}) ve bunların yanısıra [($Cu_i^{+} - Cu_{Cd}$) ve ($Cu_i^{+} - V_{Cd}^{2-}$)^2] kompleks formlarını da oluşturduğu bildirilmiştir [31]. Oda sıcaklığında sadece Cu+ iyonlarının mobil olduğu düşünülmektedir. Daha yüksek sıcaklıklardaki deneyler Cu katkılanmış CdTe'de Cu iyonları difüyonunun çoğunlukla TS'larından olduğu gözlemlenmiştir [32]. Polikristal CdTe'de TS'larının uygun bir geçiş yolu oluşturması sonucu, Cu difüzyonunun tek kristale göre daha

hızlı olması beklenir. Ayrıca birçok durumda, TS boyunca difüzyon, TS yüzeylerine kıyasla daha kolaydır. CdS/CdTe pillerinde ise p-n eklemde oluşan elektrik alan Cu iyonu difüzyonunu arttıran etkenlerdendir [31]. Metal iyonlarının TS difüzyonunun CdTe/CdS güneş pillerinin elektro-optik özellikleri üzerine etkisi fotoluminesans (PL) ölçümleri ile deneysel olarak incelenmiştir [33]. Bu çalışmada, diğer metallere kıyasla Cu iyonunun CdTe içinde bulunmasının eklemin PL spektrumunda bir değişim oluşturmadığı şeklinde yorumlanmıştır. CdTe içindeki yüksek mobilitesinden dolayı, tanecikleri ve tanecik sınırlarını eşit miktarda Cu ile katkıladığı (doping) önerilmiştir. Bakır ile yüksek katkılanmış tanecik sınırları, her iki yüzeyi de aynı potansiyelde tutacak şekilde ön ve arka kontağı birbirine bağlayan yol olarak davranır. CdTe'deki yüksek ve homojen Cu-katkısı bu türden bir yüzey bant bükülmesini oluşturmayacağı ve bu yüzden de PL spektrumunu etkilemeyeceği önerilmişlerdir. Ancak, şu ana kadar bu modeli destekleyecek başka bir kanıt bulunmamakla birlikte bunu test edecek bir deney önermeninde şu aşamada mümkün olmadığı belirtilmektedir [30]. CdTe güneş pillerinde arka kontak malzemesi olarak Cu içerikli çok sayıda malzeme kullanılmış ancak Cu iyonunun TS'larından difüzyonu nedeni ile pilerde bozulma (degradation) ve kararlılık (stability) problemini ortaya çıkarmıştır. Bu nedenle, farkli metal içerikli arka kontaklar denenmiş, yakın zamanda arka kontak olarak Sb 2Te kullanılmıştır [34]. Bir CdTe güneş pilinde TS difüzyon mekanizmasının anlaşılmasının yanı sıra CdTe/Arka kontak elektronik yapısı hakkındaki ayrıntılı bilgi de CdTe güneş pilleri performansının iyileştirilmesi açısından oldukça önemlidir. Bu nedenle ince film polikristal yarıiletkenlerde optoelektrik özellikler açısından, yapısal ve elektronik kusurların yük taşıyıcı iletimine (taşınımına, transportuna) etkisinin anlaşılması gereklidir. Bunun ile ilgili ölçüm teknikleri henüz sadece dolaylı olarak bu gibi etkileri araştırabilmektedir [35]. En son uygulanan bir fotoluminesans görüntüleme tekniği ile CdTe incefilm polikristalinde TS boyunca ve TS'larında karşıdan karşıya (tanecikler arası) taşıyıcı difüzyonunun düşük sıcaklıkta doğrudan gözlemlenmesi mümkün olmuştur [35]. Bu çalışma sonucunda, düşük sıcaklıkta, lokalize olmuş kusur durumlarının (defect states) homojen olmayan dağılımının, foto-jenerasyon noktasından başlayarak 10mm'yi aşacak bir noktaya kadar çoklu TS'ları üzerinden uzun mesafe boşluk (hole) taşınımını yönlendirdiği gözlemlenmiştir. İnce film güneş pillerinin kararlılığı ve verimi açısından metal iyonlarının TS difüzyonunun, atomik yapı, elektronik yapı dağılım ve optik özellikleri üzerinde sonderece etkili olduğu bilinmekle birlikte TS'larındaki kusurların uzaysal çözümlenmesi, kimyasal tanımlanması ve difüzyon dinamiğinin anlaşılması ileri düzeyde henüz tam bilinmemektedir. Deneysel olarak saçılma ve spektroskopi metodlarının bütün kusurların sadece ortalama olarak birlikte etkilerini vermesi ve SPM (Scanning Probe Microscopy)'nin kusurların kimyasal kimliğini belirlemede sıklıkla yetersiz kalması güneş pillerinde TS difüzyonu etkisini çözülmesi gereken önemli bir problem yapmıştır. Gelişmiş TEM (Transmission Electron Microscopy) prensip olarak TS'larında kusurların dağılımı hakkında atomik ölçekte bilgi verse de her kusurun tanımlanması kusur dinamiği, TS'larının üç-boyutlu atomik yapısı ve kusurların TS'larının yapısına etkisi hala önemli problemlerdendir [7]. Bunlarla ilgili olarak yapılan en son çalışmada, TEM, spektroskopi ölçümleri ve first-principle hesaplarının birleştirilmesi ile MgO çift-kristalinde çok bileşenli karmaşık TS'larının üç-boyutlu görüntüsü elde edilmiştir [7]. Son 30-40 yıl içerisinde çeşitli malzemelerde TS'ları üzerine gerek klasik interatomik potansiyel ile gerekse kuantum mekaniksel birçok bilgisayar simulasyon çalışması bulunmaktadır. Bu çalışmalarda çeşitli türde TS'ları için kusur-TS etkileşmesinin ve TS'larında kusur öz (self) difüzyonunun oksit seramik malzemelerde radyasyon töleransına etkisi, TS civarında oksijen elektronik yapısı ve proton defektinin metal oksitlerin işlevselliğine etkisi, TS'larında metal safsızlığı, öz (self) difüzyon ve yeniden kristalizasyon, TS'ları ile malzemenin mekanik özellikleri arasındaki ilişki gibi oldukça geniş konular ele alınmıştır [8,9,10,11,12,13,14,15,16]. Bunlara ilave olarak CdTe'de katkılandırma sınırları üzerine yapılan bir çalışmada, first-principle

yöntemi ile kusur ve kusur komplekslerinin formasyon enerjileri hesaplanmıştır [17]. Enson 2013 yılında çıkan bir yayında polikristal CdTe güneş pilinde akım iletimi (transportu) iki boyutlu olarak modellenmiş ve yatay (horizontal) ve dikey (vertical) TS'larının CdTe güneş pillerinin absorplayıcı tabakasına etkisi incelenmiştir [18]. First-principle metodu kullanılarak Cu(Ag) ile IA-grubu elementlerinin CdTe'de difüzyon davranışlarının karşılaştırıldığı çalışmada Cu(Ag) atomlarının d-seviyeleri ile işgal edilmemiş evsahibi s-seviyeleri arasındaki kuvvetli eşleşme (coupling) nedeni ile özgün bir difüzyon olduğunu ortaya koymuşlardır. Bu eşleşme katkılı kararlı örgüyü, difüzyon yolunu, difüzyon enerji eğrisini aktif d-seviyesine sahip olmayan IA-grubu elementlerinden ayrıştırdığı ve birçok yarıiletkende Cu(Ag difüzyonunun hızlı olmasına neden olduğu gösterilmiştir [36]

Hacimsel CdTe yapıda Cd yüzey (adatom) ve boşluk atomlarının, katyonik aradurumdaki Cu, Ag, Au ve Mo yüzey atomlarının difüzyon profili üzerine yapılan çalışmada Cu ve Au yüzey atomlarının eşit yapısal minimumlu asimetrik enerji difüzyon bariyer özelliği gösterdiği, diğer taraftan Mo, Ag ve Cd aradurum, boşlukları yapısal iki minimumlu ve maksimumlu simetrik bir difüzyon bariyeri olduğu gösterilmiştir. Maksimum enerjik pozisyonda atomik yerleşim ve bağ uzunluğu ile birlikte difüzyon yolunun simetrik ve asimetrik doğasının difüzyon enerji bariyerinin büyüklüğüne etkidiği öne sürülmüştür [37]. CdTe bazlı fotovoltaik piller diğer PV piller içerisinde silikon teknolojisinden sonra ikinci en çok ilgi gören malzeme olmasına ve metal atomlarının TS'larında hızlı difüzyonunun güneş pilinin verimi ve kararlılığına olumsuz etkisi olduğu bilinmesine rağmen, TS difüzyonunu karakterize eden herhangi bir bilgisayar simulasyon çalışması yoktur. Artan bir şekilde bu TS problemine deneysel ilginin yoğunlaşması teori ve modelleme için önemli bir fırsat ortaya çıkarmıştır. Bir ab-initio [ABINIT (açık kaynak kod GNU) veya VASP (ücretli)] simulasyon kodu ile yoğunluk fonksiyonel teori (DFT) hesapları yaparak çift kristal CdTe tanecik sınırlarının (TS) ayrıntılı nitelendirmesi yapılarak yukarıda bahsedilen güneş pillerindeki performans ve verim problemlerinin iyileştirilmesi hakkında bilgiler elde edilebilir. Bir TS temel olarak 9 parametre tarafından belirlenir. Bunlardan 5 tanesi makroskobik serbestlik derecesini belirleyen ve geriye kalan 4 parametreden bağımsız olan dönme ekseni (2), donme açısı (1) ve tanecik arayüzünü belirleyen normal vektör (2) dür. Bu 5 parametre ile belirli TS'ları oluşturularak (Örnegin, ∑ 3{111}(011), ∑ 5{310}(001)) diğer 4 parametrenin (3 öteleme (translation) ve 1 arayüz konumu) optimum değerleri sistemin yapısal denge durumundan (enerji, hacim, basınç) tespit edilir. Böylece oluşması en muhtemel optimum TS'ları elde edilmiş olur.

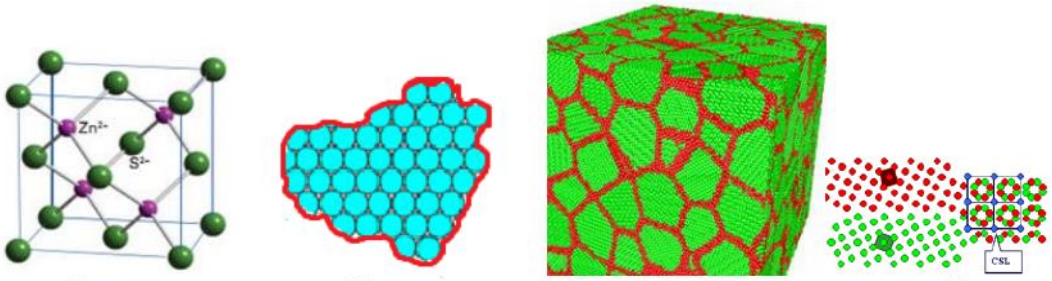


Şekil 3. ∑ 5(100) 36.87^{o} eğilme (tilt) tanecik sınırlı bir geometrik model.

Şekil 3'deki geometrik modelde, 36.870 ∑ 5(100) eğilme (tilt) TS görülmektedir. Beyaz noktalar çakışan-nokta örgüsünü (CSL) oluşturmaktadır: A-B ∑ 5{013} simetrik, B-C (001)/(034) asimetrik ve D-C ∑ 5{012} simetrik TS'ları göstermektedir.

2. Yöntem

Tanecik Sınırları Oluşturma CdTe, F-43m space grubu ile isimlendirilen Zinkblend (ZnS) kristal yapısına sahiptir. Cd ve Te atomları içi içe geçmiş iki yüzey merkezli kübik örgü formunda olacak şekilde tetrahedral koordinasyona sahiptirler. Her tür atom diğer tür atomların olduğu 4 tane enyakın komşu atoma sahiptir (Şekil 4-a). Bir tanecik (grain) bu temel örgünün tekrarlanmasından oluşan bulk veya ince film formunda olabilen bir tekil kristaldir (Şekil 4-b). Polikristal ise aynı temel örgüye

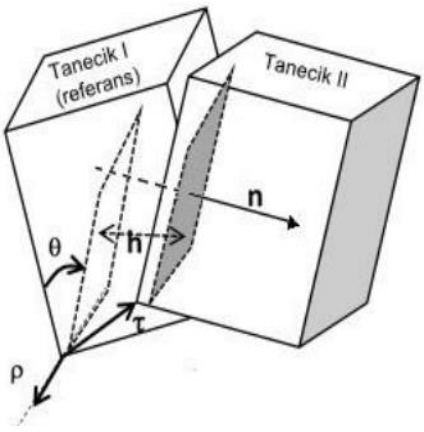


fakat farklı yönelimlere sahip taneciklerin oluşturduğu yapıdır (Şekil 4-c).
Şekil 4: (a) Zincblende (ZnS) birim hücresi, (b) Tanecik/tekil Kristal (c) Polikristal (d) Tanecik sınırı (grain boundary) ve çakışan-nokta örgü (coincidence-site lattice).

Bir tanecik sınırı, tanecik sınırının her iki tarafındaki atomların yönelimlerindeki değişim sonucu oluşur (Şekil 5). İki tanecik, G noktalar dönüşümü (affine transformation) ve τ katı cisim ötelemesi (rigid body translation) olmak üzere (G, τ) dönüşümü ile ilişkilendirilebilirler. XII, örgü I'e göre örgü II'deki koordinat vektörleri XII olan örgü II'deki her bir örgü noktası kristal I'deki bir örgü noktasının (XI) görüntüsüdür.

$$X\,II = G X\,I + \tau \qquad (1)$$

Bir TS temel olarak dokuz parametre ile belirlenir: R dönmesi, (dönme ekseni ρ ve açısı θ üç parametredir), τ ötelemesi (üç normal vektörü ile tanımlanan ara yüz düzlemi (iki parametredir) ve konumu h (bir parametredir). Geometrik şekline göre bir arayüz düzlem, çok yüzlü veya kavisli olabilir. Burada sadece, kristal I'den kristal II'ye doğru yönelen normal vektör n ve normal boyunca olan konum h ile tanımlanan düzlem TS'ler göz önüne alınacaktır.



Şekil 5. Her iki taraftaki atomların yönelimlerindeki değişim sonucu oluşan tanecik sınırı.

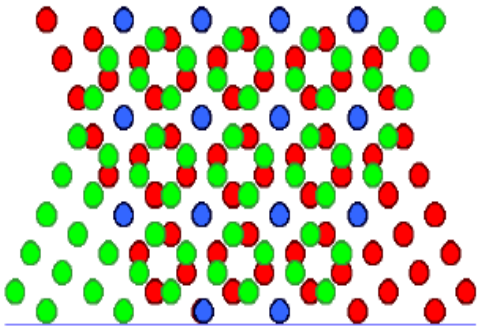
Makroskobik serbestlik derecesini belirleyen beş parametre (R ve n) diğer dört parametreden bağımsız olarak değiştirilebilir. Geriye kalan dört parametre ise (τ ve h) sistemin dengeye ulaşma süreci esnasında enerjinin minimizasyonundan belirlenen ve verilen makroskobik parametrelere bağlı olan mikroskobik parametrelerdir. Eğer normal vektör n dönme eksenine ρ dik ise TS'ye eğik (tilt) TS paralel ise burkuk (twist) TS denir (Şekil 5). Bir, TS'da her ikisi de mevcut ise buna da karışık (mixed) TS denir. Bir simetrik TS, her iki taneciğe göre simetrik pozisyonda olan bir arayüze sahiptir. Yani, eğer arayüz normal vektörü n tanecik I'deki [k_1, k_2, k_3]I vektörüne eşit ise tanecik II'deki <k_1 , k_2, k_3>II vektörü ile temsil edilecektir. {h,k,l} miller indisleri ve α açısı değerine göre İki taneciğin TS'ları şu şekilde isimlendirilir:

Simetrik tilt TS $\{h_1\ k_1\ l_1\}=\{h_2\ k_2\ l_2\}\ \ \alpha=0$
Asimetrik tilt TS $\{h_1\ k_1\ l_1\}\neq\{h_2\ k_2\ l_2\}\ \ \alpha=0$
Twist TS $\{h_1\ k_1\ l_1\}=\{h_2\ k_2\ l_2\}\ \ \alpha\neq0$
Karışık TS $\{h_1\ k_1\ l_1\}\neq\{h_2\ k_2\ l_2\}\ \ \alpha\neq0$

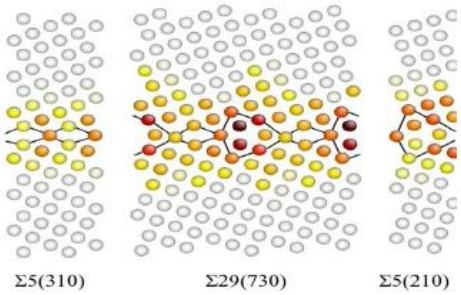
Daha önceleri TS'larının amorf yapıda olduğu varsayılsa bile TS'larının kristalimsi yapıda olduğu fikri şu anda deneysel ve teorik olarak güçlü bir şekilde desteklenmektedir [39]. Ayıca atomik yapı açısından TS'ları küçük-açı TS ve büyük-açı TS olarak iki gruba da ayrılabilir. Farklı yönlenme (misorientation) açısı 11 dereceden küçük olanlara küçük açılı tanecik sınırları adı verilir. Genel olarak dislokasyon dizisinden oluşurlar, yapıları ve özellikleri bu Farklı yönlenmenin fonksiyonudur. Farklı yönlenme açısı 11 dereceden büyük olan (malzemenin cinsine bağlı olarak geçiş açısı 10 ile 15 derece arasında değişir) tanecik sınırlarına büyük açılı tanecik sınırları adı verilir ve özellikleri bu Farklı yönlenmeden bağımsızdır. Yüksek açılı sınırlar zayıf uyumlu geniş açılı daha düzensiz olup nispeten açık yapılardır. İki tanecik arasındaki yönelim kaybı (disorientation) çakışan-nokta örgü modeli (Coincidence-Site Lattice CSL) ile veya çakışma ideksi ile belirlenir (Şekil 6). Bu model, yan yana olan taneciklerin çakışan atomik konumları çok ise TS enerjisi düşüktür düşüncesine dayanır. CSL, Σ parametresi ile karakterize edilir ve şu şekilde ifade edilir:

$$\Sigma = \frac{temelhücreiçindeçakışannoktalarınsayısı}{temelhücreiçindebütünörgünoktalarınınsayısı} = \delta(h^2 + k^2 + l^2) \qquad (2)$$

Eğer (h^2 + k^2 + l^2) tek sayı ise δ = 1 çift sayı ise δ = 1⁄2 olarak alınır.



Şekil 6. İki tanecik arasındaki yönelim kaybı (disorientation) çakışan-nokta örgü modeli (Coincidence-Site Lattice CSL) ile veya çakışma ideksi ile belirlenir.



Şekil 7. ∑ 5(310) ve ∑ 5(210) olan bir CSI modeli

Örneğin ∑=5, sınır düzlemindeki her 5 örgü noktasından 1 tanesinin çakıştığını yani her 5 örgü noktasından 1 tanesinin her iki taneciğe de ait olduğunu gösterir. Şekil 7'da ∑ 5(310) ve ∑ 5(210) olan bir CSI modeli görülmektedir. Bir TS'nı karakterize eden en önemli iki özellik TS mobilitesi ve TS enerjisidir. TS oluşumunda düşük oluşum (formasyon) enerjisine sahip TS türünün oluşması daha muhtemel olduğu için düşük enerjili TS'larının tespiti çok önemlidir.

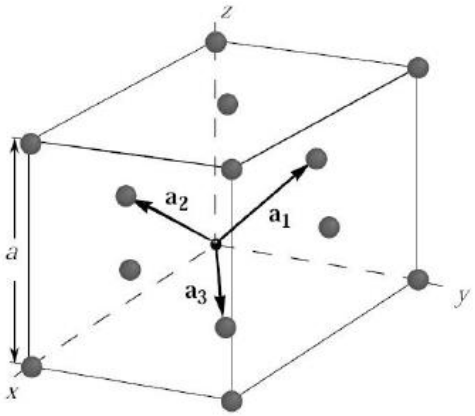
2.1 TS Oluşturma Yöntemi :

Bir TS oluşturma yöntemi şu şekilde özetlenebilir: Sisteme ait primitif vektörler yardımı ile kristal uygun boyutlara kadar büyütülür. Burada çalışılacak olan CdTe primitif örgüsü yüzey merkezli primitif örgüdür ve bu

$$r = n_1 a_1 + n_2 a_2 + n_3 a_3$$

Vektörü ile üretilir. Buradaki primitif örgü vektörleri ise,

$$a_1 = a(0,1,1),\ a_2 = a(1,0,1),\ a_3 = a(1,1,0)$$



verilir (Şekil 8).

Şekil 8. FCC yapının primitif örgü vektörleri.

