## T.C. ISPARTA UYGULAMALI BİLİMLER ÜNİVERSİTESİ LİSANSÜSTÜ EĞITİM ENSTİTÜSÜ

# FARKLI KATMAN KALINLIKLARINA SAHİP İNCE FİLM CdTe/CdS GÜNEŞ HÜCRELERİNİN İNCELENMESİ

Hüsam Emre KUZDERE

Danışman Dr. Öğr. Üyesi Melik Ziya YAKUT

YÜKSEK LİSANS TEZİ ENERJİ SİSTEMLERİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI ISPARTA - 2019 © 2019 [Hüsam Emre KUZDERE]

#### **TEZ ONAYI**

Hüsam Emre KUZDERE tarafından hazırlanan " Farklı katman kalınlıklarına sahip ince film CdTe/CdS güneş hücrelerinin incelenmesi " adlı tez çalışması aşağıdaki jüri üyeleri önünde Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Enerji Sistemleri Mühendisliği Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak başarı ile savunulmuştur.

Danışman

**Dr. Öğr. Üyesi Melik Ziya YAKUT** Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi

Jüri ÜyesiProf. Dr. Reşat SELBAŞIsparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi

Jüri Üyesi

**Prof. Dr. İbrahim ÜÇGÜL** \_\_\_\_\_ Süleyman Demirel Üniversitesi

Enstitü Müdürü

Prof. Dr. Yusuf UÇAR

1

## ТААННÜТNAME

Bu tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin referans gösterilerek tezde yer aldığını beyan ederim.

Hüsam Emre KUZDERE

# İÇİNDEKİLER

|   | Sayfa    |
|---|----------|
| İÇİNDEKİLER   | i        |
| ÖZET  | iii      |
| ABSTRACT  | iv       |
| TEŞEKKÜR  | V        |
| ŞEKILLER DIZINI   | vi       |
| ÇIZELGELER DIZINI   | viii     |
| SIMGELER VE KISALTMALAR DIZINI                                    | ix       |
| 1. GIRIŞ  | 1        |
| 1.1. Guneș Enerjisinden Elektrik Uretimi Yontemleri               | 2        |
| 1.1.1. Dolaylı yontemler ile guneş enerjisinden elektrik uretimi  | 4        |
| 1.1.2. Dogrudan yontem ile guneș enerjisinden elektrik uretimi    | 5        |
| 1.2. Fotoelektrik Etki ve Koparma Enerjisi                        | 6        |
| 1.3. Yari lietkenler ve Yasak Bant Teorisi                        | /        |
| 1.3.1. Asal ve katkili yari lietkenler                            | 8        |
| 1.3.2. P-N eKiemi   | 10       |
| 1.4. Guneș Hucreierinde verimi Etkileyen Parametreier             | 11<br>12 |
| 1.4.1. AÇIK devre gerilimi $(V_{0C})$                             | 12       |
| 1.4.2. Nisa devie akiiii (Isc)                                    | 12       |
| 1.4.5. Doluut IIIa taktoi u (FIII tactoi )                        | 12       |
| 1.4.5. Güc dönüsüm vorimi (PCE)                                   | 13       |
| 1.5. Eotovoltaik Cünos Hücrolorinin Sınıflandırılması             | 13       |
| 1.5.1 Birinci nesil kristal vanılı hücreler                       | 13       |
| 1 5 2 İkinci nesil ince film hücreler                             |          |
| 1 5 3 Ücüncü nesil organik hücreler                               | 16       |
| 1.6. CdTe (Kadmiyum Tellür) İnce Film Günes Hücreleri ve Yapıları |          |
| 1.6.1. Seffaf iletken ön bağlantı (Transparent conductive oxide)  |          |
| 1.6.2. CdS pencere katmani  |          |
| 1.6.3. CdTe soğurucu katman                                       |          |
| 1.6.4. Arka kontak (Back contact)                                 |          |
| 1.7. CdTe/CdS İnce Filmlerinin Üretim Yöntemleri                  |          |
| 1.7.1. Elektro-depozisyon yöntemi (ED)                            |          |
| 1.7.2. Yakın mesafeli süblimleşme yöntemi (CSS)                   | 23       |
| 1.7.3. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi (CVD)                    |          |
| 1.7.4. Sprey piroliz yöntemi (SP)                                 | 24       |
| 2. KAYNAK ÖZETLERİ  | 27       |
| 3. MATERYAL VE YÖNTEM   |          |
| 3.1. Kullanılan Cihazlar  |          |
| 3.1.1. Glove box  |          |
| 3.1.2. Kül fırını   | 34       |
| 3.1.3. Ultrasonik sprey piroliz                                   | 35       |
| 3.1.4. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)                         |          |
| 3.1.5. X-ışını kırınım (XRD) cihazı                               |          |
| 3.1.6. Ultraviyole ve görünür bölge spektroskopisi (UV-VIS)       |          |
| 3.2. Kullanılan Malzemeler  |          |
| 3.3. Alttaşların Hazırlanması                                     |          |