Bu projede uygulamayı düşündüğümüz Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) çalışmaları için uygun boyut yaklaşık 80-100 atom içermektedir. Bu nedenle DFT hesapları yaparken CSL indeksi Σ 3 ve Σ 5 gibi düşük indeksli olan TS'larını seçeceğiz. Daha büyük CSL indeksli TS'ları daha büyük boyutlar ve daha çok atom gerektirir. Büyütülen kristal, tanecik I (referans) ve tanecik II olmak üzere iki eşit kısma ayrılır. Taneciklerin arayüzü (h k l) n normal vektörü ile tanımlanır. Daha sonra istenilen TS oluşturmak için tanecik II, tanecik I'e göre belirlenen makroskopik parametrelerle [(h k l) arayüzü ve ρ =< uvw > dönme ekseni] üç boyutlu uygun döndürme matrisleri R uygulanarak II taneciğinin yeni konumları

belirlenir. Son olarak da referans taneciği ile çakıştırılarak istenilen Σ CSL indeksi elde edilir. Bir simetrik TS (hkl)<uvw> Σ=N ile gösterilir. Burada N bir tam sayıdır ve kübik bir kristalde daima tek sayıdır. CSL indeksi Σ, dönme ekseni ρ =<uvw > ve dönme açısı θ arasındaki ilişki aşağıdaki gibidir [39]:

$$cot\left(\frac{\theta}{2}\right) = \frac{k_1}{k_2\rho}\Sigma = \alpha(k_1^2 + k_2^2\rho^2) \quad (3)$$

Burada k_1, k_2 prime integerlerdir, $\rho = \sqrt{u^2 + v^2 + w^2}$ ve α, Σ'nın tek sayı olmasını sağlayacak şekilde 1 veya 0.5 dir. Bu denklem,belirler. üçüncü baz vektörü ρ□ 'e paralel olacak şekilde döndürme matrisi R□□'yi belirler.

$$\vec{R} = \frac{1}{k_1^2+k_2^2\rho}\begin{pmatrix} k_1^2 - k_2^2\rho^2 & -2k_1k_2\rho & 0 \\ 2k_1k_2\rho & k_1^2 - k_2^2\rho^2 & 0 \\ 0 & 0 & k_1^2 + k_2^2\rho^2 \end{pmatrix}$$

Böylece simetrik olarak kristal eğerek (tilt) istenilen CSL indeksine sahip çiftkristal (bikristal) oluşturulur. Oluşturulan bu çiftkristalin atomik konumları DFT hesaplarında başlangıç atomik konfigurasyonlar olarak kullanılır.

2.2 Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi

Yoğunluk fonksıyoneli teorisi 1964 yılında Kohn ve Sham tarafından elektron gazında korelasyon ve değiş tokuş etkilerini tarif edebilmek için geliştirilmiştir. Hohenberg ve Kohn, değiş-tokuş ve korelasyon içeren, elektron gazının toplam enerjisinin elektron yoğunluğunun tekil bir fonksiyoneli olduğunu ispat etmişlerdir. Toplam enerji fonksiyoenlinin minimum olduğu değer sistemin taban durum-enerjisidir ve minimum değer üreten yoğunluk gerçek tek-parçacık taban durum yoğunluğudur. Kohn ve Sham çok elektronlu problemi, buna eşdeğer öz uyumlu tek elektron denklemleri ile yer değiştirebileceğini göstermişlerdir [41, 42, 43].

Kohn – Sham Enerji Fonksiyoneli;

ψ_i, çift işgal edilmiş elektronik durumları için, Kohn-Sham toplam enerji fonksiyoneli şeklindedir. Burada E ion terimi, R I konumunda olan iyonlar arası etkileşim terimi

$$E[\{\psi_i\}] = 2\sum_i \int \psi_i \left|-\frac{\hbar^2}{2m}\right| \nabla^2\psi_i d^3\vec{r} + \int V_{ion}(\vec{r})\,\rho(\vec{r})d^3\vec{r} + \frac{e^2}{2}\int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}d^3\vec{r}\,d^3\vec{r}' + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + E_{ion}[\{R_I\}]$$

ile alakalı Coulomb enerjisidir, V ion terimi durgun elektron-iyon potansiyeli ve ρ(r□) terimi, ρ(r□) = 2 ∑i|ψi (r□)|2 ile verilir. Elektronik yoğunluk ve E xc [ρ(r□)] terimi de değiş-tokuş korelasyon fonksiyonelidir. Konh-Sham enerji fonksiyonelinin sadece minimum değerleri fiziksel olarak anlamlıdır. Minimum noktasında, Kohn-Sham fonksiyonelleri {RI} konumunda bulunan iyonlu elektronlar sisteminin taban durum-enerjisidir. Kohn-Sham Denklemleri Kohn-Sham enerji fonksiyonellerini minimize eden ψi dalga fonksiyonları takımını belirlemek önemlidir. Kohn-Sham denklemleri (1965);

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{ion}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r})\right]\psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\vec{r})$$

Burada , ψ_i ifadesi, i." elektronik durmunun dalga fonksiyonu, ε_i terimi Kohn-Sham özdeğeri ve V_H (r) terimi Hartree potansiyeli adını alır.

$$V_H(\vec{r}) = e^2\int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}d^3\vec{r}$$

ve Kohn–Sham denklemlerinden biri ile dikkate alınan elektron ve problemdeki bütün elektronlar tarafından tanımlanan toplam elektron yoğunluğu arasındaki Coulomb itmesini tanımlar. Hartree potansiyeli Kohn-Sham denklemiyle tanımladığımız elektron aynı zamanda toplam elektron yoğunluğunun bir parçası

olduğundan, kendisi ile etkileşeme hatası olarak adlandırılan bir etki içerir. Bu kendisi ile etkileşme hatası fiziksel olmadığından düzeltmesi $V_{xc}(r)$ içerisinde yapılır.

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}(\vec{r})}{\delta \rho(\vec{r})}$$

Hohenberg-Kohen teoremi ile varlığı ispat edilen degiş tokuş korelasyon fonksiyonelinin doğru şeklini belirleyebilmek için, uzaydaki tüm noktalarda elektron yoğunluğu sabit olduğu kabul edilen ρ(r)=sabit , düzgün elektron gazından türetilir. Kimyasal bağları tanımlayan ve genel olarak meteryalleri ilginç yapan şey elektron yoğunluğundaki değişimler olup, herhangi gerçek bir malzemede sınırlı değere sahip olacak şekilde ortaya çıkabilir [41, 42, 43]. Her bir konumdaki değiş tokuş–korelasyon potansiyelini, belirli bir konum için, o konumda gözlenen elektron yoğunluğuna sahip düzgün elektron gazının bilinen değiş tokuş – korelasyon potansiyeli olarak ayarlanır. Bu yakalaşım, yaklaşık değiş tokuş – korelasyon fonksiyonelini tanımlamak amacı ile, sadece yerel yoğunluğu kullanır ve yerel yoğunluk yaklaşımı (Local Density Approximation LDA) olarak adlandırılır. LDA, bize Kohn-Sham Denklemlerini tam olarak tanımlama imkanı verir. LDA yüksek yoğunluk limitinde veya yük yoğunluğunun çok yavaş değiştiği durumlarda tam sonuçlar verir. LDA, uzayda bütün noktalarda her elektronun değiş tokuş korelasyon enerjisinin, homojen elektron gazındaki her elektronun değiş tokuş enerjisine eşit olduğu varsayılarak geliştirilen bir modeldir. Bu yaklaşımda ilk olarak, elektron yoğunluğunun uzayda yavaş değiştiği kabul edilir. Daha sonra sisteme yerelleşmiş homojen bir elektron gazı yaklasımı ve homojen olmayan sistemdeki degiş-tokuş korelasyon enerjisi;

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{xc}^{hom}\left(\rho(\vec{r})\right)\rho(\vec{r})d\vec{r}$$

şeklinde yazılır. Burada ε_{xc}^{hom} , elektron yoğunluğu ρ(r□) olan homojen elektron gazında elektron başına değiş-tokuş korelasyonenerjisidir. Herhangi bir r noktasındaki homojen olmayan elektron gazı ise yoğunluğu sabit ρ = ρ(r□) olan homojen elektron gazının bir parçası gibi düşünülür. LDA yaklaşımı elektron dağılımının düzgün olduğu zaman doğru olmakla birlikte, elektron dağılımının düzgün olmadığı durumlar olan yüzeyler ve moleküllerde iyi çalışmaktadır [41, 42, 43]. LDA yaklaşımına göre değiş-tokuş korelasyon potansiyeli:

$$V_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = \varepsilon_{xc}\left(\rho(\vec{r})\right) + \rho(\vec{r})\frac{d\varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r}))}{d\rho}\Big|_{\rho=\rho(\vec{r})}$$

şeklindedir. Homojen sistemler için LDA iyi çalışır. LDA yaklaşımı kimyasal eğilimler hakkında bilgi vererek kovalent, iyonik ve metalik sistemler için bağ uzunlukları, bağ açıları ve fonon frakanslarını iyi tahmin eder. Moleküllerin ve katıların bağlanma enerjilerini gerçek değerlerinden daha büyük verir ve zayıf bağlı sistemler için bağ uzunlukları kısa hesaplanır [41, 42, 43]. LDA, yogunluk değişiminin zayıf olduğu sistemler için geliştirildiğinden atom veya moleküllerde iyi sonuç vermez. Bu durumda Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGA) kullanılır. Degişken yük yoğunlukları için değiş tokuş korelasyon enerjisi, kesin sonuçtan önemli ölçüde sapar. Bu sapma, toplam yük yoğunluğunun daha yüksek mertebeden uzaysal türevleri ve gradyent terimleri ile açıklanabilir. GGA yönteminde bu sapmayı düzeltmek için yük yoğunluğunun gradyenti kullanılır. Bu yönteme göre değiş-tokuş korelasyon enerjisi;

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|]d\vec{r}$$

şeklindedir. Bir çok GGA fonksiyoneli önerilmiştir. Bunlardan Becke değiş-tokuş enerjisi (BP), Perdew-Wang değiş-tokuş korelasyon enerjisi (PW86) ve aynı fonksiyonelin yeniden uyarlanması olan PW91 yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yaklaşım fonksiyonelleri sonlu sistemlerde atomların toplam enerji değerini,

bağlanma enerjisi, denge uzaklıkları ve zayıf bağlı moleküllerin titreşim frenakısını belirlemede iyi sonuç verir. LDA ce GGA sonuçları 3d geçiş metallerinin yapısal özellikleri için uyumlu sonuç verirken 4d ve 5d metalleri için farklı sonuçlar üretmektedirler [41, 42, 43]. Kohn-Sham teoremini kullanarak etkileşen çok parçacık problemini, bu duruma eşdeğer olan etkileşmeyen tek parçacık problemine indirgemek mümkündür. Fakat, Ele alınan sonsuz sayıdaki çekirdek yada iyonların oluşturduğu durgun potansiyelde hareket eden etkileşmeyen sonsuz sayıdaki elektronların problemi çözülmeyi beklemektedir. Problemler sistemdeki sonsuz sayıdaki elektronların her biri için dalga fonksiyonun hesaplanması ve her bir dalga fonksiyonuna genişletilmesi gereken temel setin, tüm katı üzerinden genişletileceği için sonsuz olmasıdır. Bu gibi problemler, periyodiklik kullanılarak ve elektronik dalga fonksiyonlarına Bloch teoreminin uygulanması ile hesaplamalar yapılarak aşılır. Dalga fonksiyonu olarak, düzlem dalgalar kullanıldığında Kohn-Sham denklemleri basit bir biçimde elde edilir. Bloch Teoremi'ne göre her k noktasındaki elektronik dalga fonksiyonu kesikli bir düzlem dalga setine genişletilebilir. Tek elektron dalga fonksiyonu düzlem dalga ifadesine

$$\psi_i(r,k) = \sum_{\vec{G}} c_{i,\vec{k}+\vec{G}}(\vec{k}) e^{i(\vec{k}+\vec{G}).\vec{r}}$$

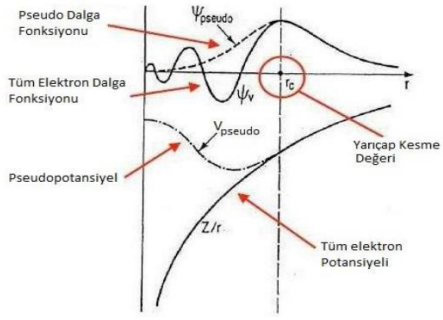
göre dalga denklemi;
şeklinde seçilir. Bu ifade (6) da verilen Kohn-Sham denkleminde yerinde kullanılır

$$\sum_{\vec{G}} \left[\frac{\hbar^2}{2m}\left|\vec{k}+\vec{G}\right|^2 \delta_{\vec{G},\vec{G}'} + V_{dış}(\vec{G}-\vec{G}') + V_H(\vec{G}-\vec{G}') + V_{xc}(\vec{G}-\vec{G}')\right] c^i_{\vec{k}+\vec{G}} = \varepsilon_i \sum_G c^i_{\vec{k}+\vec{G}} \delta_{\vec{G},\vec{G}'}$$

ise,
elde edilir [40, 41, 42]. Bu matris denklemi elde edildikten sonra problem, özdeğer-özfonksiyon problemine indirgenmiş olur ve Matris köşegenleştirilmesi ile çözüm üretilir.

2.3 Pseudopotansiyel Yaklaşımı:

Düzlem dalga bazları kristaller için en uygun baz seti olmasına ragmen, düzlem dalga baz seti atomun kor potansiyelinin yavaş yakınsamasından dolayı sorun yaratır. Yakınsama sorunu, pseudopotansiyel yaklaşımı ile çözülür. Bu yaklaşım kor elektronlarını yok sayarak sadece valans elektronlarını inceler. Valans elektronları, bir atomun en dış enerji düzeyine yerleşmiş elektronlar olup kimyasal bağlanmada ve tum kimyasal reaksiyonlarda etkin rol alırlar. Kor elektronlar çekirdeğe sıkıca bağlı olup bahsedilen bağ ve reaksiyonlarda görev almazlar. Bu yaklaşımda elektron sayısı azalacağından, çok daha az sayıda düzlem dalga ile hesaplamalar yapılır. Pseudopotansiyel; valans elektronlarının dalga fonksiyonlarının, kor elektronlarının dalga fonksiyonlarına ortogonal olmalarını sağlayan zayıf etkin potansiyeldir. Pseudopotansiyel kullanımının temel avantajı sadece valans elektronlarının göz önüne alınabilmesidir.



Şekil 9. Pseudo ve Tüm elektron dalga fonksiyonu.

Kor elektronlarının atomik konfigürasyonda haraketsiz kaldıkları kabul edilir ve valans elektronlarının zayıf bir tek-elektron potansiyelinde hareket ettikleri düşünülür [42, 43]. Atomik dalga fonksiyonları, atomik Hamiltoniyenin özdurumları olduklarından hepsi ortogonaldir. Kor durumları çekirdeğin yakınına yerleştiğinden valans elektronları bu kor bölgesindeki elektronlar ile ortogonalliği devam ettirmek için hızlı salınır. Bu hızlı salınım, kor bölgesindeki valans elektronları için Coulomb potansiyelinden doğan büyük

potansiyel enerjiyi hemen hemen engelleyen büyük bir kinetik enerji değerini verir [43]. $r<r_c$ olduğu bölgede, valans elektronları ile kor elektronları arasındaki etkileşim potansiyeli çok güçlüdür. Bu nedenle kor bölgesinde valans elektronlarını karakterize eden dalga fonksiyonu çok hızlı salınımlar yapar. Dolayısı ile bu dalga fonksiyonlarının lineer kombinasyonu gerekir. Bu durum ise hesap zamanını arttırır. Güçlü Coulomb potansiyelini, daha zayıf etkin bir pseudopotansiyelle ve kor bölgesinde hızlı salınan valans elektron dalga fonksiyonlarını da daha yumuşak değişen pseudodalga fonksiyonları ile değiştirmek uygun olur. Pseudopotansiyel metodunda güçlü iyonik potansiyel yerine, valans elektronlarını etkileyen daha zayıf bir pseudopotansiyel (V pseudo) yazılır. İyonik potansiyel ve pseudo potansiyel kor bölgesinin dışında aynı davranışı gösterir. Gerçek valans dalga fonksiyonu ψ v yerine daha düzgün değişen yaklaşık ψ pseudo dalga fonksiyonu kullanılır. Benzer şekilde her iki dalga fonksiyonu da kor bölgesi dışında aynı şekilde davranır (Şekil 10). Pseudopotansiyel, pseudo-dalga fonksiyonları üzerinde oluşturacağı saçılma özellikleri ve faz kaymaları; iyon ve kor elektronlarının valans dalga fonksiyonları üzerinde oluşturduğu etkiler ile aynı olacak şekilde seçilir. Kor bölgesinin dışında her iki potansiyel aynı olduğuna göre bunların neden olduğu saçılma etkileri arasında fark yoktur. İyon tarafından oluşturulan faz kayması, valans dalga fonksiyonunun her farklı açısal momentum bileşeni için farklıdır. Dolayısı ile pseudopotansiyelin neden olduğu saçılma açısal momentuma bağımlı olmalıdır. Pseudopotansiyel için en genel tanım:

$$V^{PS} = \sum_{lm} Y_{lm} > V_l^{PS} < Y_{lm} \vee$$

Şeklindedir. Burada Y_{lm} küresel harmonikler olup V_l^{PS} , l açısal momentumu için pseudopotansiyeldir. Bu operatörün elektronik dalga fonksiyonu üzerine etkisi; dalga fonksiyonunu küresel harmoniklere ayırıp her birini ilgili V_l^{PS} pseudopotansiyeli ile çarpmak şeklindedir.Dalga fonksiyonunun tüm açısal momentum bileşenleri için aynı pseudopotansiyel geçerli ise, yani pseudopotansiyel açısal momentumdan bağımsız ise buna localpseudopotansiyel denir. Local pseudopotansiyel sadece r 'nin fonksiyonudur [43]. Bu projede yapılacak çalışmalarda aşağıda özellikleri kısaca verilen yazılımlardan yararlanılmıştır.

Tablo-1 Gereçler.

Yazılım	**Kaynaklar**
VASP	Kişisel Bilgisayar
ABINIT	Küme Ortamı (TRUBA Kaynakları)
P4V	
SciLab	
XmGrace	
Avogadro	

VASP :
VASP (The Vienna Ab initio Simulation Package) Temel-prensip (first-principle) yöntemini kullanarak (örneğin, elektronik yapı hesaplamaları ve kuantum mekaniksel moleküler dinamik yapabilen) atomik ölçekte malzeme modellemesi yapabilen bir yazılımdır. VASP, ya Kohn-Sham denklemlerini çözerek yoğunluk fonksiyoneli teorisi içinde yada, Roothan denklemlerini çözerek, Hartree-Fock (HF) yaklaşımı içinde, çok parçacıklı Schrodinger denklemi için yaklaşık çözümlere üretir. Diğer taraftan Hartree-Fock yaklaşımı ile DFT'yi birleştiren hibrit (melez) fonksiyoneller program içine dahil edilmiştir. Ayrıca, Green Fonksiyonu metodları (GW quasiparticles, and ACFDT-RPA) ve çok parçacık pertürbasyon teorisi (2nd-order Moller-Plesset) VASP programı içinde bulunmaktadır. VASP içinde tek-elektron orbitalleri, elektronik yük yoğunluğu ve yerel potansiyel gibi temel büyüklükler, düzlem dalga baz seti ile tanımlanmışlardır. Elektronlar ile iyonlar arası etkileşimler norm-korunumlu (norm-conserving) veya çok yumuşak psödopotansiyeller (ultrasoft-pseudopotentials) veya the projector-augmented-wave metod ile tarif edilmişlerdir. Elektronik temel durumu belirlemek için, VASP yazılımı, (bloke edilmiş davidson algoritması veya iteratif alt uzayın doğrudan evrilmeli (RMM-DIIS) yerel (residuel) minimizasyon metodu gibi etkin, iteratif matris diagonalizasyon tekniklerini kullanır. Öz-uyum çevrimini hızlandırmak için, bunlar yüksek verimli Broyden ve Pulay yoğunluk karışım şemalarına bağlanmışlardır [46].

ABINIT : Ana programı, pseudopotansiyel, düzlem dalga veya dalgacıkları kullanarak, DFT vasıtası ile moleküller, katı parçacıklar ve elektronlardan oluşmuş sistemlerin elektronik yapılarını, yük yoğunluklarını ve toplam enerjilerini bulmayı sağlayan paket programdır. Bununla birlikte Abinit, DFT kuvvetleri ve gerilmelerine göre yapısal geometriyi optimize eder. Projenin ilk aylarında ABINIT kullanılmış olsa da, satın alındıktan sonra tüm hesaplamalar VASP ile yapıldı.

P4V : VASP için geliştirilmiş olan utility programidir.

SciLab: Hesaplama, eğri oturtma ve grafik çizimleri için kullanıcı arayüzlü programdir. (GPL)

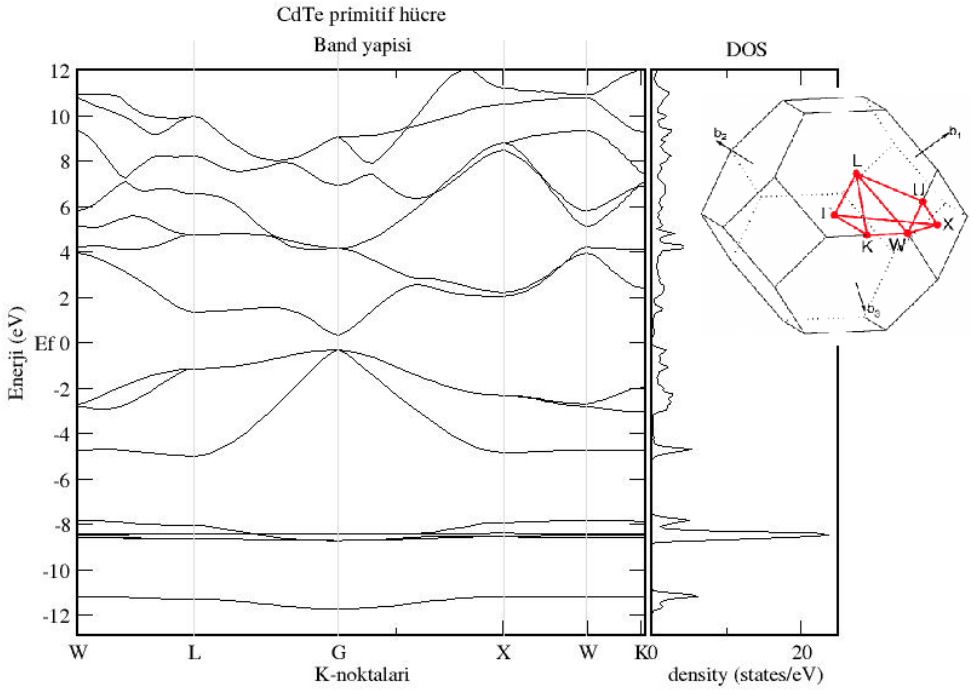
XmGrace: İleri düzeyde grafik çizim programıdır. (GPL)

Avogadro: Molekuler yapı editörü (GPL)

QTI Plot : Numerik hesaplama ve grafik çizim amaçlı programdır.

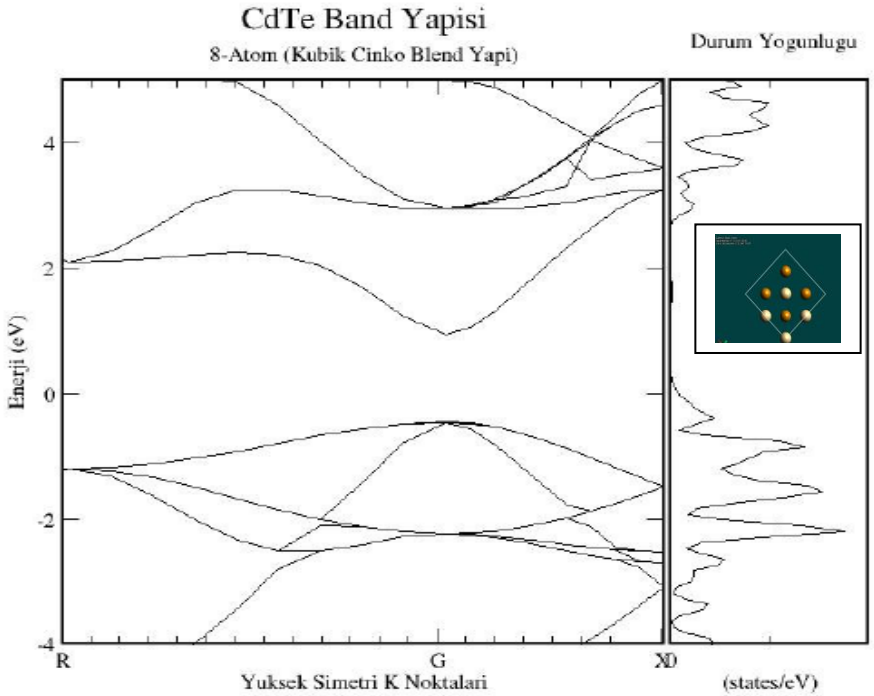
3. Hesaplamalar

İki atomlu primitif yapının band yapisi ve DOS grafiği



Şekil 10. İki atomlu primitif yapının band yapisi ve DOS grafiği ve FCC yapının Brilloin bölgesi.

Primitif yapinin buradan elde edilen yasak enerji aralığı 0.592eV dir. Bu sonuç deneysel sonuçlardan oldukça farklı olup LDA hesaplamaların genel problemidir.



Şekil 11. 8 atomlu kübik CdTe yapi ve HSE06 ile hesaplanmış Band-DOS grafiği.

8 atomlu kübik birim hücrenin Hybrid (HSE06 (Heyd-Scuseria-Ernzerhof)) fonksiyonel ile hesaplanmış Band yapisi ve DOS Şekil 13'd verilmiştir. Buradan hesaplanan yasak bant genişliği 1.43eV olarak hesaplanmıştır. Ters örgü olarak kübik yapinin Brillouin bölgesi seçilmiştir. Diğer taraftan 8 atomlu CdTe kristali için yapı optimizasyonu yapıldıktan sonrasında (Birch-Murnaghan eğri uyumu sonrası örgü sabiti 6.62 A olarak belirlendi). Band dipersiyon eğrileri [43] makalede deki sonuç ile uyumludur.

Katkı seviyelerini belirlemek için daha önce sonuçlar 64 atomlu yapı kullanılmıştır. Ama ilgili katkı seviyesi belirlenememiştir. Daha doğru sonuçlar elde edebilmek için atom sayısının arttırılması gerekir. Deneysel çalışmalar genelde 10^{-20} kusur/cm^3 düzeyinde kusur sayısı içerir. 128 atom kullanılır ise bu kusur ifadesi yaklaşık 10^{-15} kusur/cm^3 olur. Bu durumda deneysel sonuca yaklaşmaz. 516 atom ile çalışıldığında bu değer iyileştirilebilir fakat mevcut kaynaklar ile hesaplama çok zaman almaktadır. Bu nedenle projenin özgün değerini içeren çalışma olan Tanecik Sınırlı (TS) yapılar öncelikle incelendi ve bunların arasında oluşum enerjisi en küçük olan iki yapı üzerinde çalışmalar ilerletildi. Bu yapılar Σ3(111) ve Σ5(210) dır.

Oluşum enerjisi (Formation Energy FE) :

$$FE(D,q) = [E(D,q) - E(host\ katkisiz) + \sum_i n_i m_i]/2 \qquad (4)$$

ifadesi ile belirlenmiştir. Burada $E(D,q)$ ilgilenilen katkili yapının enerjisi, $E(host\ katkisiz)$ Tek-Kristal yapının enerjisi (Bizim çalışmamızda Çinko Blendi yapıdaki CdTe) ve $\sum_i n_i m_i$ her bir elementin kimyasal potansiyel enerjisidir (Growth conditions).

Bu hesaplamaya göre,Σ3(111) yapının oluşum enerjisi 0.865eV, Σ5(210) yapının oluşum enerjisi 4.977eV olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar [46] ile uyumluluk göstermektedir.

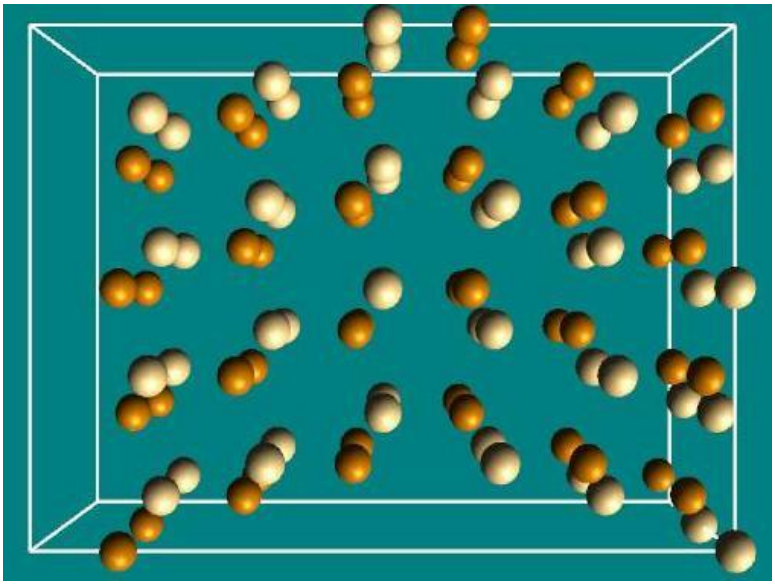
Diğer taraftan TS yapılara ilave edilen katkıların enerjisi hesaplanmış olup Tablo-2 ve Tablo-3 de verilmiştir.

Tablo 2. CdTe Σ3(111) tanecik sınırlı çift-kristaline yapılan metal katkısı sonucu kristal hacmindeki değişim ve katkı oluşum (Dopant formation energy) enerjileri.

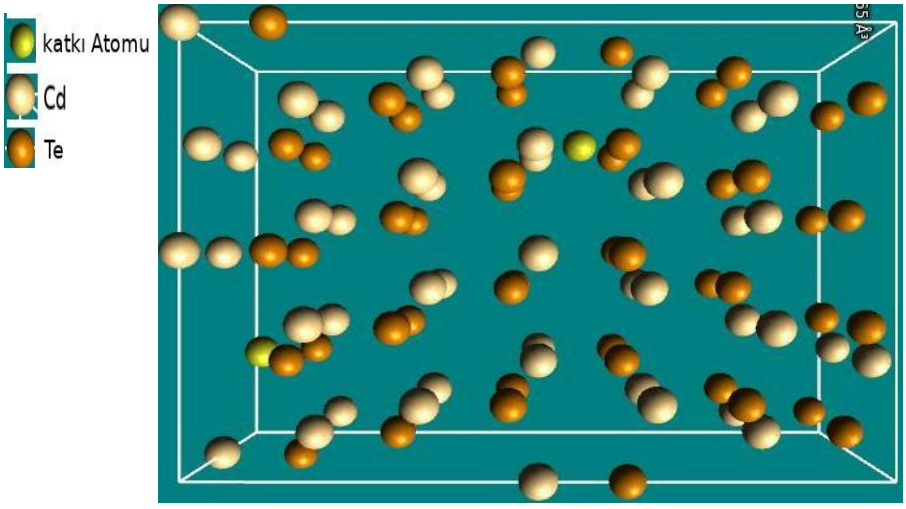
Katkı Atomu	Katkı Oluşum Enerjisi (eV)
Ag	-1.45
Au	-1.63
Cu	-2.13
Mo	-5.7

Tablo 3. CdTe Σ2(210) tanecik sınırlı çift-kristalinde katkı oluşum (Dopant formation energy) enerjileri.

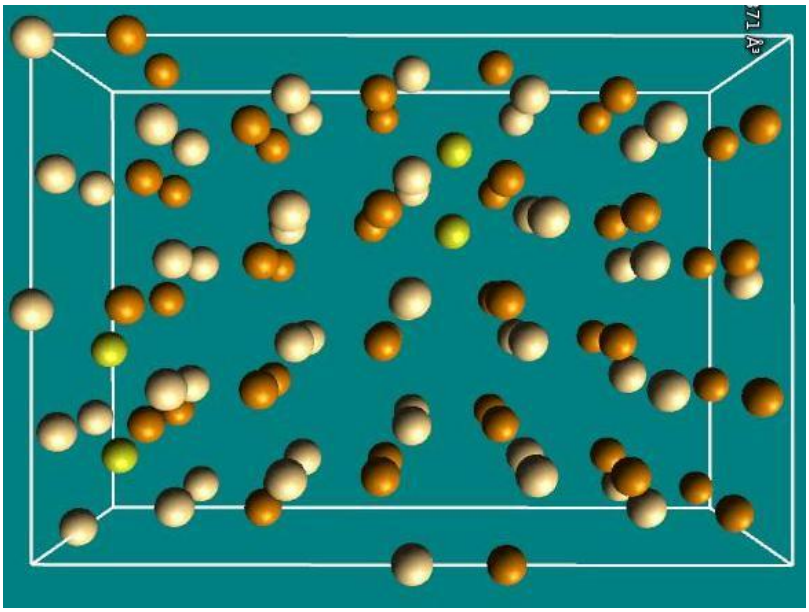
Katkı Atomu	Katkı Oluşum Enerjisi (eV)
Ag	-1.81
Au	-2
Cu	-1.96
Mo	-6.19



Şekil 12. Katkısız Σ3(111) yapı.

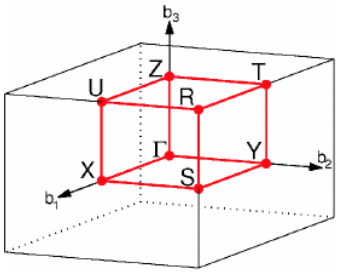


Şekil 13. 2-atom katkılı Σ3(111) yapı.



Şekil 14. 4-atom katkılı Σ3(111) yapı.

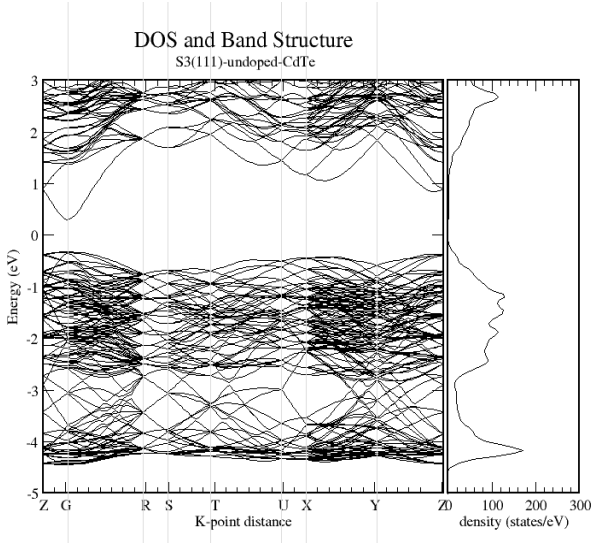
Metal katkısının TS'nin elektronik özelliklerine etkisini incelemek amacı ile yapının DOS ve Bandyapı hesapları yapılmıştır. Hesaplamalar GGA ile yapılmıştır. Ters örgü olarak ortorombik yapı kullanılmıştır. Sonuçlar aşağıdaki gibidir.



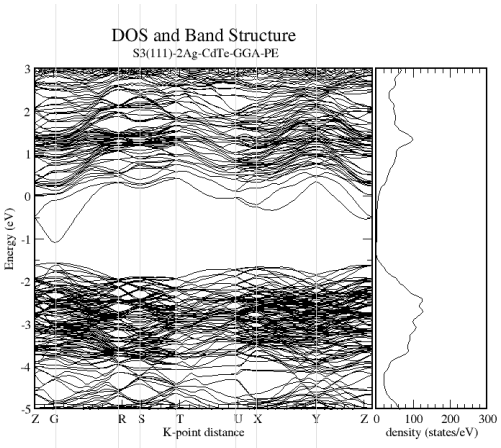
Şekil 15. Ortorombik yapı K-yolu.

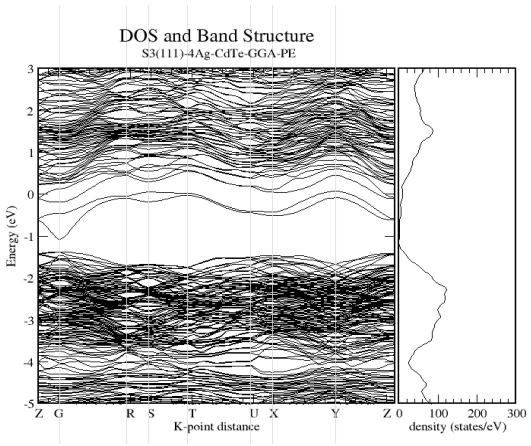
Σ3(111) yapı için Cut-off Enerji 400eV ve K-Noktası örneklemesi olarak Monkhorst Pack 2x4x2 (Gamma merkezli) şeklinde belirlenmiştir. Katkı atomları şekilde belirtilen tanecik sınırlarına yerleştirildikten sonra yapı optimizasyonu yapılmıştır. Yapıda bulunan atomlar arası kuvvetin %1(eV/Angström) den küçük olması sağlandıktan sonra ilgili hesaplamalar gerçekleştirilmiştir.

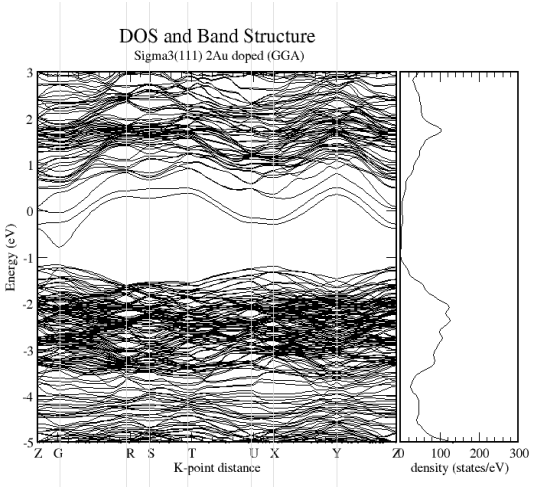
Band yapı içinde Dispersiyon eğrilerinin karateristik davranışını görebilmek için hesaplamalar ilk olarak GGA ile yapılmıştır. Katkı atomları proje önerisinde belirtilen Ag, Au, Cu ve Mo atomları olup tüm optimizasyon hesaplarında ilgili atoma ait PAW_PBE potansiyeli kullanılmıştır. Çift kristal yapının her iki tanecik sınırda once birer, sonra da ikişer olacak şekilde 2 ve 4 atom katkı yapılıştır. Her bir sınıra Üçüncü bir atomun ilavesi sonrası yapı hesapları yakınsama göstermemiştir.

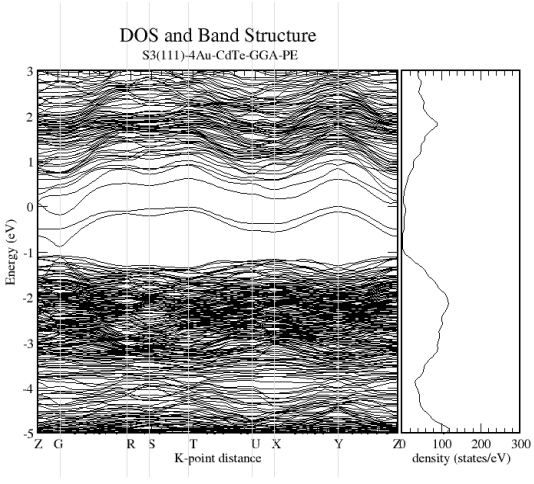


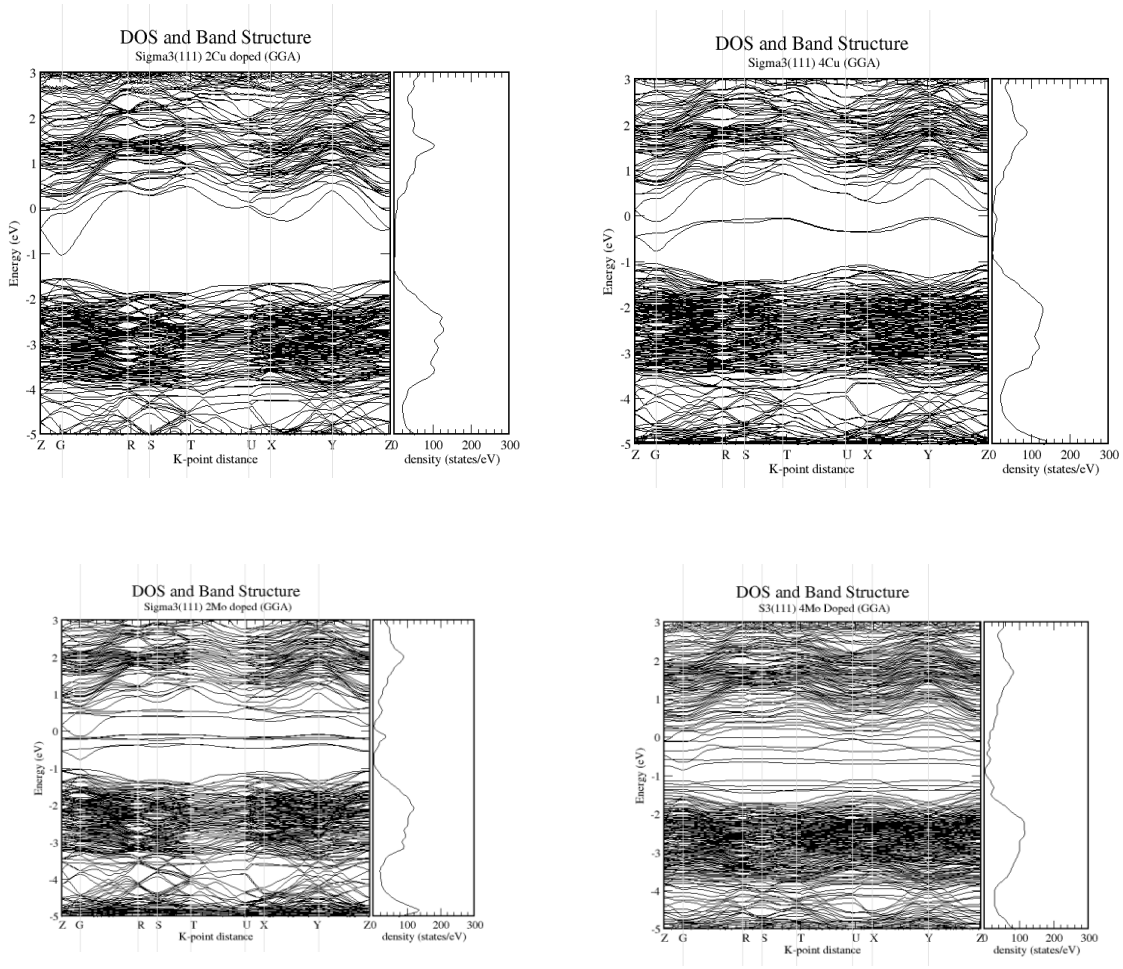
Şekil 16. Katkisiz Σ3(111) yapinin GGA ile elde edilen DOS ve Band yapisi.