| 3.4. CdS İnce Film Çözeltisinin Hazırlanması                              | 40 |
|---|----|
| 3.5. ITO Kaplı Alttaşlar Üzerine USP Yöntemi ile CdS İnce Film Kaplanması | 41 |
| 3.6. CdTe İnce Film Çözeltisinin Hazırlanması                             | 44 |
| 3.7. ITO/CdS Kaplı Alttaşlar Üzerine CdTe İnce Film Kaplanması            | 45 |
| 3.8. Arka Kontak (Back Contact) Eldesi                                    | 47 |
| 4. ARAȘTIRMA BULGULARI VE TARTIȘMA  | 50 |
| 4.1. SEM Sonuçları  | 50 |
| 4.2. XRD Analizi  | 54 |
| 4.3. Ultraviyole ve Görünür Bölge Spektroskopi (UV-VİS) Sonuçları         | 56 |
| 5. SONUÇ VE ÖNERİLER  | 59 |
| KAYNAKLAR   | 62 |
| ÖZGEÇMİŞ  | 66 |



#### ÖZET

#### Yüksek Lisans Tezi

## FARKLI KATMAN KALINLIKLARINA SAHİP İNCE FİLM CdTe/CdS GÜNEŞ HÜCRELERİNİN İNCELENMESİ

### Hüsam Emre KUZDERE

## Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Enerji Sistemleri Mühendisliği Anabilim Dalı

#### Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Melik Ziya YAKUT

Dünya nüfusunun hızla artması ile enerjiye olan talep her geçen gün artmaktadır. Tükenen kaynaklara alternatif olarak kullanılabilirliği, temizliği ve tükenmezliği göz önünde bulundurulduğunda güneş enerjisi ön plana çıkmaktadır. Birinci nesil silisyumun yapılı hücrelerin eldesi için, saflaştırılma sürecinde çok fazla enerji ve malzeme tüketilmesine karşılık ince film güneş hücreleri düşük maliyetle ve kolay yöntemler ile üretilebilir. Bu sebepten ikinci nesil ince film hücreler günümüzde birinci nesil hücrelere en iyi alternatiftir. Bu tez çalışmasında, CdS ve CdTe ince filmleri ultrasonik sprey piroliz (USP) yöntemi ile üretilmiştir. Elde edilen ince filmlerin yapısal, morfolojik ve optik özellikleri X-ısını difraksiyonu (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve UV-Vis spektrofotometresi ile araştırılmıştır. CdS ince film çözeltisi içerisnde, Cd kaynağı olarak kadmiyum klorür (CdCl<sub>2</sub>) ve S kaynağı olarak tiyoüre ((NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CS) bileşikleri kullanılmıştır. Hazırlanan CdS çözeltisi ITO kaplı cam alttaşlar üzerine 380 °C alttas sıcaklığında biriktirilmistir. CdTe ince film solüsvonu içerisinde, kadmiyum klorür ve Te kaynağı olarak tellüryum dioksit (TeO<sub>2</sub>) bileşikleri kullanılmıştır. Hazırlanan CdTe çözeltisi iki adet CdS/ITO kaplı cam alttaş üzerine 350 °C alttaş sıcaklığında biriktirilmiştir. Elde edilen 10 ve 20 dakikalık üretim sürelerine sahip iki farklı CdS ince film kaplamasının ITO kaplı cam alttaşlar üzerinde 180 ve 400 nm kalınlık ile biriktiği SEM kesit görüntüleri ile tespit edilmistir. CdS ince filmlerin X-ısını kırınım grafiği üzerinde farklı düzlemlere ait piklerin görülmesi elde edilen CdS filmlerin hegzagonal yapıda olduğunu göstermiştir. Her iki CdS ince filminin de ana pik değeri 2θ=28,20°'de görülmektedir ve bu CdS bileşiğinin (101) karakteristik pikidir. Elde edilen CdS ince filmlerin absorbans değerleri 350 - 1100 nm dalga boyu aralığında UV-Vis spektrofotometre ile ölçülmüş olup yasak bant aralıkları 180 nm kalınlığa sahip film için 2,45 eV, 400 nm kalınlığa sahip film için 2,42 eV olarak hesaplanmıştır. Elde edilen sonuclar vorumlanmış olup ultrasonik sprey piroliz yöntemi ile daha verimli CdS ince filmlerin eldesi için önerilerde bulunulmuştur.