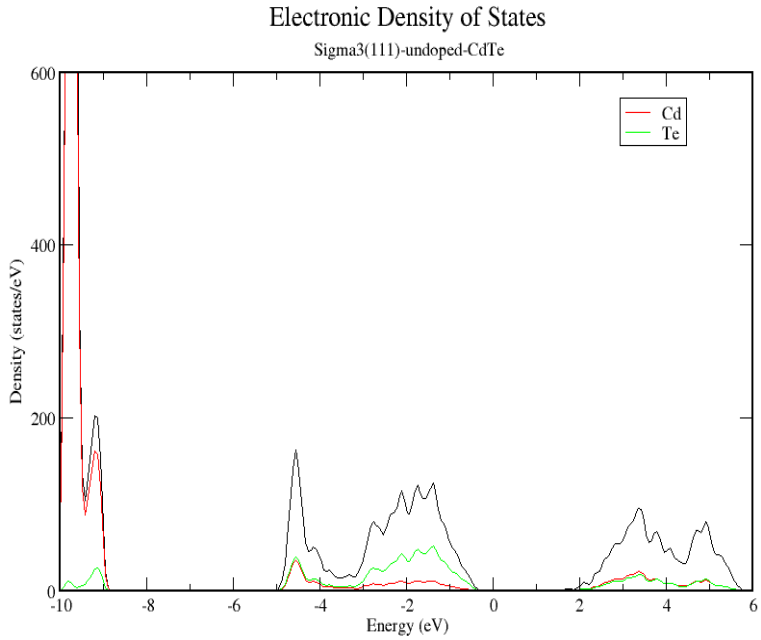


Şekil 17. Ag, Au, Cu ve Mo atomu katkili Σ3(111) yapinin DOS ve Band Yapı eğrileri.

Şekil 26'dan anlaşılacağı gibi Direkt Band Yapı özelliği gösteren Σ3(111) çift kristalinin yasak enerji aralığı katkı metali ile azalmakta, fermi enerji seviyesi iletkenlik bandı içine kaymaktadır. Bu durum çift kristal yapının yozlaşmış (dejenere) yarıiletken özelliği kazandığına işaret etmektedir.

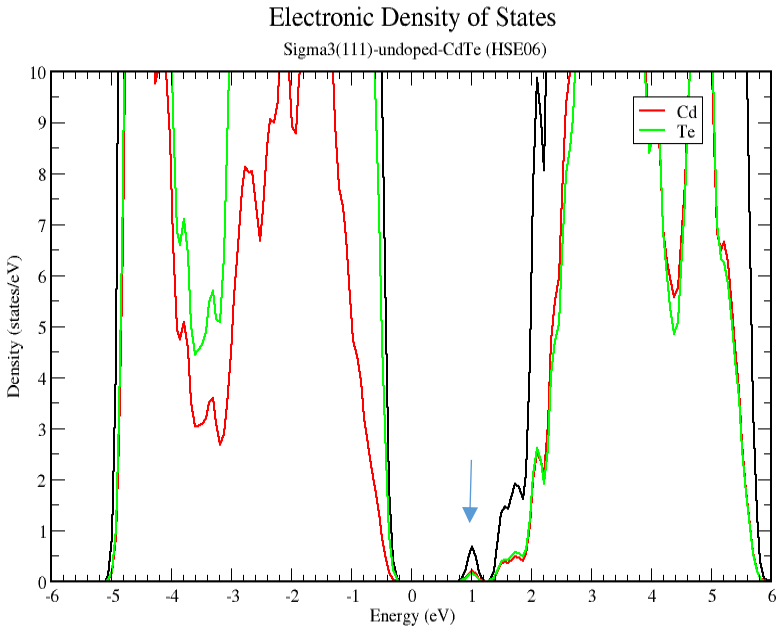
Yasak enerji aralığının deneysel verilere yakın olarak elde edilmesi ve yasak band aralığındaki değişimi geniş aralıkta görebilmek amacı ile bu yapılar için hesaplamalar HSE06 Hybrid fonsiyonel ile tekrarlanmıştır.

Katkisiz Σ3(111) yapinin DOS ve Band yapisi aşağidaki gibidir. Siyah renk toplam DOS, kırmızı ve yeşil renkli eğriler yapıdaki tüm Cd veTe atomlarına ait DOS katkısını göstermektedir.



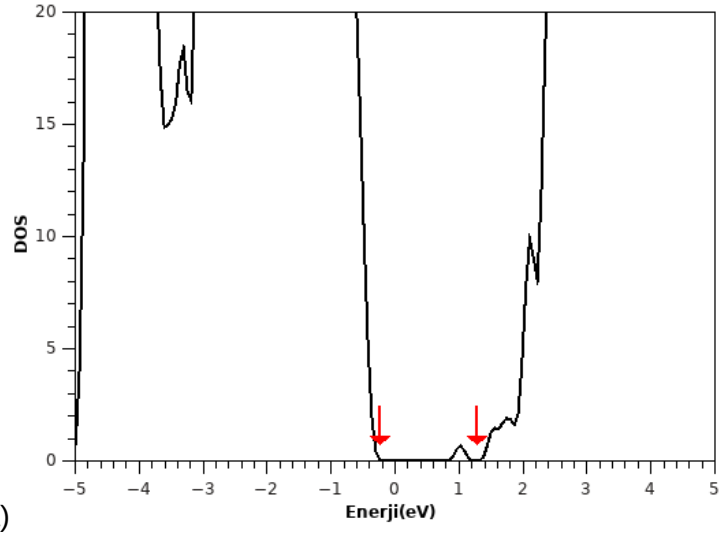
Şekil 18. Katkısız Σ3(111) yapinin DOS ve Band yapisi.

Σ3(111) yapinin yasak band ve fermi seviyesini detaylı gösteren grafik aşağidaki gibidir.

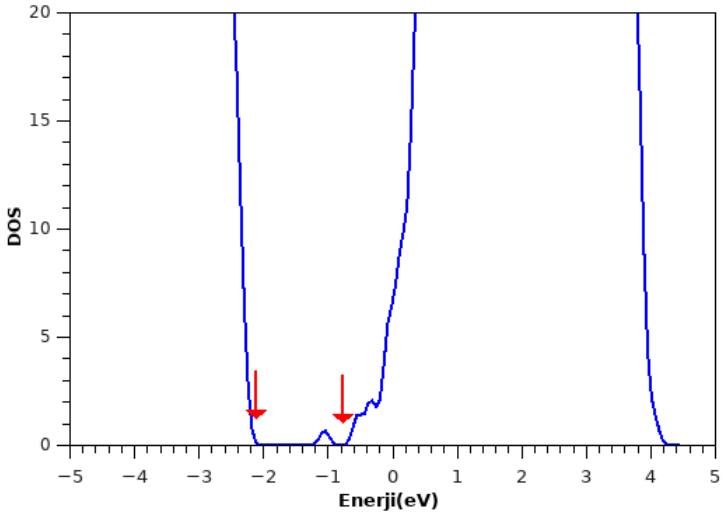


Şekil 19. Katkısız Σ3(111) yapinin fermi enerjisi civarı detaylı toplam DOS ve Yerel DOS grafiği.

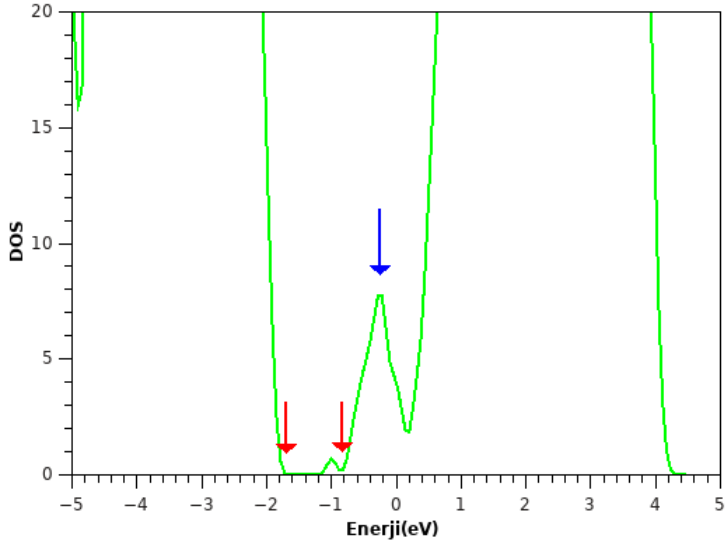
Şekil 19 den görüldüğü üzere 1eV civarında (mavi ok) tanecik sınırı yapı nedeni ile oluşan kusur enerji seviyesi kendini göstermektedir. Bu seviye FCC primitif ve birim hücre DOS hesaplamalarında görülmemiştir. Katkı atomları sonrası Σ3(111) yapinin toplam DOS grafikleri aşağıdaki gibidir. 2 ve 4 atom Ag katkı sonrası Hybrid fonksiyonel ile hesaplanan toplam DOS grafikleri Şekil 20'de verilmiştir.



(a)



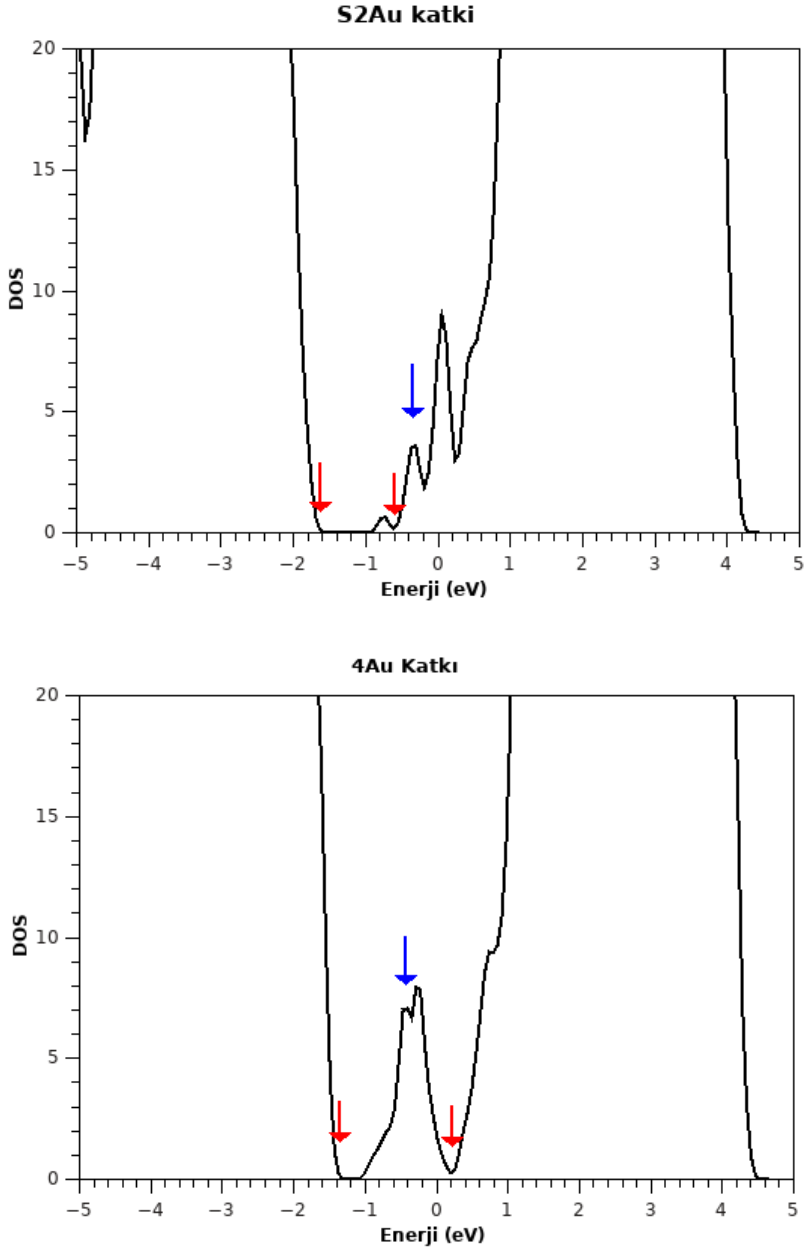
(b)



(c)

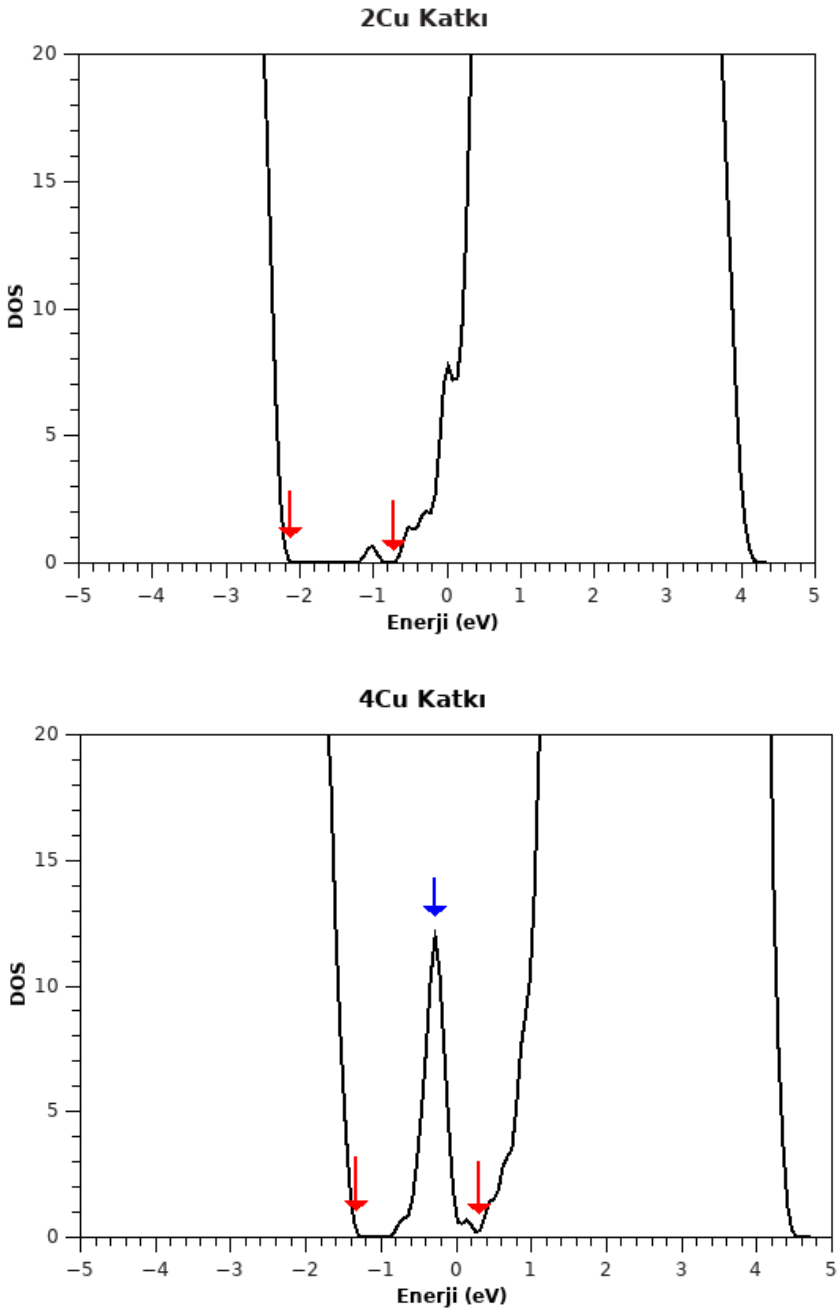
Şekil 20. Katkısız (a), 2-Ag (b) ve 4-Ag (c) atomu katkili Σ3(111) yapinin toplam DOS grafikleri. (HSE06.)

Şekil 20'da Σ3(111) yapıya 2 ve 4 atom katkı sonucu DOS grafikleri eksenleri eşit ölçeklendirilmiştir. Grafiklerin karşılaştırılmasi sonucunda, katkı miktarı arttıkça band aralığı (kırmızı düşey oklar arası) daralmaktadır fermi seviyesi iletkenlik bandının içine girmektedir. Diğer taraftan özellikle 4 atom Ag katkısının olduğu DOS grafiğinde katkı atomları nedeni ile iletkenlilk bandı altında ilave enerji durum yoğunluğu oluşmaktadır (mavi düşey ok).
Benzer hesaplar Au, Cu ve Mo katkıları için de yapılmış olup tolam DOS grafifkleri aşağıdaki gibidir.



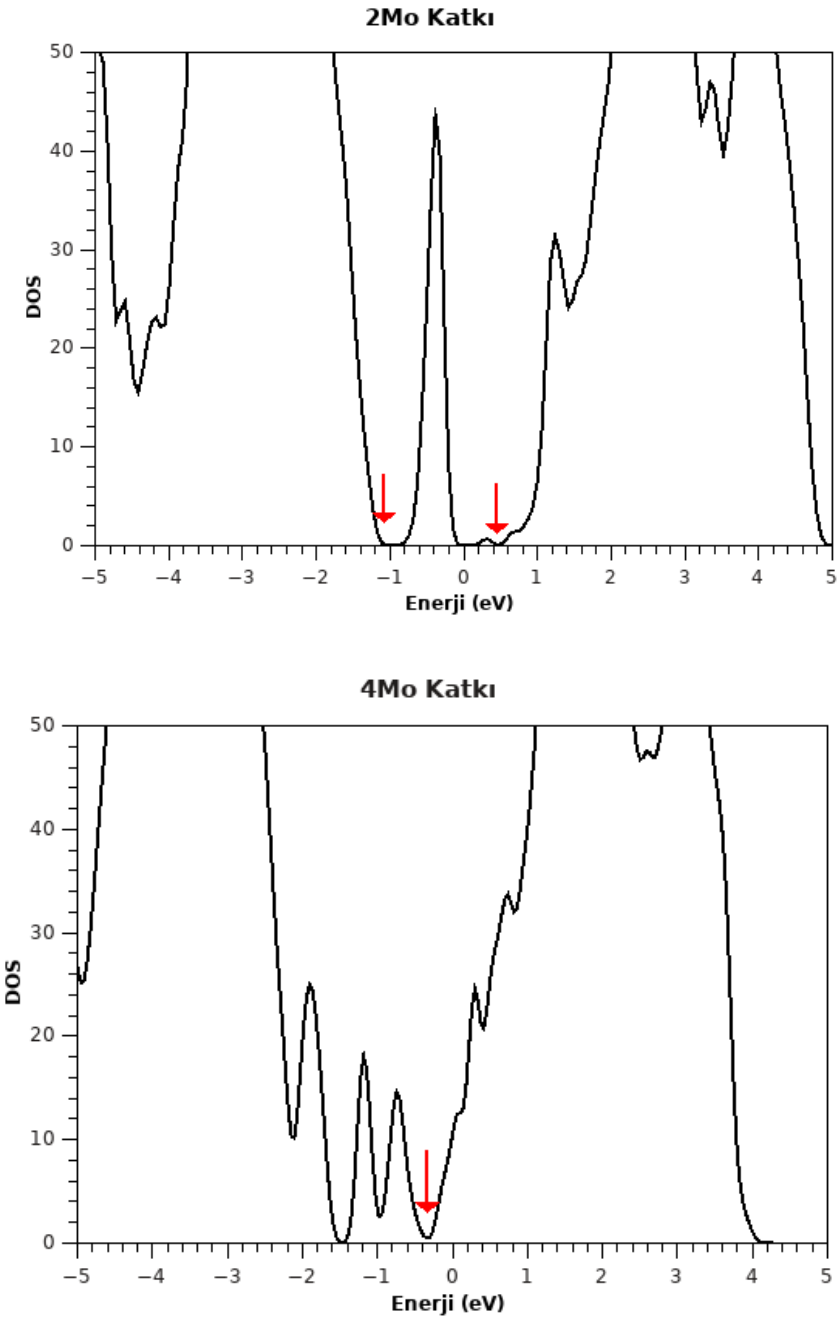
Şekil 21. 2 ve 4 Au atomu katkili Σ3(111) yapinin toplam DOS grafikleri. (HSE06.)

Şekil 21.'da verilen iki grafik ile şekil 20 a) da verilen katkısız yapıların DOS grafiklerinin karşılaştırılmasi sonucunda Au katkı miktarı arttıkça band aralığı (kırmızı düşey oklar arası) daralmaktadır fermi seviyesi iletkenlik bandının içine girmekte olduğu görülmektedir. Diğer taraftan özellikle 4 atom Au katkısının grafiğinde katkı atomları nedeni ile yasak enerji aralığında ilave enerji durum yoğunluğu oluşmaktadır (mavi düşey ok).



Şekil 22. 2 ve 4 Cu atomu katkili Σ3(111) yapinin toplam DOS grafikleri. (HSE06.)

Şekil 22.'de verilen iki grafik ile şekil 20-a)'daki verilen katkısız yapının grafiği ile karşılaştırılmasi sonucunda, gümüş katkısına benzer sonuca ulaşılır. Buna göre 2 Cu katkı ile yasak band aralığı (kırmızı düşey oklar arası) daralmaktadır fermi seviyesi iletkenlik bandının içine yerleşmekte olduğu görülmektedir. Diğer taraftan özellikle 4 atom Cu katkısının olduğu DOS grafiğinde katkıya ait DOS eğrisi görülmektedir. Katkı atomları nedeni ile yasak enerji aralığında ilave enerji durum yoğunluğu oluşmaktadır (mavi düşey ok). Bu durum GGA ile yapılan hesaplamada da görülmektedir.



Şekil 23. 2 ve 4 Mo atomu katkili Σ3(111) yapinin toplam DOS grafikleri (HSE06.)

Aynı şekilde Şekil 23.'De verilen iki grafik ile şekil 20-a)'da verilen katkısız yapının DOS grafikleri ile karşılaştırılı ise yapıaya iki atom katkı durumunda yasak band içinde katkı seviyeleri kendini göstermekdir. Diğer taraftan özellikle 4 atom Mo katkısının olduğu DOS grafiğinde yasak bant içinde ilave seviyeler görülmektedir. Yasak band hemen hemen kaybolmaktadır.

Sonuç olarak band yapı grafiklerinde yasak enerji aralığının katkı miktarı ile azalma yönünde değiştiği belirlenmiştir.

Katkısız Σ3(111) yapının yasak enerji aralığı $E_g = 1.45\ eV$ olarak hesaplanmıştır. Buradan çift kristalin katkı atomu başına yasak enerji aralığındaki değişim ΔE_g aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Tablo 4. Σ3(111) yapıya 2 atom metal katkısı ile yasak band aralığı değişmi

Σ3(111)	Yüzeysel katki kons (atom/cm^2) 2Atom	$E_g\ (eV)$	$\Delta E_g(eV)$
Katkısız	---	1.45	---
Ag	6.578 10^{13}	1.2	0.25
Au	6.578 10^{13}	1	0.45
Cu	6.578 10^{13}	1.2	0.25
Mo	6.711 10^{13}	-	

Tablo 5. Σ3(111) yapıya 4 atom metal katkısı ile yasak band aralığı değişmi

Σ3(111)	Yüzeysel katki kons (atom/cm2) 4Atom	$E_g\ (eV)$	$\Delta E_g(eV)$
Katkısız	---	1.45	---
Ag	1.32 10^{14}	0.7	0.75
Au	1.31 10^{14}	0.2	1.25
Cu	1.32 10^{14}	0.3	1.15
Mo	1.34 10^{14}	0.1	1.35

Diğer taraftan yasak enerji aralığındaki hesaplanan küçülmenin katkı konsanrasyonu ile ilşikisini miktarı mertebe düzeyinde karşılaştırmak amacı ile

$$\Delta E_g = \left(\frac{3q^2}{16\pi\,\varepsilon_o\varepsilon_s}\right)\left(\frac{q^2 N_D}{\varepsilon_o\varepsilon_s kT}\right)^{1/2} \qquad (5)$$

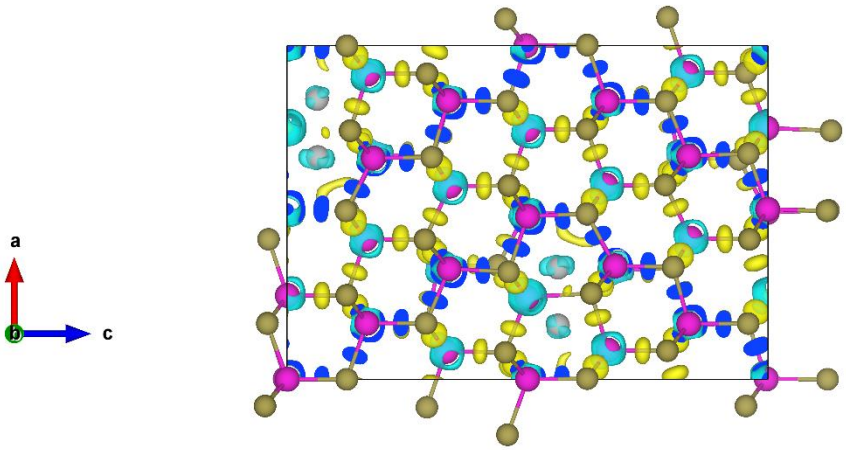
yarı-deneysel ifade kullanılmıştır [47]. Oda sıcaklığı için bu ifade,

$$\Delta E_g = 22.5\left(\frac{N_D}{10^{18}}\right)^{1/2} \qquad (6)$$

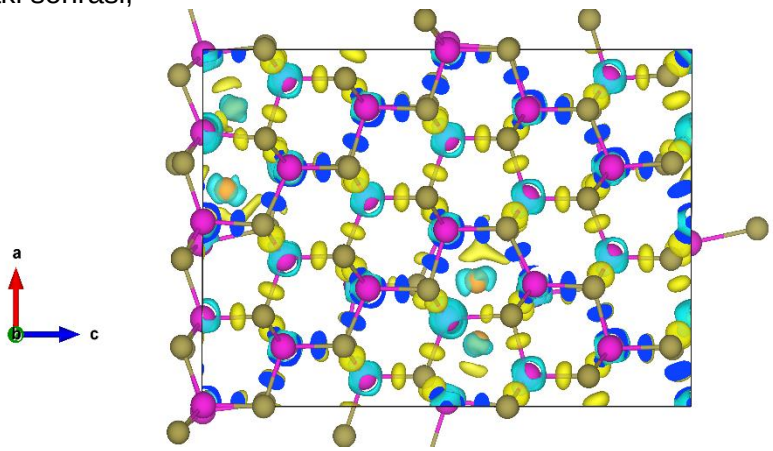
Şekline dünüştürülebilir [47]. Burada q elektron yükü, $\varepsilon_o\varepsilon_s$ sırası ile boş uzayın ve yarıiletkenin dielektrik sabitleri, T mutlak sıcaklık ve N_D katkı konsantrasyonudur. Üzerinde çalıştığımız yapılarda katkıların hacimsel konsantrasyonu 2-atom katkı için $N_D = 5.7x10^{20}cm^{-3}$, 4-atom katkı için $N_D = 1.14x10^{21}$civarındadir.

Buradan 2-atom katki için $\Delta E_g = 0.503\ eV$, 4-atom katkı için $\Delta E_g = 0.759\ eV$ civarında hesaplanmıştır. Bulunan bu sonuçlar Tablo-4 ve Tablo-5 de verilen değerlerde Ag için oldukça yakındır. Bilindiği üzere DFT hesapları sıfır Kelvin içindir. Bu hesaplamada amacımız değişimi mertebe düzeyinde görmekti. Diğer taraftan Oda sıcaklığındaki genleşme nedeni ile atomlar arası değişimin küçük olacağı tahmin edilir ise sonucun mertebe açısından karşılaştırılabilir olduğu düşünülmektedir.
Çift kristal yapıda katkı arayer katkı olduğunda sistem elektron olarak zengindir. Oluşan ilave yük yoğunluğunun nerede olabileceğini ve bağ tipini belirlemek için yük yoğunluğu hesaplamaları yapıldı. İlgili grafikler aşağıdaki gibidir.

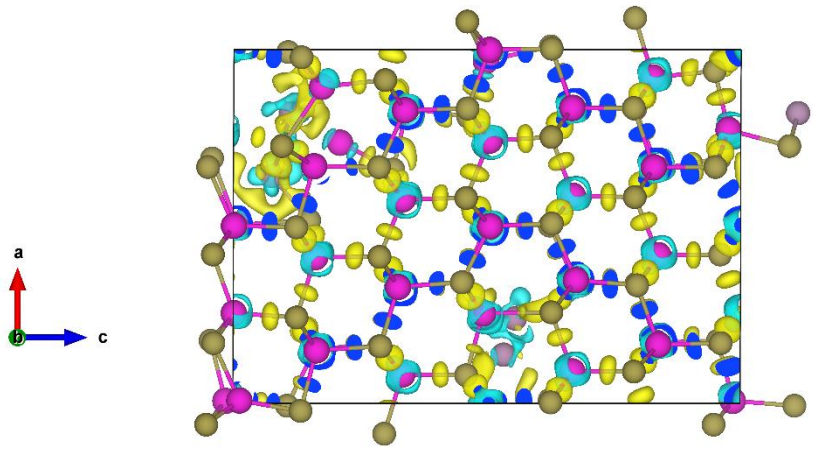
Ag katki sonucu yük yoğunluğu dağilimi,



Au katki sonrasi,



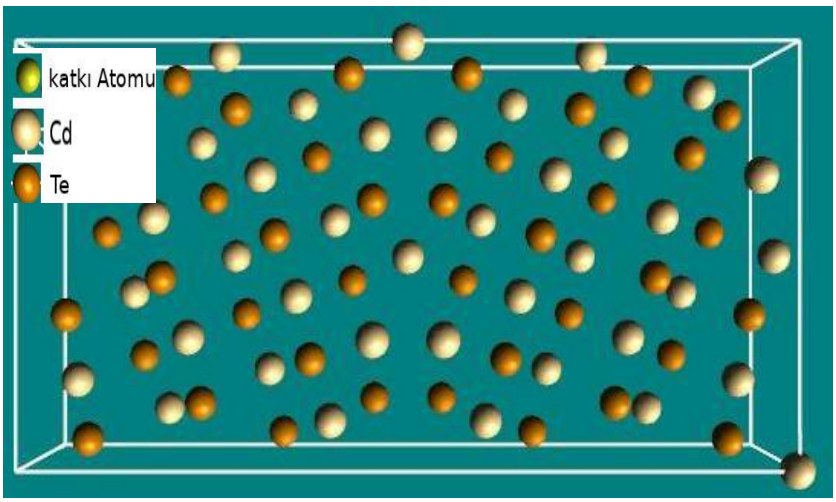
Mo katki sonrasi,



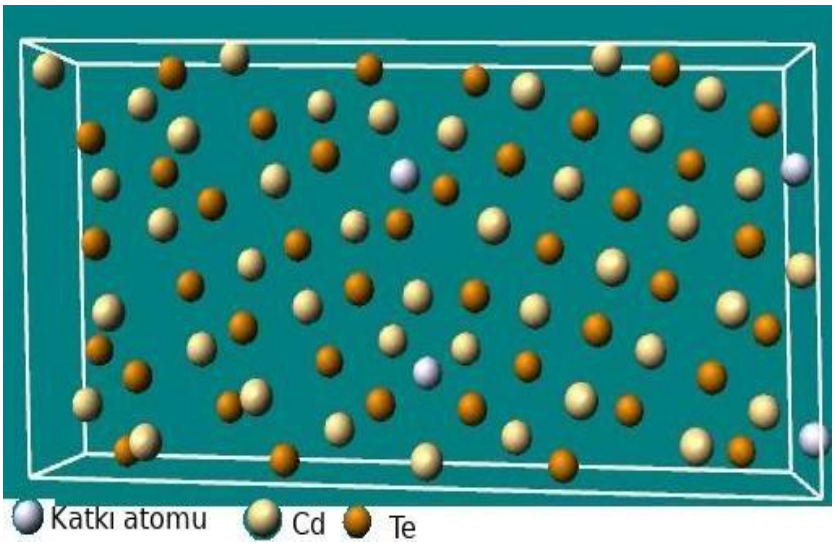
Şekil 24. Sırası ile Ag, Au ve Mo Katkı atomlu Σ3(111) yapinin yük yoğunluk dağılımı grafiği.

Her üç grafikten de anlaşıldıgı üzere atomlar arası elektron yoğunluğu olduğundan Kovalent-Bağ mevcuttur. Katkı sebebi ile ilave elektron yoğunluğu tanecik sınırları içinde katkı atomları çevresinde kendini göstermektedir.

Benzer şekilde metal katkısının Σ5(210) yapıda TS'nin elektronik özelliklerine etkisini incelemek amacı ile yapının DOS ve Bandyapı hesapları yapılmıştır.



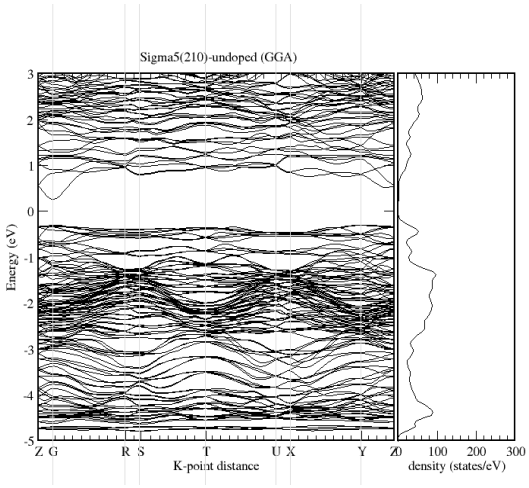
Şekil 25. Katkısız Σ5(210) yapı.



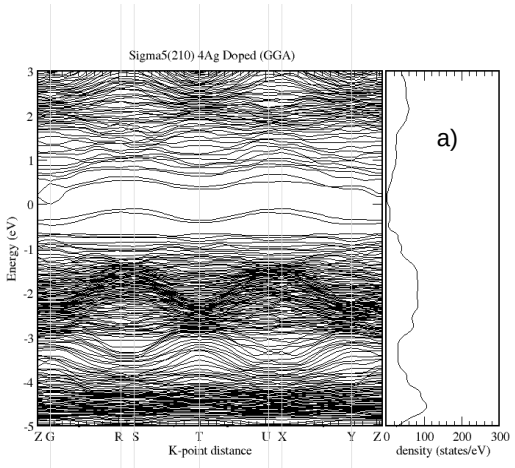
Şekil 26. 4 atom katkılı Σ5(210) yapı.

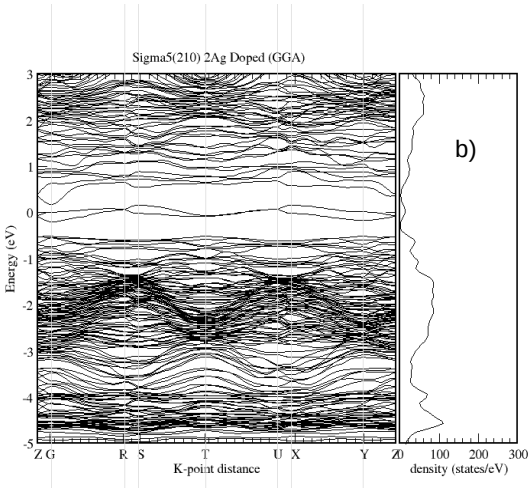
Hesaplamalar GGA ve Hybrid fonksiyonel ile ayrı yapılmıştır. Σ5(210) yapı için Cut-off Enerji 400eV ve K-Noktası örneklemesi olarak Monkhorst Pack 4x2x2 şeklinde belirlenmiştir (Gamma merkezli).

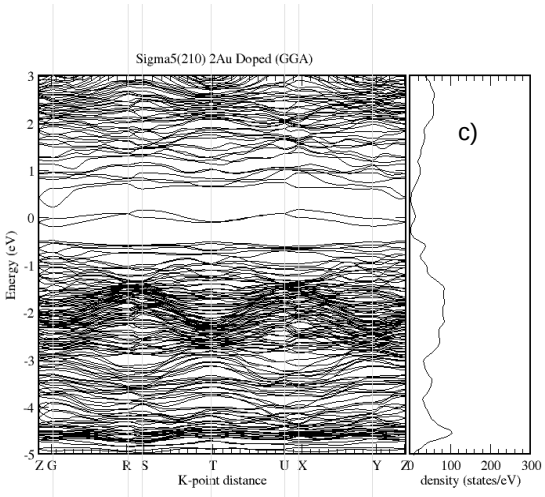
Elde edilen sonuçlar Şekil-27 ve Şekil-28 de verilmiştir. GGA ile hesaplanan katkısız Σ5(210) yapının DOS ve band yapı grafikleri

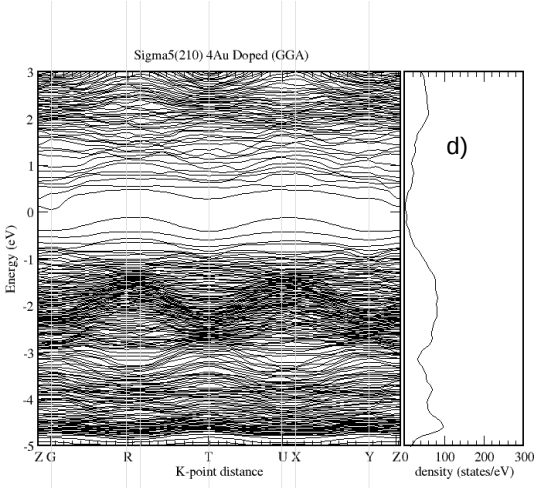


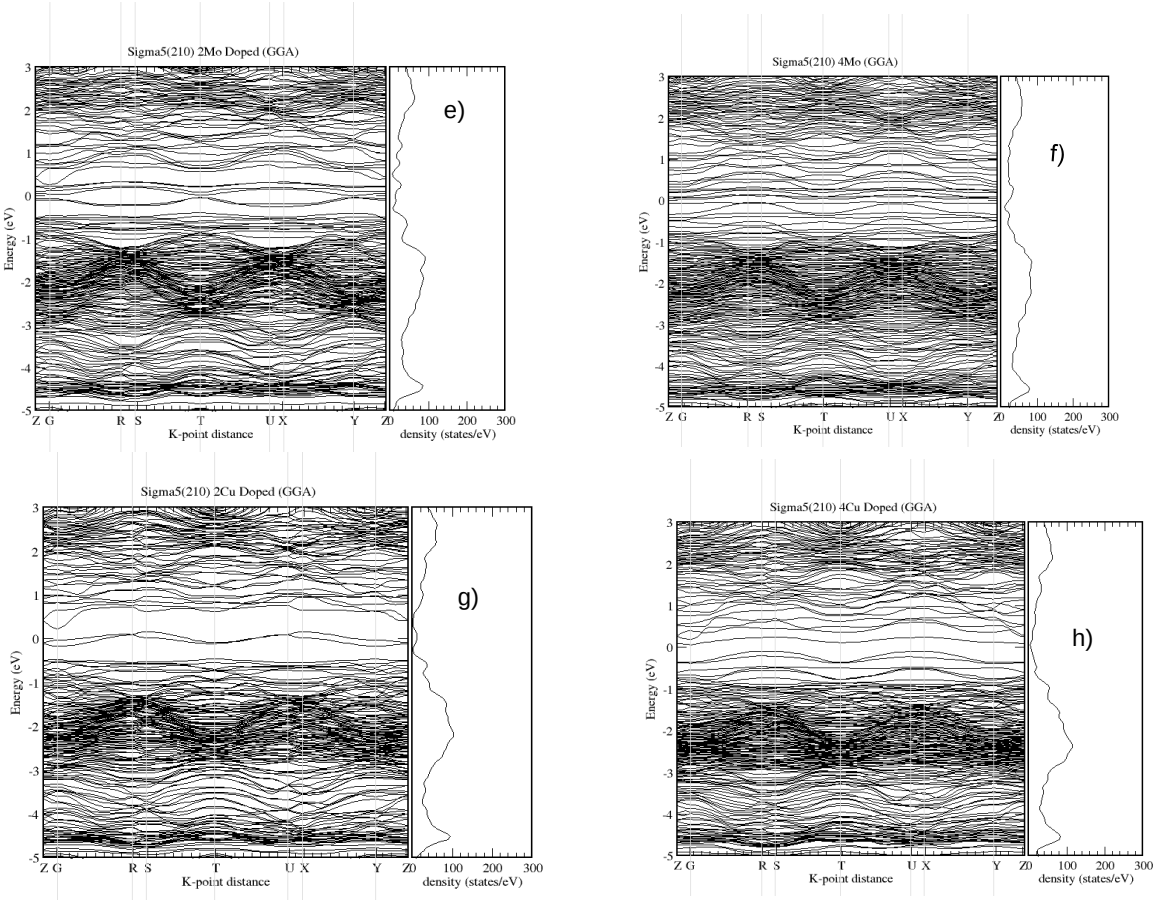
Şekil 27. Katkisiz Σ5(210) yapinin DOS band yapı grafiği







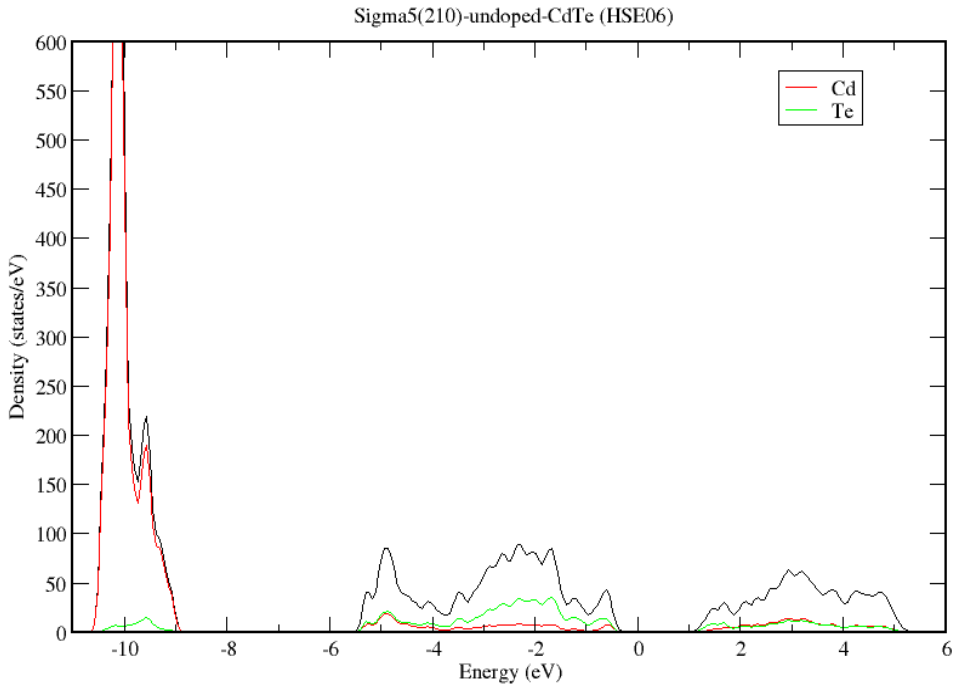




Şekil 28. a) 2-Ag, b) 4-Ag, c) 2-Au, d) 4-Au, e) 2-Cu, f) 4-Cu, g) 2-Mo, h) 4-Mo atomu katkili Σ5(210) yapinin DOS bandyapı grafiği.

Şekil 27 ve 28'de Görüldüğü üzere katkı miktarı ile yasak band aralığı azalmakta iletkenlik bandının minimumu ile değerlik bandının maksimumu birbirine yaklaşmakta özellikle Mo katkıda ise bu iki band içiçe geçmektedir. Katkı ile fermi seviyesi de iletkenlik bandına yerleşmektedir.