**Anahtar Kelimeler:** CdTe, CdS, Güneş hücresi, Fotovoltaik, İnce film güneş hücresi.

#### 2019, 66 sayfa

#### ABSTRACT

#### M.Sc. Thesis

## INVESTIGATION OF THIN FILM CdTe/CdS SOLAR CELLS WITH DIFFERENT LAYER THICKNESSES

#### Hüsam Emre KUZDERE

#### Isparta University of Applied Sciences The Institute of Graduate Education Department of Energy Systems Engineering

#### Supervisor: Asst. Prof. Dr. Melik Ziya YAKUT

With the rapid increase of the world population, the demand for energy is increasing day by day. Considering its usability, cleanliness and inexhaustibility as an alternative to depleted resources, solar energy comes to the forefront. Thin film solar cells can be produced with low cost and easy methods, while consuming a lot of energy and material in the purification process for the production of first generation silicon cells. Therefore, second generation thin film cells are the best alternative to first generation cells today. In this thesis, CdS and CdTe thin films were produced by ultrasonic spray pyrolysis (USP) method. Structural, morphological and optical properties of the thin films were investigated by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and UV-Vis Spectrophotometer. In CdS thin film solution, cadmium chloride (CdCl<sub>2</sub>) was used as Cd source and thiourea ((NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CS) compounds were used as S source. The prepared CdS solution was deposited on ITO coated glass substrates at a temperature of 380 °C. In CdTe thin film solution, cadmium chloride and tellurium dioxide (TeO<sub>2</sub>) were used as Te source. The prepared CdTe solution was deposited on two CdS / ITO coated glass substrates at a temperature of 350 ° C. SEM cross-sectional images of two different CdS thin film coatings with a production time of 10 and 20 minutes were deposited at 180 and 400 nm thickness on ITO coated glass substrates. The peaks of different planes on the X-ray diffraction plot of CdS thin films showed that the obtained CdS films were hexagonal. The main peak value of both CdS thin films is seen at  $2\theta = 28.20^{\circ}$ , which is the characteristic peak of the CdS compound (101). The absorbance values of the obtained CdS thin films were measured by UV-Vis spectrophotometer in the wavelength range of 350 - 1100 nm and the band gaps were calculated as 2.45 eV for 180 nm film and 2.42 eV for 400 nm film. The results obtained were interpreted and recommendations were made for the production of more efficient CdS thin films by ultrasonic spray pyrolysis method.

**Keywords:** CdTe, CdS, Solar cell, Photovoltaic, Thin film solar cell

#### 2019, 66 pages

## TEŞEKKÜR

Bu araştırma için beni yönlendiren, karşılaştığım zorlukları bilgi ve tecrübesi ile aşmamda yardımcı olan değerli Danışmanım Dr. Öğr. Üyesi Melik Ziya YAKUT'a teşekkürlerimi sunarım.

Tezimin üretim aşamasında deneysel ve teorik bilgisinden yararlandığım değerli Dr. Öğr. Üyesi Murat KALELİ hocama, kimyasal prosesleri hazırlama sürecinde yardımcı olan Uzm. Dr. Esin EREN hocama, üretim sürecindeki her türlü yardımlarından dolayı doktora öğrencisi Ahmet Buğrahan BAYRAM'a ve Süleyman Demirel Üniversitesi Yenilikçi Teknolojiler Araştırma ve Uygulama Merkezi Enerji Teknolojisi Birimi'ne teşekkür ederim.

Bilgi birikiminden yararlandığım Gülsüm Esra KUZDERE ÖZMUTAF'a ve araştırma sürecinde maddi ve manevi yardımlarını gördüğüm Muhammet Raşit SANCAR'a teşekkürü borç bilirim.

Tezimin her aşamasında beni yalnız bırakmayan aileme ve arkadaşlarıma sonsuz sevgi ve saygılarımı sunarım.