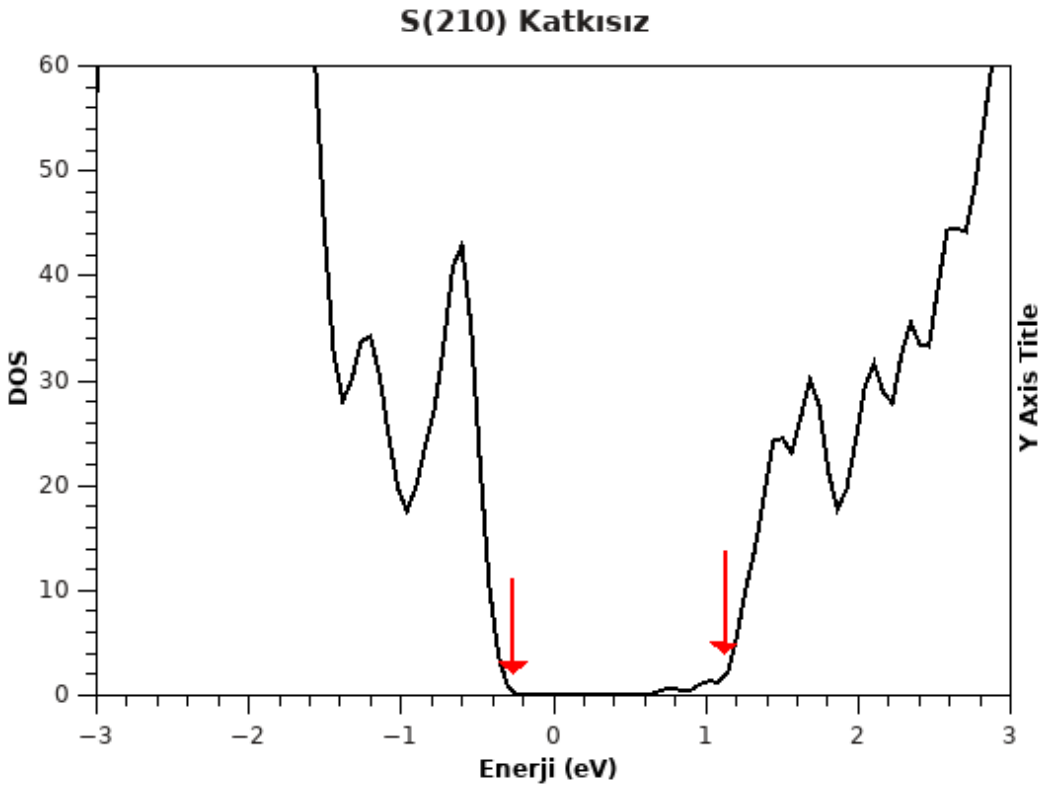
Yine aynı düşüne ile GGA hesapları deneysel verilerin oldukça altında sonuçlar verdiğinden, band aralığını deneysel verilere yakın olarak elde edilebilmesi ve geniş enerji aralığında görebilmek amacı ile yukarıdaki yapılar için DOS hesabı Hybrid fonsiyonel (HSE06) ile tekrarlanmıştır. Katkisiz Σ5(210) yapinin DOS yapisi aşağidaki gibidir. Siyah renk toplam DOS, kırmızı Cd, yeşil Te atomlarına ait DOS katkısını göstermektedir.



Şekil 29. Katkısız Σ5(210) yapinin toplam DOS ve atomların yerel dos eğrileri.

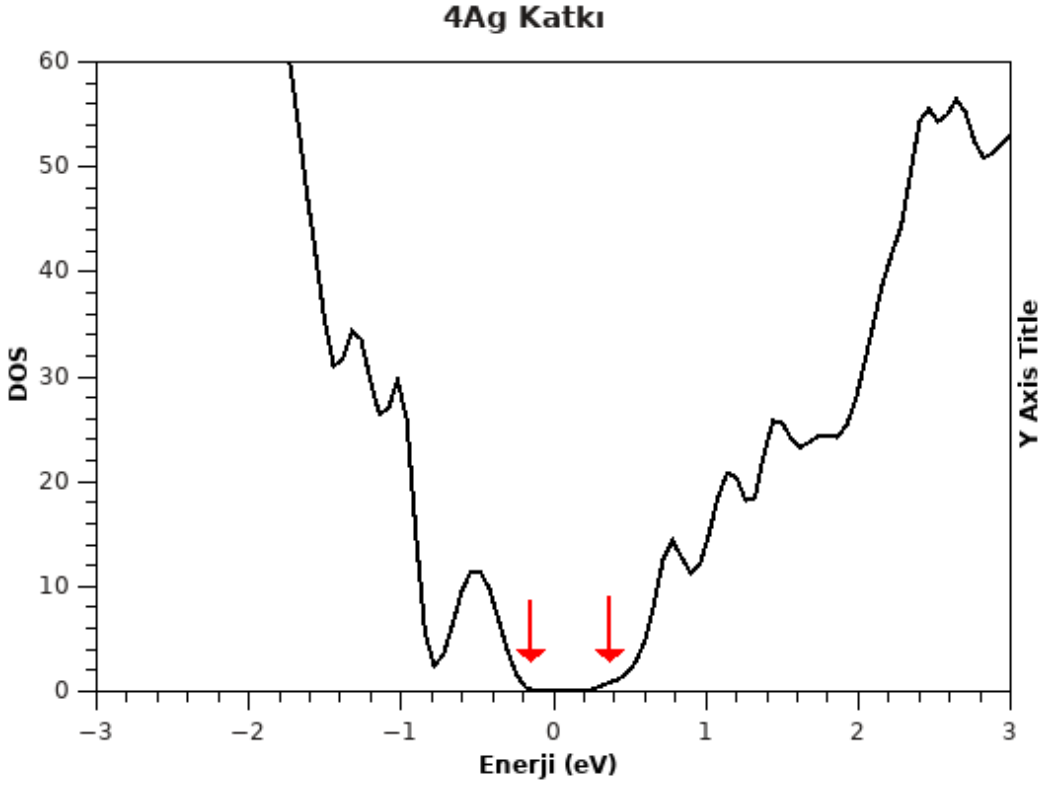
Şekil-29 da katkısız Σ5(210) yapının geniş enerji aralığında toplam DOS ve local DOS eğrileri verilmiştir. Fermi seviyesi civarında DOS eğrileri Şekil 30 dedir.

Band aralığının ve katkı ile değişminin belirlenmesi amacı ile daha detaylı çizilen grafikler Şekil 31-34 de verilmiştir.

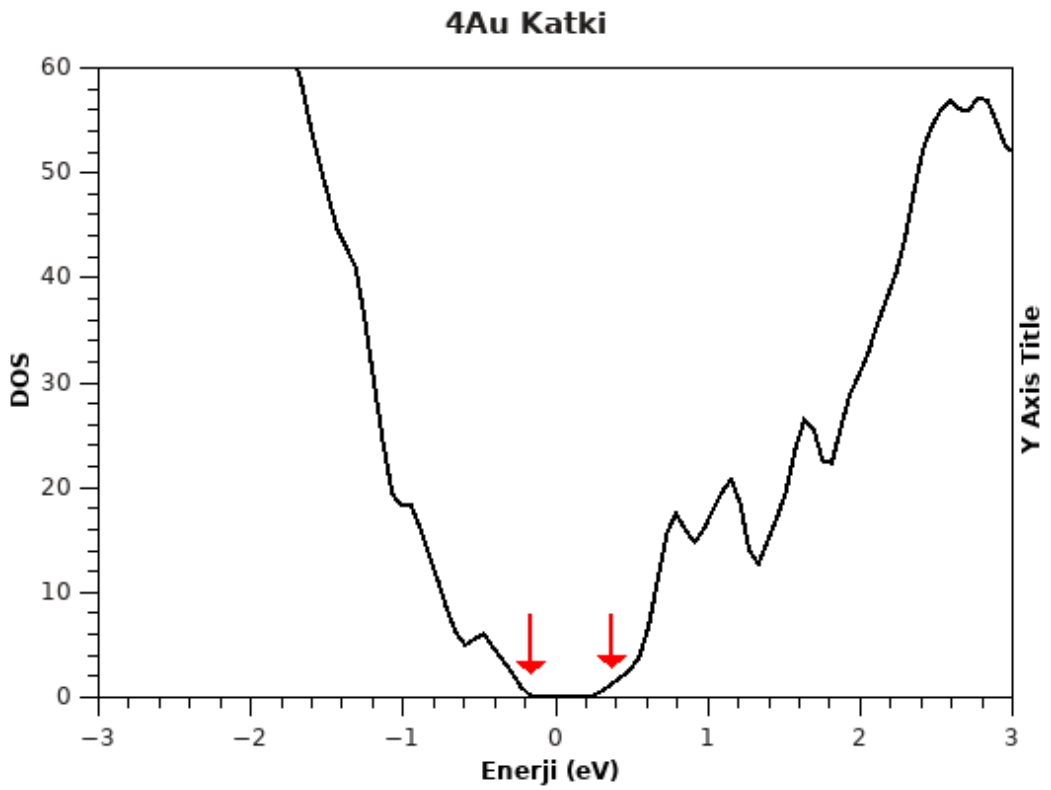


Şekil 30. Katkısız Σ5(210) yapinin DOS grafiği.

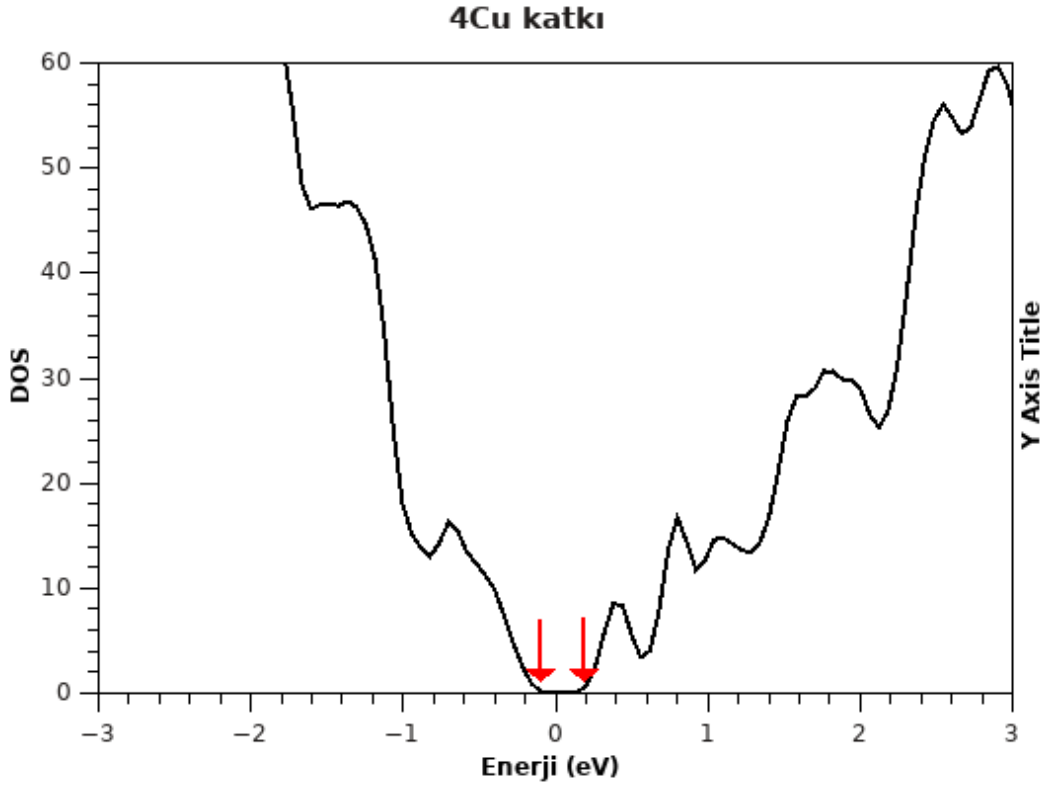
Şekil 30'dan görldüğü üzere katkısız tanecikli yapının yasak enerji aralığı 1.4eV civasındadır. Tanecikli çift kristal yapıya uygulanan katkı ile band yapıdaki değişim aşağıdaki DOS grafiklerinde gösterilmiştir.



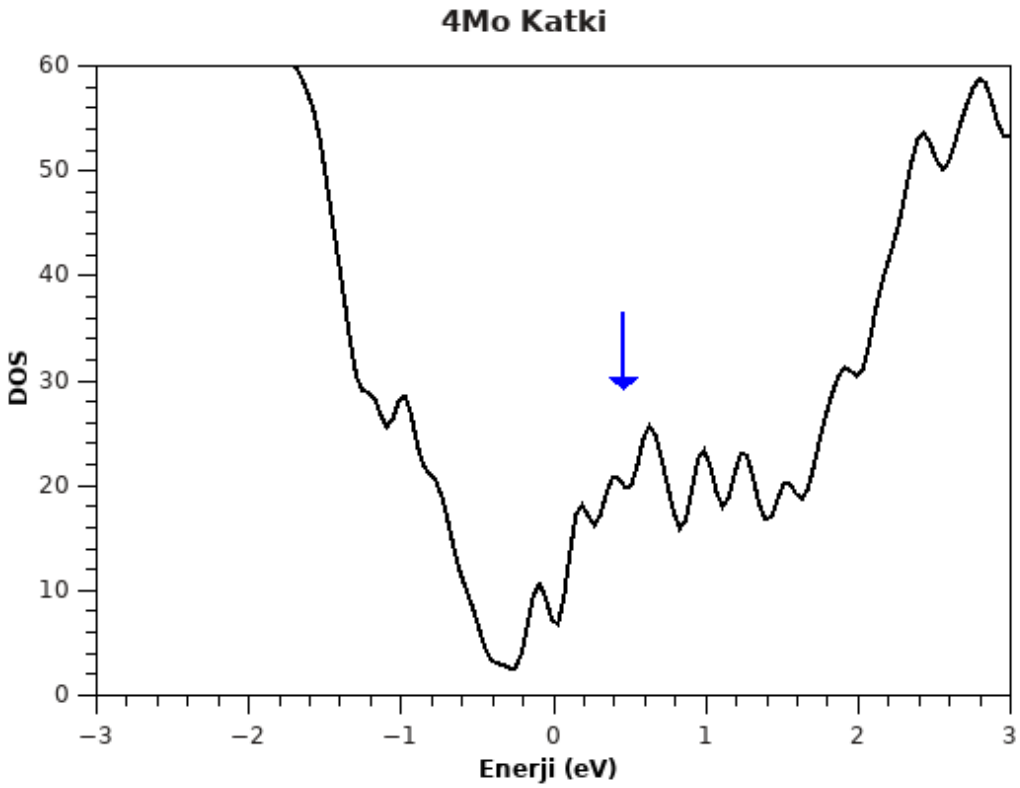
Şekil 31. 4 atom Ag katkili Σ5(210) yapinin DOS grafiği.



Şekil 32. 4 atom Au katkili Σ5(210) yapinin DOS grafiği.



Şekil 33. 4 atom Cu katkili Σ5(210) yapinin DOS grafiği.



Şekil 34. 4 atom Mo katkili Σ5(210) yapinin DOS grafiği.

Grafiklerde elde edilen yasak band aralığındaki değişim Tablo 6'da verilmiştir.

Tablo 6. $\sum 5(210)$ yapının yasak enerji aralığının katkı ile değişimi

$\sum 5(210)$	(4 Atom katki) yüzeysel katki kons (atom/cm^2)	Yasak band $E_{gap}(eV)$	ΔE_{gap}
Katkisiz	------	1.4	
Ag	2.096 10^{14}	0.6	0.8
Au	2.098 10^{14}	0.5	0.9
Cu	2.074 10^{14}	0.3	1.1
Mo	2.049 10^{14}	0	1.4

Yukarıdaki şekillerden görüldüğü üzere katkı direkt geçiş özelliğini korumakla birlikte yasak bandı daraltmaktadır. Yapıya Molibden katkısı yasak enerji aralığını ortadan kaldırmaktadır.

Katkı nedeni ile Yasak band arlığıdaki değişimi (6) numaralı yarı denesel bağıntı ile hesapladığımızda $N_D = 1.3x10^{21}cm^{-3}$ için $\Delta E_g = 0.82\ (eV)$ olarak hesaplanmıştır. Sonuç özellike Ag katkı için uyumludur.

Yerel Potansiyel hesapları:
Çift kristal yapının elektriksel karakteristiğini belirleyen band diyagramlarını belirlemek amacı ile Σ5(210) yapı için ortalama yerel potansiyel hesaplari, yapılmıştır. Aşağıda verilen grafikler düzlemsel ortalama potansiyeli vermektedir (Planar Averaged Potential). Burada hesaplamalar

$$\bar{V}(z) = \frac{1}{S}\int V(r)dxdy$$

İntegraline gore yapılmıştır.

Çift kristalin Z-ekseni boyunca elde edilen yerel potansiyelin tanecik sınırlarında yüksekliğinin arttığı görülmüştür. Çift kristal yapı boyunca band kenarlarını belirlemek için sıralı potansiyelin değişimi yöntemi (potential lineup) kullanılmaktadır.

Bu yönteme gore valans band offset (ΔV_{VBO}) miktarını belirlemek için

$$\Delta V_{VBO} = \Delta V_{izole} + \overline{\overline{\Delta V}}_{lineup}$$

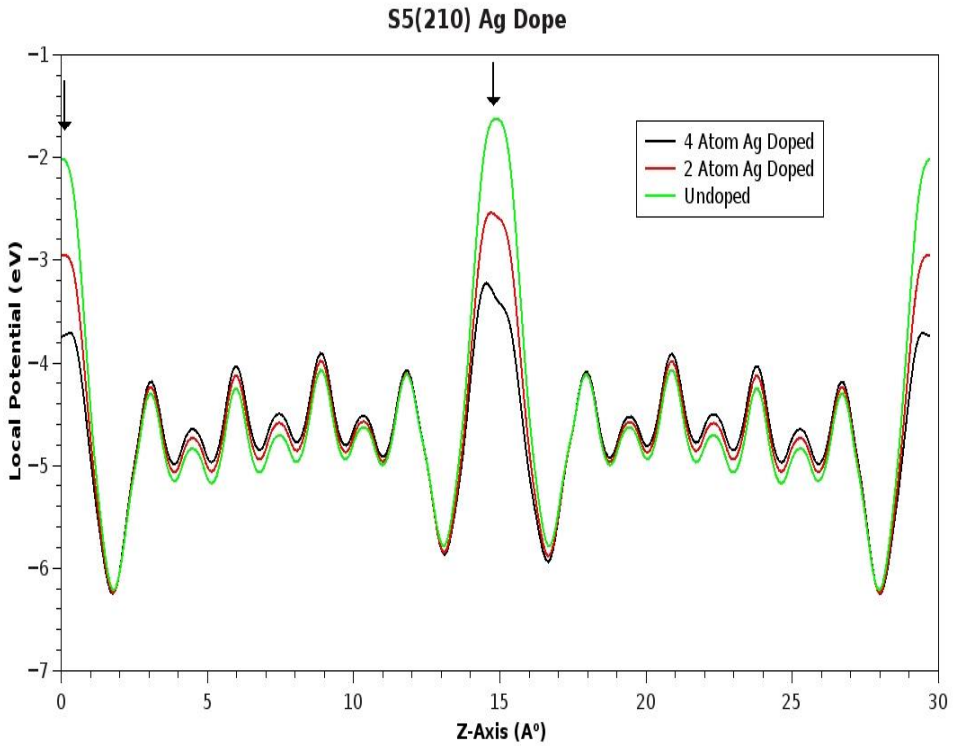
İfadesi kulanılmıştır [44,45,48,49,50,51]. İlgilendiğimiz tanecik sınırlı yapı çift kristal yapıdır. Yapıdaki her bir kristal benzer band aralığı değerini ve çıkış işi değerini vermektedir. Dolayısı ile formülün sağ tarafındaki ilk terim sıfır olmalıdır. Bu durumda tanecikli yapıda valans band offset değeri,

$$\Delta V_{VBO} = \overline{\overline{\Delta V}}_{lineup}$$

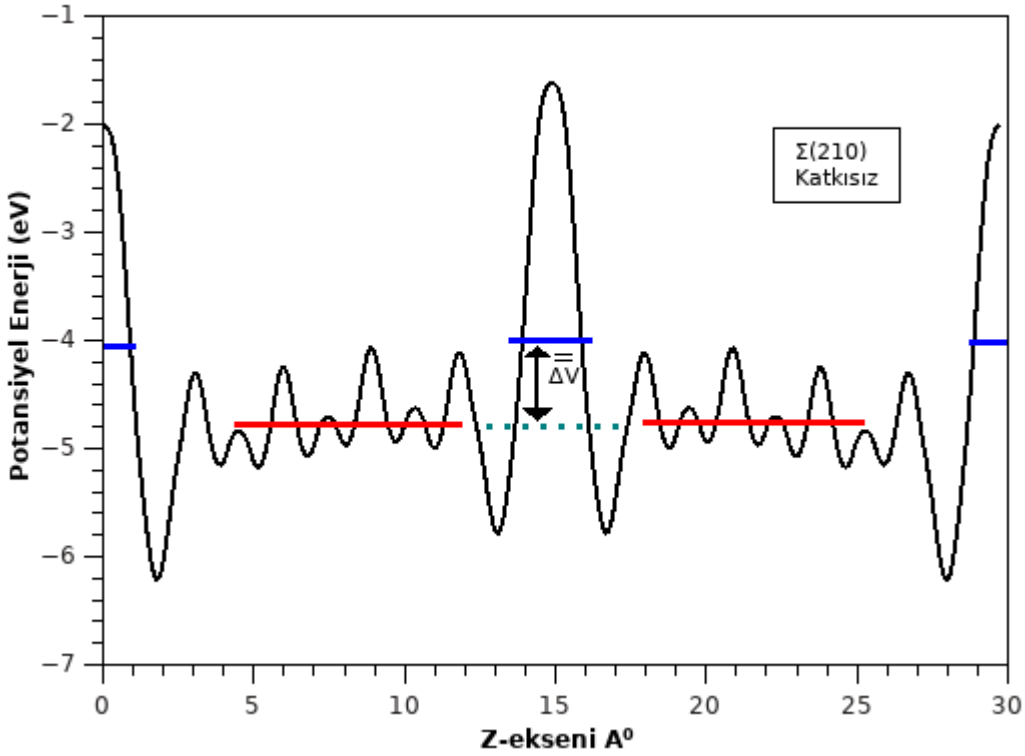
Olup tum yapı boyunca bandın değişimi yerel potansiyelin kristal boyunca değişimi ile verilebilir. Bu nedenle grafiklerde düzlemsel ortalaması verilen potansiyel enerjinin makroskopik ortalaması

$$\bar{\bar{V}} = \frac{1}{L}\int \bar{V}(z)dz$$

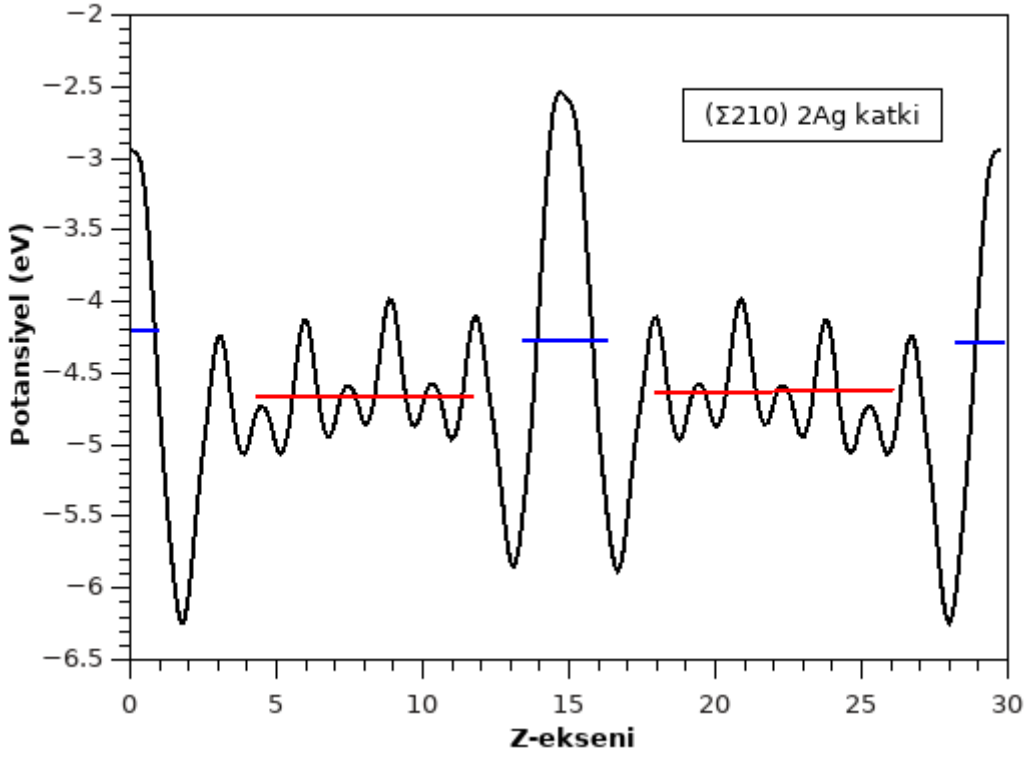
İfadesi ile alınarak kristal boyunca tanecik ve tanecik sınırı için ayrı ayrı hesaplanarak ΔV_{VBO} değişimi katkı miktarına bağlı olarak belirlenmiştir. Aşağıdaki grafiklerde makroskoik ortalamaları alınan bölgeler yatay düz çizgilerle belirtilmiştir. Her iki bölgenin sınırı yapı periyodikliğinin bozulduğu noktalar olarak belirlenmiştir. Katkı ile ΔV_{VBO} azalmaktadır. Grafiklerden elde edilen sonuçlar Tablo-7'de verilmiştir.



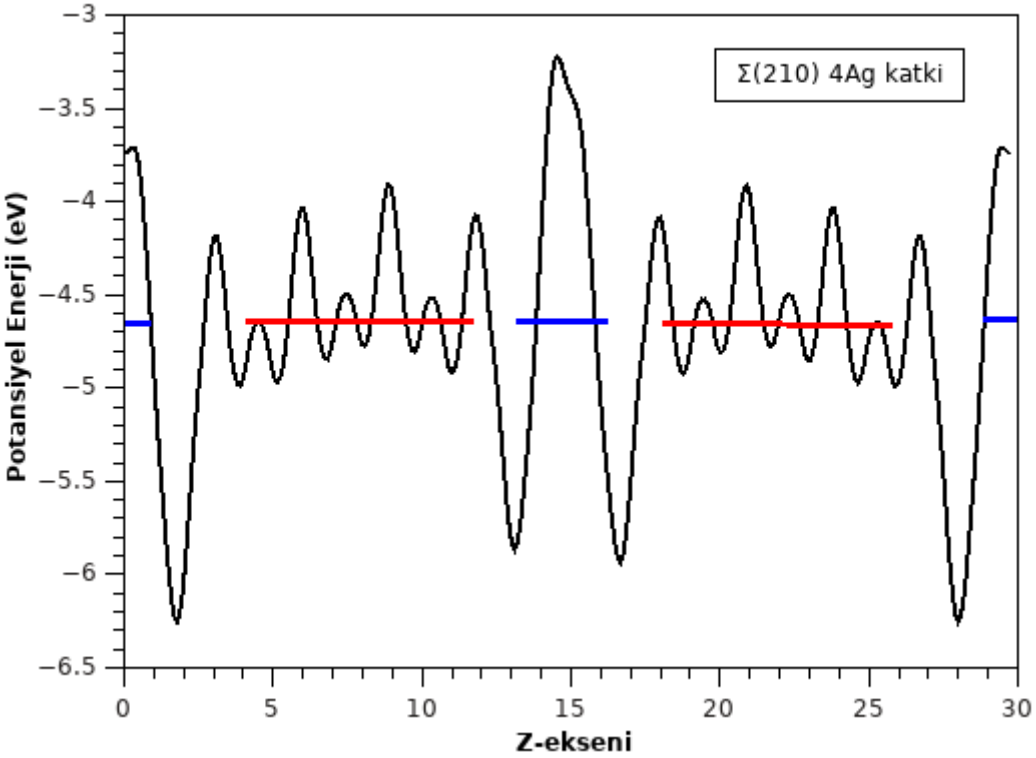
Şekil 35. 2 ve 4 Ag atomu katkili Σ5(210) yapinin Yerel Potansiyelin Z-ekseni boyunca değişimi grafiği.



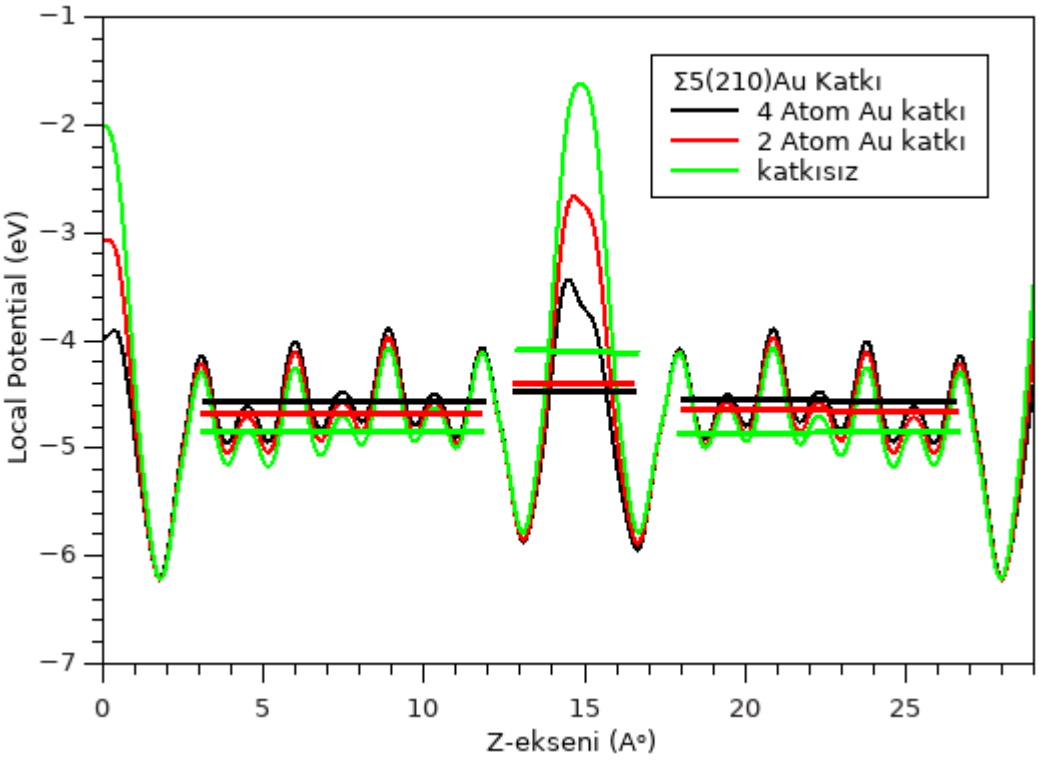
Şekil 36. 2 ve 4 Ag atomu katkili Σ5(210) yapinin Yerel Potansiyelin Z-ekseni boyunca değişimi grafiği.



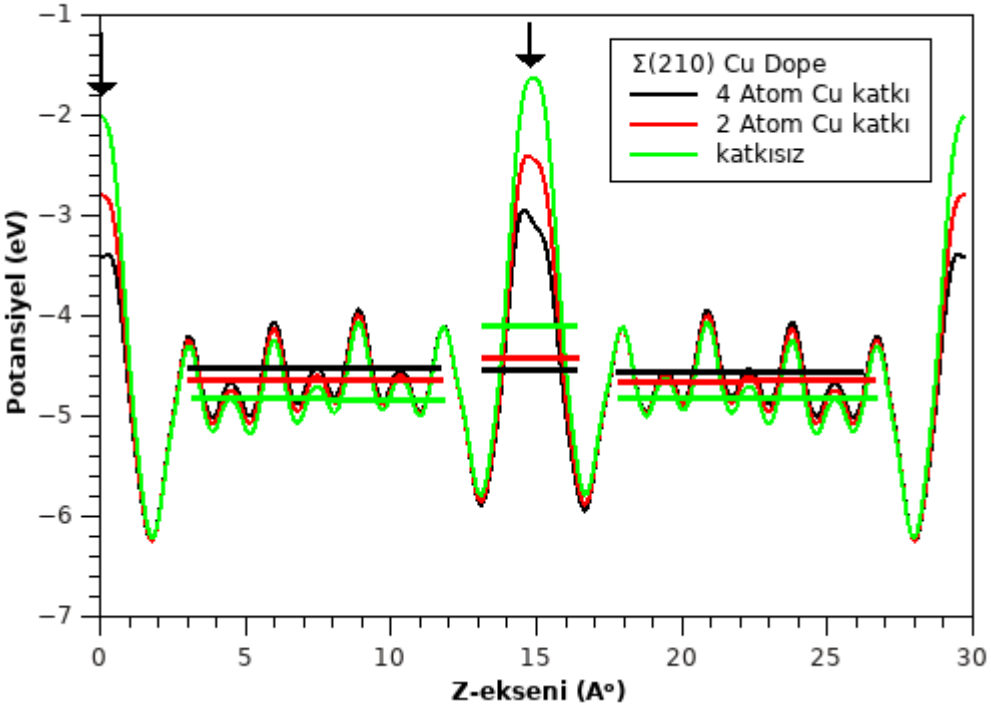
+



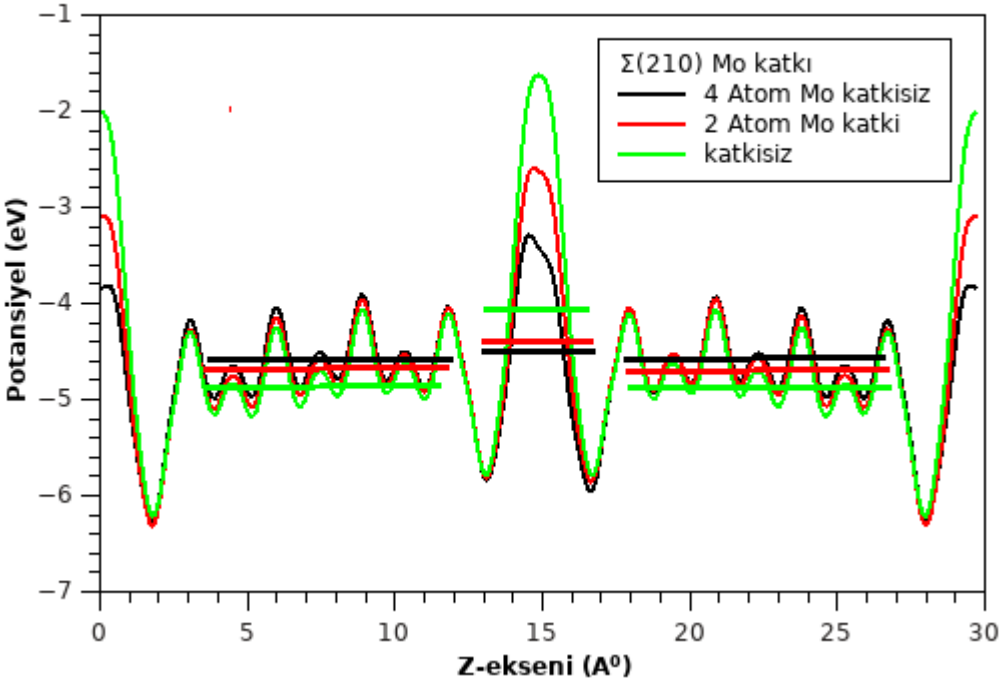
Şekil 37. 2 ve 4 Ag atomu katkili Σ5(210) yapinin Yerel Potansiyelin Z-ekseni boyunca değişimi grafiği.



Şekil 38. 2 ve 4 Au atomu katkili Σ5(210) yapının Yerel Potansiyelin Z-ekseni boyunca değişimi grafiği.



Şekil 39. 2 ve 4 Cu atomu katkili Σ5(210) yapinin Yerel Potansiyelin Z-ekseni boyunca değişimi grafiği.

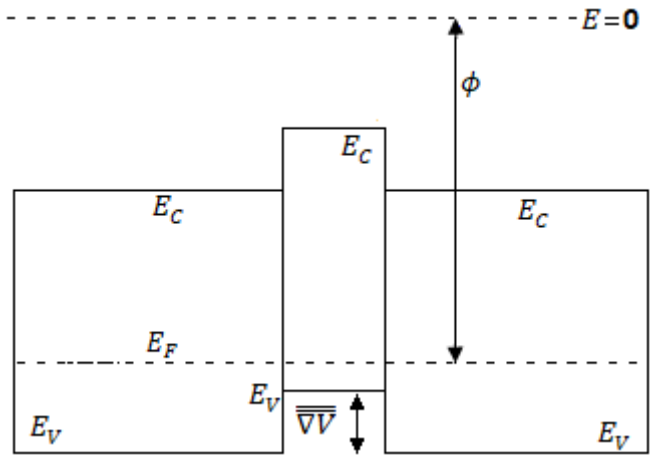


Şekil 40. 2 ve 4 Mo atomu katkili Σ5(210) yapinin Yerel Potansiyelin Z-ekseni boyunca değişimi grafiği.

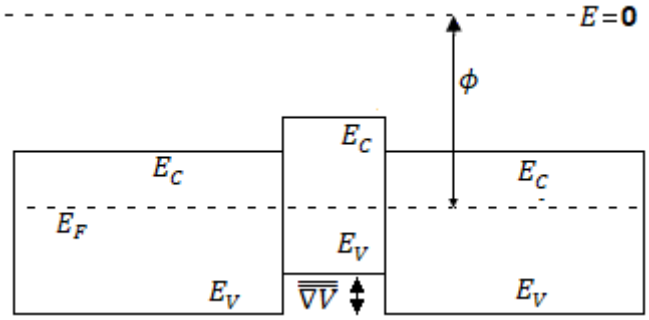
Tablo 7. Makroskobik ortalama potansiyelin katkı ile değişimi.

	$\sum 5(210)$	$\overline{\overline{\Delta V}}\ veya\ \Delta V_{VBO}(eV)$
	Katkisiz	0.69
Katkı atomları	2-Ag	0.24
	4-Ag	0.01
	2-Au	0.138
	4-Au	0.004
	2-Cu	0.22
	4-Cu	0.009
	2-Mo	0.169
	4-Mo	0.003

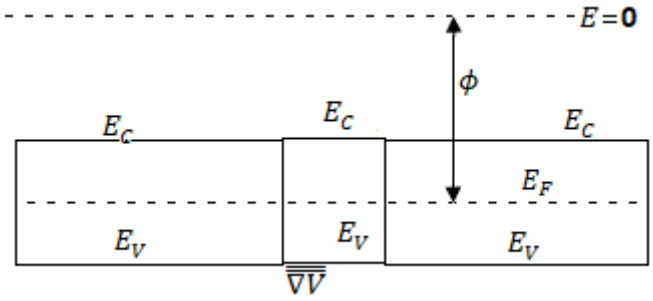
Tablo 7'de verilen elde edilen $\overline{\overline{\Delta V}}(eV)$ ve Tablo 6'da verilen ilgili katkının E_{gap} değerlerine göre, çift kristal boyunca çizilen band diyagramı aşağıdaki gibidir.



Şekil 41. Karkisiz $\sum 5(210)$ yapının band diyagramı. Burada yasak enerji aralığı $E_g = E_C - E_V$ olup değeri tablo Egap de verilmiştir.



Şekil 42. 2Atom katkili $\sum 5(210)$ yapının band diyagramı. Burada yasak enerji aralığı $E_g = E_C - E_V$ olup değeri tablo Egap de verilmiştir.



Şekil 43. 4 Atom $\sum 5(210)$ yapının band diyagramı. Burada yasak enerji aralığı $E_g = E_C - E_V$ olup değeri tablo Egap verilmiştir.

Şekil 43' de verilen ilk grafik katkısız $\sum 5(210)$ yapının band diyagramını ikinci ve üçüncü verilen ise katkı durumda band diyagramını vermektedir. Band diyagramlarından görüldüğü üzere katkı ile yasak enerji aralığı küçülmekte, diğer taraftan çift kristalin sınır yüzey sınırında meydana gelen potansiyelin yüksekliği azalmaktadır.

Projede yapılması planlananlar kısmında belirtildiği gibi, minimum enerjiye sahip çeşitli tanecik sınırlı yapılar araştırılırken elde edilen, özellikle yüksek açılı (θ >15^o) farklı TS yapılarda atom sayısı 120'nin üzerine çıkmaktadır. Bu miktardaki atom sayısı DFT hesaplamalarda birkaç hafta ya da aylara varabilen hesaplama zamanı gerektirmektedir. Çalışmalarımızı kaynakları sınırlı hesaplama kümesi ortamında gerçekleştirdiğimizden bazı hesaplamalar zaman kaybına sebep olmuştur. Projenin yetişebilmesi ve özgün değerinin ortaya konabilmesi açısından hesaplama için kullanılan kaynak azlığı sebebi ile çalışmalarımızı 100 atom ihtiva eden tanecik sınırları olan katkısız 96 atomlu Σ3(111) ve yine katkisiz 80 atomlu Σ5(210) yapılar ile sınırlandırdık. Diğer taraftan 128 üzeri atomlu ZnS yapıda süper hücre CdTe yapıda metal katkı seviyelerini belirleme çalışmalarına başlanılmış ve devam etmektedir.

4. Bulgular ve Tartışma

Bu projede TS Σ3(111) yapı için yapılan çalışmada tanecik yapı oluşum enerjisi 0.865eV olarak belirlenmiştir bu sonuç literatüre yakın bir sonuçtur [42]. Yapı içinde bulunan atomların ve katkı atomlarının kovalent bağla bağlı oldukları belirlenmiştir. Diğer taraftan Tablo-2 verildiği gibi katkı atomlarının kusur oluşum enerjilerinin negatif olması katkılı yapının deneysel olarak üretilebileceğini ve bu yapının kararlı olabileceğini göstermektedir.

Katkısız Σ3(111) yapının yasak enerji aralığı Eg=0.743eV (GGA), 1.45eV (HSE06) olarak belirlenmiş olup direkt band yapı özelliği göstermektedir. Σ3(111) yapının band yapısı katkı ile keskin daralmakta ve fermi seviyesi iletkenlik bandının içine yerleşmektedir. Katkı miktarı arttıkça (Özellikle gümüş atomu) yasak band aralığıdaki daralma miktarı da artmaktadır. Bu durum HSE06 hybrid fonksiyonel ile yapılan DOS grafiklerinde de net bir şekilde görülmektedir. Katkısız iken direkt geçişli bant özelliği gösteren yari iletken yapı katkı ile yozlaşmış (dejenere) yarı iletkene dönüşmektedir özellikle bu durum Ag katkıda kendini belirgin olarak göstermektedir. $1x10^{19}cm^{-3}$ katkı konsantrasyonuna sahip yarıiletkenler yozlaşmış yarıiletken özelliğindedir [47]. Bu çalışmadaki yarıiletken çift kristaller $1x10^{19}cm^{-20}$ ve $1x10^{21}cm^{-3}$ konsantrasyona sahipti.

Dejenere yarıiletkenlerde katkı etkisi ile fermi seviyesi ya valans ya da iletkenlik bandına yaklaşır ya da bu bantlara geçiş gösterebilir. Bununla birlikte katkı atomları yasak bant içinde kendi enerji durum yoğunluğunu ortaya koyabilir ki Σ3(111) yapıya metal katkısı arttıkca iletkenlik bandının alt sınırında bu ilave DOS seviye belirginleşmektedir. Diğer taraftan bu çalışmada yapıya 2 atom Cu ve Au katkı yozlaşmış yarı ileken band yapısı özelliği gösterirken katkı miktarı arttırıldığında (4 Atom katkı) yasak band aralığında katkı enerji seviyesi olarak kendini göstermektedir. Mo katkı seviyeleri 2 atom katkıda belirginleşirken, 4 Atom Mo katkı band yapının içiçe geçmesine sebep olur.