Hüsam Emre KUZDERE ISPARTA, 2019

# ŞEKİLLER DİZİNİ

|   | Sayfa |
|---|-------|
| Şekil 1.1. Güneşten gelen ışınım enerjisinin dağılımı (W/m <sup>2</sup> )         | 3     |
| Şekil 1.2. Güneşten yayılan elektromanyetik dalga spektrumu                       | 4     |
| Şekil 1.3. (a) Orta sıcaklıklı parabolik sistem ve (b) yüksek sıcaklıklı heliosta | t     |
| sistem örnekleri  | 5     |
| Şekil 1.4. Yalıtkan, yarı iletken ve iletken malzemelerin bant aralıkları         | 8     |
| Şekil 1.5. (a) Asal yarı iletken silisyum yapısı, (b) fosfor katkılı N-tipi       |       |
| silisyum yapısı ve (c) bor katkılı P-tipi silisyum yapısı                         | 9     |
| Şekil 1.6. P-N ekleminin oluşumundan sonraki süreç ve deplasyon bölgesi           | 11    |
| Şekil 1.7. Polikristal (sol) ve monokristal (sağ) güneş hücrelerinin yapısal      |       |
| görünümleri   | 15    |
| Şekil 1.8. Değişik şeffaflık oranlarına sahip ince film güneş hücreleri (soldan   |       |
| sağa sırası ile %40, %60 ve %80 şeffaflık)  | 16    |
| Şekil 1.9. Esneklik kabiliyetine sahip organik güneş hücresi                      | 17    |
| Şekil 1.10. CdTe/CdS ince film güneş hücrelerinin yapısı                          | 18    |
| Şekil 1.11. ITO kaplı cam (sol) ve pet (sağ) altlıkların görünümü                 | 19    |
| Şekil 1.12. Elektro-depozisyon düzeneği   | 22    |
| Şekil 1.13. Yakın mesafeli süblimleşme düzeneği                                   | 23    |
| Şekil 1.14. Sprey piroliz düzeneği  | 24    |
| Şekil 3.1. Çözelti hazırlama ve materyal muhafazasında kullanılan glove box       | 34    |
| Şekil 3.2. İnce filmlerin tavlanması işleminde kullanılan kül fırını              | 34    |
| Şekil 3.3. İnce film üretimi için kullanılan ultrasonik sprey piroliz cihazı      | 35    |
| Şekil 3.4. İnce filmlerin yapısal analizinde kullanılan taramalı elektron         |       |
| mikroskobu  | 36    |
| Şekil 3.5. İnce filmlerin kristal yapılarının incelendiği XRD cihazı              | 37    |
| Şekil 3.6. Alttaşların temizlenmesi sürecinde kullanılan malzemeler               | 39    |
| Şekil 3.7. Aşındırma (etching) işleminin ITO kaplı alttaşlara uygulanması         | 40    |
| Şekil 3.8. CdS ince film eldesi için ultrasonik sprey piroliz cihazında           |       |
| kullanılan çözelti  | 41    |
| Şekil 3.9. USP yöntemi ile CdS ince film eldesi için alttaş sıcaklığı kontrolü    | 42    |
| Şekil 3.10. Elde edilen farklı katman kalınlıklarına sahip CdS ince filmler       | 43    |
| Şekil 3.11. CdTe ince film eldesi için filtreleme işlemlerinden geçirilen çözelt  | ti.45 |
| Şekil 3.12. USP yöntemi ile CdTe ince film kaplanması için hazır hale             |       |
| getirilen alttaşlar   | 46    |
| Şekil 3.13. CdTe ince film kaplanması sonucu elde edilen ITO/CdS/CdTe             | 4 17  |
| yapısının gorunumu  | 47    |
| Şekil 3.14. Kontak işleminde kullanılan gumuş pasta ve işlemleri                  | 40    |
| tamamlanan hucrelerin gorunumu  | 48    |
| Şekil 3.15. (a) PVD işlemi için maskelenen ve (b) PVD yontemi ile arka            | 40    |
| Kontak eldesi sagianan hucrelerin gorunumu  | 49    |
| Şekil 4.1. (a) 10 pas sayısına sanıp, (b) 20 pas sayısına sanıp Cus ince          | 50    |
| nim kesitierinin SEM goruntusu  | 50    |
| Sekii 4.2. 25 pas sayisina sanip Cui e ince nim kesitinin SEM goruntusu           | 51    |
| jekii 4.5. 10 μas sayisina sanip CuS ince nimin (a) 50 μm Skalali, (b) 1 μm       | Ľ٦    |
| Solvil 4.4. 20 pag sayuguna sahin CdS ince filmin (c) 50 um alcolali. (h) 1 um    | 52    |
| $\gamma$ skalalı numuno SEM görüntüleri   | 50    |
|   | 55    |