Dejenere yarıiletkenlerin elektronik iletkenlikleri metallere benzerler. Düşük dirence sahiptirler. Bu nedenle güneş pili eklem çalışmalarında Σ3(111) yapılı tanecik sınırlarına yapılacak metal katkısı o bölgede yozlaşmış yarıiletken oluşturacak ve elektriksel direnci azaltacaktır. Bu durum fotovoltaik akımın dış dünyaya daha az kayıpla ulaşmasına yardımcı olacaktır. Tanecik aralarına Metal katkı bu anlamda güneş pili verimini arttıracaktır.

Diğer taraftan Σ5(210) yapının oluşum enerjisi 4.977eV olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar yine [42] de bulunan sonuca yakınlık göstermektedir. Yapılan yükyoğunluğu hesaplarında yapıdaki atomlar arası ve katkı atomlarının evsahibi atomlar ile kovalent bağlı olduğu görülmüştür. Bununla birlikte Tablo-3 de verildiği üzere katkı atomlarının kusur oluşum enerjilerinin negatif çıkması katkılı yapının gerçekte oluşabileceğini ve bu yapının kararlı olabileceğini göstermektedir. 1.4eV Direkt bant yapıya sahip olan katkısız Σ5(210) yapı, Σ3(111) den farklı olarak, Ag, Au, Cu katkıları neticesinde elde edilen DOS sonuçları bu yapının yasak band aralığının katkı ile keskin daraldığını göstermektedir. Tablo-6 verildiği üzere katkının cinsine bağlı olarak Eg değeri 0 ile 0.6 eV arasında değişmektedir. Bu durum, sature edilmiş katkılarda bu band aralıgının daha küçük değerlere inebileceğini gösterir. Katkı ile kontrollü olarak daraltılmış bant aralığında ufak termal ya da küçük enerjili fotonlar ile valans bandından iletkenlik bandına geçen yük taşıyıcı miktarı artacaktır. Sonuç olarak CdTe absorblayıcı bölgenin metal kontak sebebi ile katkılı bölgesinin direnci ışık altında düşük direnç özelliğinde olacaktır. Düşük direnç benzer şekilde akım nedeni ile oluşacak güç kaybını azaltacaktır.

Ortalama yerel potansiyel hesaplarında katkısız Σ5(210) yapıda tanecik sınırında 0.69eV büyüklüğünde potansiyel bariyeri oluşmaktadır (Tablo-7). Oluşan bu bariyer yük taşıyıcılarının yarıiletken içinde akım yoğunluğu yönüne bağlı olarak ilerler iken aşmaları gereken potansiyel engel teşkil eder, dolayısı ile güneş pilerinin verimini olumsuz yönde etkiler. Yine Tablo-7 görüldüğü üzere bu bariyer yüksekliği katkı ile keskin azalmakta olup 4-atom katkıda 0.01eV değerlerine düşmektedir öyle ki oda sıcaklığındaki yük taşıyıcıları termal enerjileri ile bu engeli aşabilirler. Bu durum Güneş pilinin verimini olumlu yönde doğrudan etkileyecektir.

Σ3(111) yapı için yapılan yerel potansiyel hesaplarında tanecik sınırlarında potansyel engelin olmadığını ve katkıya bağlı olarak band diyagramın önemli ölçüde değişmediği hesaplanmıştır.

Sonuç

Foton absorblayıcı altlık olarak CdTe kulanılan ince film güneş pillerinde tanecik sınırı mutlaka oluşmaktadır. Bu projede yapılan çalışmada tanecikli yapının tipine ve yapılan katkı metalinin miktar ve cinsine bağlı olarak band yapı ve tanecik sınırında oluşan potansiyel engeli davranışı hesaplamalar ile öngörülebilirdir. Bu bilgiler ışığında üretilecek ince filmlerde tanecik tipinin ve katkı metali konsantrasyonun kontrollü üretimi hem verimi arttıracak hem de hesaplamalar ışığında yapılacak olan stokiyometrik katkı malzeme kaybını azaltacaktır.

Bu projede CdTe yarıiletkeni için yapılan hesaplar, hem güneş pillerinde hem de aygıt olarak kullanılan diger ikili ve üçlü bileşik yarı iletkenlere de ışık tutacaktır.

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar uluslararası indeksli dergilerde yayınlanacaktır. İlk makale dergiye gönderim aşamasında olup diğer ikisi hazırlık aşamasındadır. Ön basımları henuz mevcut değildir.

5. REFERANSLAR

http://link.springer.com/article/10.1007%2Fs11664-013-2702-0#page-1

http://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1208/1208.5078.pdf

http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/114/17/10.1063/1.4828484

http://www.nist.gov/cnst/characterizing_pv_cells_ebic.cfm

http://iopscience.iop.org/0953-8984/25/41/415801/pdf/0953-8984_25_41_415801.pdf

1- Boer, R. 2001. “Technologies and prospects for photochemical conversion and storage of solar energy” ECN Energy in Industry.

2- Znajdek, K., Sihinski, M., “Hybrid solution for photovoltaic and photothermal conversion”, Int. Conf. On. Renew. Ener. And Power Quality (ICREPQ’12) Spain, March (2012).

3- Prince, R.C., Kheshgi, H.S. “The Photobiological Production of Hydrogen: Potential Efficiency and Effectiveness as a Renewable Fuel”. Vol 31, No. 1, 19-31.

4- Kranz L., Gretener C., Perrenoud J., Schmitt R., Pianezzi F., Blösch P., Cheah E., Chirilă A., Fella, C. M., Hagendorfer H., Jäger T., Nishiwaki S., Uhl A. R., Buecheler S., Tiwari A. N. “Doping of polycrystal CdTe for High-Efficiency Solar Cells on Flexible Metal Foil” Nat. Commun, 4:2306 (2013).

5- Fang Z., Wang X. C., Wu H. C., Zhao C. Z., “Achievents and Challenges of CdS/CdTe Solar Cells” Review Article, Int. Journal of Photoenergy, 1-8, (2011).

6- Wu X., 2004. “High-efficiency polycrystalline CdTe thin-film solar cells” Solar Energy 77, 803-814, (2004)

7- Mc Candless B. E., Sites J.R., “Handbook of Photovoltaic Science and Engineering”, Ed. By A Luque and S. Hegedus, John Willey & Sons, (2003).

8- Kuang Y., Vece M. D., Rath J. K., Dijk L., Schropp R. E. I., “Elongated nanostructures for radial junction solar cells” Rep. Prog. Phys. 76, (2013), 1-29.

9- Kaur I., Mishin Y., Gust W., “Fundamentals of Grain and Interphase Boundary Diffusion”, J.Wiley and Sons, Chichester, (1995).

10- Dodson K.D., Visoly-Fisher I., Hodes G., Cahen D., “Stability of CdTe/CdS thin film solar cells”, Solar Energy Materials & Solar Cells 62 (2000) 295-325.

11- Lyubomirsky I., Rabinal M.K., Cahen D., J. Appl. Phys., 81 6684 (1997).

12- Castaldini A., Cavallini A., Fraboni B., J. Appl. Phys., 83 2121 (1998).

13- D.H. Levi, L.M. Woods, D.S. Albin, T.A. Gessert, R.C. Reedy, R.K. Ahrenkiel, “Proceedins of the world conference on photovoltaics solar energy conversion”, Vienna, Joint Research Centre, European Commssion, Luxembourg, 1047 (1998).

14- Songbai Hu, Zhe Zhu, Wei Li, Lianghuan Feng, Lili Wu, Jingquan Zhang, and Jingjing Gao, “Band diagrams and performance of CdTe solar cells with a Sb2Te3 back contact buffer layer” AIP Advances, 1, 042152, (2011)

15- K. Alberi, B. Fluegel, H. Moutinho, R.G. Dhere, J.V. Li, and A. Mascarenhas, “Measuring long-range carrier diffusion across multiple grains in polycrystalline semiconductors by photoluminescence imaging”, Nature Communications, 4:2699, (2013). DOI: 10.1038.

16- Zhongchang Wang, Mitsuhiro Saito, Keith P. McKenna, Lin Gu, Susumu Tsukimoto, Alexander L. Shluger, “Atom-Resolved imaging of ordered defect superstructures at individual grain boundaries”, Nature, vol 479, (2011).

17- Blas Pedro Uberuaga, Xian-Ming Bai, Pratik P. Dholabhai, Natalie Moore and Dorothy M. Duffy, “Point Defect-Grain Boundary Interactions in MgO: an Atomistic Study”, J. Phys. Condens. Matter 25, (2013), 355001.

18- I. Adlakha, M.A. Bhatia, K.N. Solanki, M.A. Tschopp, “Atomic scale investigation of grain boundary structure role on deformation and crack growth dynamics in Aluminum”, http://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1309/1309.3634.pdf.

19- E.Vincent-Aublant, J-M. Delaye, L. Van Brutzel, “Self-Diffusion near symmetrical tilt grain boundaries in UO2 Matrix: A Molecular Dynamics Simulation Study”, Journal of Nuclear Materials, 392, (2009), 114-120.

20- A.G. Lipnitskii, I.V. Nelasov, E.V. Golosov, Yu. R. Kobolov, and D. N. Maradudin, “A Molecular-Dynamics Simulation of Grain-Boundary Diffusion of Niobium and Experimental Investigation of Its Recrystallization in a Niobium-Copper System”, Russian Physics Journal, Vol.56, No.3, (2013).

21- X-M. Bai, L. J. Vernon, R. G. Hoagland, A. F. Voter, M. Nastasi, B. P. Uberuaga, (2012), “Role of Atomic Structure on Grain Boundary-Defect Interactions in Cu”, Physical Review B 85, 214103.

22- D. Farkas, “Atomistic Theory and Simulations of TS Structure and diffusion”, J.Phys: Cond.Matter 12, (2000).

23- Hieu H. Pham, Tahir Cagin, “Fundamentals Studies on Stress-Corrosion Cracking in Iron and Underlying Mechanism”, Acta Materialia, 58, 5142-5149, (2010).

24- H. H. Kart, M. Uludoğan, T. Cagin, “DFT Studies of Sulfur Induced Stress Corrosion Cracking in Nickel”, Computational Material Science, 44, 1236-1242, (2009).

25- H. H. Kart, T. Cagin, “The Effects of Boron Impurity Atoms on Nickel Grain Boundary by First Principles Calculations”, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineerring, 30, 2, (2008).

26- F. Troni, R. Menozzi, E. Colegrove, and C. Buurma, “Simulation of Current Transport in Polycrystalline CdTe Solar Cells”, Journal of Electronic Materials, Vol.42, No.11, (2013)

27- X.W. Zhou, D. K. Ward, B. M. Wong, F. P. Doty, J. A. Zimmerman, “Molecular Dynamics Studies of Dislocations in CdTe Crystals from a New

Bond Order Potential", http://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1208/1208.5078.pdf

28- J. Perrenoud, L. Kranz, C. Gretener, F. Pianezzi, S. Nishiwaki, S. Buecheler and A. N. Tiwari, "A comprehensive picture of Cu doping in CdTe solar cells", J. Appl. Phys. 114, 174505, (2013).

29- H. P. Yoon, P. M. Haney, D. Ruzmetov, H. Xu, M. S. Leite, B. H. Hamadani, A. A. Talin, and N. B. Zhitenev, "Local electrical characterization of cadmium telluride solar cells using low-energy electron beam, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 117, 499-504, (2013)

30- [A1] C. A. Wolden, J. Kurtin, J. B. Baxter, I. Repins, S. E. Shaheen, J. T. Torvik, A. A. Rockett, V. M. Fthenakis, E. S. Aydil, "Photovoltaic manufacturing: present status, future prospects and research needs", journal of Vacuum Science and Technology, A 29, 030801, (2011).

31- [A2] P.K. Nayak, J. Bisquert, D. Cahen, "Assessing possibilities and limits for solar cells", Advanced Materials, 21, 2870-2876, (2011).

32- [A3] I. Visoly-Fisher, S.R. Cohen, K. Gartsman, A. Ruzin, D. Cahen, "Understanding the beneficial role of grain boundaries in polycrystalline solar cells form-single grain-boundary scanning probe microscopy", Advanced, Functional Materials, 16, 649-660, (2006).

33- [A5] J. R. Sites, J.E. Granata, J.F. Hiltner, "Losses due to polycrystallinity in thin-film solar cells", ,Solar Energy Materials and Solar Cells, 55, 43-50, (1998).

34- [A] .Heayoung P.Yoon, Paul M.Haney, Dmitry Ruzmetov, Hua Xu, Marina S. Leite, Behrang H. Hamadani, A. Alec Talin, Nikolai B. Zhitenev, "Local Electrical Characterization of Cadmium Telluride Solar Cells Using Low-Energy Electron Beam", Solar Energy Materials & Solar Cells, 117, 499-504, (2013).

35- [B]A. Shepidchenko, S Mirbt, B. Sanyal, A. Hakansson, M. Klintenberg, "Tailoring of Defect Levels by Deformations: Te-Antisite in CdTe", J. Phys: Condens. Matter 25, 415801 (9pp), (2013)

36- [B1] S. Del Sordo, L. Abbene, E Caroli, A. M. Mancini, A. Zapettini, P. Ubertini, "Progress in the development of CdTe and CdZnTe semiconductor radiation detectors for astrophysical and medical applications", 9, 3491-526, (2009).

37- [web-ref] http://en.wikipedia.org/wiki/Grain_boundary

38- Thibault J., Rouviere J.L., Bourret A., "Grain Boundaries in Semiconductors". DOI: 10.1002/9783527603978.mst0248. wiley.

39- M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, J.D. Joannolpoulos, (1992), "Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients", Reviews of Modern Physics, Vol 64, No. 4.

40- Sarıkurt S., "Üçlü Alaşım Wurtzite $In_xGa_{(1-x)}N$ Malzemenin Band Yapısı Hesabı" Doktora Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi İzmir (2007).

41- “Density Functional Theory”, Sholl,D.S., Steckel, J.A., Wiley, (2009), Çeviri: Aydın S., Körözlü N., Nobel (2012).

42- Ji-Sang Park, Joongoo Kang, Ji-Hui Yang, Wyatt Metzger and Su-Huai Wei, 17 (2015) 013027, New Journal of Physics, “Stability and Electronic Structure of the Low-S grain boundaries in CdTe:a density functional study”,

43- E.Menendenez-Proupin, W. Orellana, “Theoretical Study of Intrinsic Defects in CdTe”, 2014, IOP Publishing, 720 (2016) 012301.

44- Richard M. Martin, (2003) “Electronic Structure” Cambridge.

45- Chris G. Van de Walls, “Theoretical Study of Si/Ge Interfaces”, (1985) J. Vac. Sci. Technol. B 3(4), Jul/Aug.

46- Ji-Sang Park, Joongoo Kang, Ji-Hui Yang, Wyatt Metzger and Sui-Huai Wei, “New Journal of Physics” 17, (2005), 013027.

47- Sheng S. Li, “Semiconductor Physical Electronics”, Springer Link, ISBN 978-0-387-28893-2.

48- Amita Wadehra,a_ Jeremy W. Nicklas, and John W. Wilkins, “Band offsets of semiconductor heterostructures: A hybrid density functional study”, APPLIED PHYSICS LETTERS **97**, 092119, (2010)

49- Jinhuan Jia, Yongfeng Li, Bin Yao, Zhanhui Ding, Rui Deng, Yuhong Jiang, and Yingrui Sui, “Band offsets of Ag2ZnSnSe4/CdS heterojunction: An experimental and first-principles study”, Journal of Applied Physics 121, 215305 (2017); doi: 10.1063/1.4984315

50- Jianjun Liu, Bei Chenga, Jiaguo Yua, “New understanding on photocatalytic mechanism of direct Z-Scheme g-C3N4/TiO2 heterostructure”, Physical Chemistry Chemical Physics, DOI: 10.1039/C6CP06147H

51- Honglin Li, Ke Yu*, Chao Li, Bangjun Guo, Xiang Lei, Hao Fu and Ziqiang Zhu, “Novel dual-petals nanostructured WS2@MoS2 with enhanced photocatalytic performance and a comprehensive first-principles investigation ”, Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3, 20225-20235.

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje Yürütücüsü:	Dr. MURAT ÇALIŞKAN
Proje No:	114F247
Proje Başlığı:	Güneş Pillerinde, Kontak Metallerinin Absorplayıcı Cdte' nin Yapısal Ve Elektro-Optik Aktivitelerine Etkisi Üzerine: Yoğunluk Fonksiyonel Teori Çalışması
Proje Türü:	3001 - Başlangıç AR-GE
Proje Süresi:	24
Araştırmacılar:	SEÇKİN DÜNDAR GÜNAY, ÇETİN TAŞSEVEN
Danışmanlar:	
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:	YILDIZ TEKNİK Ü. FEN-EDEBİYAT F. FİZİK B.
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:	01/10/2014 - 01/10/2017
Onaylanan Bütçe:	78600.0
Harcanan Bütçe:	40771.6

TÜBİTAK

Öz:	Güneş enerjisinden enerji elde etme yöntemleri içerisinde doğrudan elektrik enerjisine dönüştürme sistemi olan ince film pilleri teknolojik açıdan en ümit verici yöntemdir. CdTe ve diğer II-VI yarıiletkenleri ve alaşımlarından üretilen ince-filmlere dayalı fotovoltaik (PV) pillerin teknolojik uygulamalarının ortaya çıkması ile solar elektrik üretiminin maliyeti önemli ölçüde azalmıştır . Düşük üretim maliyeti, PV enerji dönüşüm verimi için ideal bir band aralığı (1.48eV), yüksek kimyasal kararlılığı ve yüksek optik absorpsiyon katsayısı ile CdTe bazlı PV, diğer PV?ler içerisinde silikon teknolojisinden sonra ikinci en büyük pazara sahiptir ve hem bilimsel hem de teknolojik olarak oldukça çok ilgi görmüştür . En son yapılan bir çalışmada CdTe 'ün Cu ile kontrollü katkılandırılması sonucu substrate konfigürasyonlu güneş pilinin verimi şaşırtıcı bir şekilde %13.6' ya kadar çıkmıştır. TS?da ki difüzyonunun CdTe ve diğer II-IV yarıiletken ince film güneş pillerinin kararlılığı ve verimini etkileyen en önemli faktörlerden biri olduğu, atomik yapı ve elektronik yapı dağılım ve optik özellikleri üzerinde sonderece etkili olduğu bilinmekle birlikte TS?larındaki kusurların uzaysal çözümlenmesi, kimyasal tanımlanması ve difüzyon dinamiğinin ileri düzeyde anlaşılması henüz tam bilinmemektedir. Deneysel olarak saçılma ve spektroskopi metodlarının bütün kusurların sadece ortalama olarak birlikte etkilerini vermesi ve SPM?nin (Scanning Probe Microscopy) kusurların kimyasal kimliğini belirlemede sıklıkla yetersiz kalması güneş pillerinde TS difüzyonu etkisini çözülmesi gereken önemli bir problem yapmıştır. Gelişmiş TEM (Transmission Electron Microscopy) prensip olarak TS 'larındaki kusurların dağılımı hakkında atomik ölçekte bilgi verse de her kusurun tanımlanması, kusur dinamiği, TS 'larının üç-boyutlu atomik yapısı ve kusurların TS 'larının yapısına etkisi hala önemli problemlerdendir . Yukarıda adres edilen problemlerin çözümünde atomik ve elektronik bilgisayar simulasyon teknikleri oldukça umut verici yöntemlerdir. CdTe/CdS ince film güneş pillerinde arka kontak (back contact), fabrikasyon ve çalışma süreçlerinde aygıtın performansını etkileyen önemli bileşenidir ve pillerin performansı düşük bariyerli arka kontak (back contact) oluşumuna bağlıdır. Yaygın bir şekilde arka kontak malzemesi olarak bakırın uygun miktarda uygulanması aygıtın arka kontak davranışını ve açık devre gerilimini iyi yönde geliştirmiş olsa bile Cu atomlarının TS?larında ve eklem bölgelerinde difüzyonu aygıtlarda performans düşmesine ve verimin azalmasına sebep olmaktadır [1-6]. Bu nedenle arka kontak malzemesi olarak kullanılan metal atomlarının gerek bir akseptör katkı (dopant) olarak tanecik (bulk) içerisinde gerekse TS?larında dopant olarak elektronik yoğunluk durumlarının ve bariyer yüksekliklerinin belirlenmesi, TS?larının elektrik aktivitesine arka kontak malzemesi olarak kullanılan metal katkı atomu türü ve konsantrasyonu etkisinin anlaşılması aygıt üretimi açısından sonderece önemlidir. Bu projenin de elektronik yapı ve nano-ölçekli malzeme modellemesi yapan ABINIT ve VASP kuantum mekanik temelli yazılımlar vasıtasıyla hesaplar yaparak Cu, Ag, Au ve Mo metal ile katkılandırılmış CdTe çift kristalinde enerji minimizasyon süreci sonunda en muhtemel TS türleri (? 3(111)[011] , ? 5(210)) tespit edilip ve bu katkılı özel TS türleri için oluşan nokta kusurları ve türlerini (interstitial veya substitutional) analiz edilmiştir, elektron yoğunluklarını hesaplayarak hangi tür elektronik yoğunluk durumunun mevcut olduğu ve buna baglı olarak verime etkisi araştırılmıştır.
Anahtar Kelimeler:	Günes Pilleri, CdTe,Tanecik Sınırları, Elektrik Aktivasyon, Yoğunluk Fonksiyonel Teori
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?:	Hayır

TUBITAK