| Şekil 4.5. 180 nm (siyah) ve 400 nm (kırmızı) kalınlığa sahip CdS ince                  |    |
|---|----|
| filmlerin X-ışını kırınım grafiği   | 54 |
| Şekil 4.6. 2000 nm kalınlığa sahip CdTe ince filmin X-ışını kırınım grafiği             | 55 |
| Şekil 4.7. 180 nm kalınlığa sahip CdS ince filmin $(\alpha hv)^2 \sim hv$ grafiği       | 57 |
| Şekil 4.8. 400 nm kalınlığa sahip CdS ince filmin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ grafiği   | 57 |
| Şekil 4.9. 2000 nm kalınlığa sahip CdTe ince filmin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ grafiği | 57 |



## ÇİZELGELER DİZİNİ

## 



# SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

| Ag                  | Gümüş   |
|---------------------|---|
| Al                  | Alüminyum   |
| AM                  | Hava kütlesi  |
| bar                 | Basınç ölçü birimi  |
| В                   | Bor   |
| BIPV                | Bina ile bütünlesik günes pili                            |
| С                   | Isik hizi   |
| °C                  | Śantigrat derece  |
| Cd                  | Kadmiyum  |
| CdCl <sub>2</sub>   | Kadmiyum klorür   |
| Cd(OH) <sub>2</sub> | Kadmiyum hidroksit  |
| CdŠ                 | Kadmiyum sülfür   |
| CdTe                | Kadmiyum tellür   |
| cm                  | Santimetre  |
| CO <sub>2</sub>     | Karbondioksit   |
| CIS                 | Bakır indiyum diselenid, CuInSe <sub>2</sub>              |
| CIGS                | Bakır indiyum galyum diselenid, Cu(In, Ga)Se <sub>2</sub> |
| CSS                 | Yakın mesafeli süblimleşme                                |
| Cu                  | Bakır   |
| CVD                 | Kimyasal buhar biriktirme                                 |
| DC                  | Doğru akım  |
| DSSC                | Boya duyarlaştırılmış güneş hücresi                       |
| ED                  | Elektro-depozisyon  |
| Eg                  | Yasak enerji bant aralığı                                 |
| eV                  | Elektron volt   |
| f                   | Frekans   |
| FF                  | Doldurma faktörü  |
| FTO                 | Flor katkılı kalay oksit                                  |
| HCl                 | Hidroklorik asit  |
| hν                  | Foton enerjisi  |
| Hz                  | Frekans ölçü birimi, hertz                                |
| Ι                   | Akım  |
| IEC                 | Uluslararası Elektronik Komisyonu                         |
| In                  | Indiyum   |
| IRENA               | Uluslararası Yenilenebilir Enerji Ajansı                  |
| ГТО                 | Indiyum katkılı kalay oksit                               |
| lsc                 | Kısa devre akımı  |
| kJ                  | Kilojoule   |
| K                   | Kelvin  |
| LPM                 | Litre/dakika  |
| M                   | Molarite  |
| ml                  | Millitre  |
| mм                  |   |
| mm                  |   |
| MULVD               | Metal organik kimyasal buhar depolama                     |
| MPP                 | Maksimum guç noktası                                      |
| IVI VV              | megawatt  |

| Azot                                       |
|--|
| Sodyum tellürit                            |
| Amonyak                                    |
| Amonyum klorür                             |
| Hidrazin hidrat                            |
| 5 Tiyoüre                                  |
| Amonyum hidroksit                          |
| Nanometre                                  |
| Ulusal Yenilenebilir Enerji Laboratuarları |
| Oksijen                                    |
| Organik güneş hücresi                      |
| İş fonksiyonu, eV                          |
| Güç  |
| Fosfor                                     |
| Güç dönüşüm verimliliği                    |
| Basınç ölçü birimi                         |
| Fotovoltaik                                |
| Fiziksel buhar biriktirme                  |
| Taramalı elektron mikroskobu               |
| Silisyum                                   |
| Silisyum dioksit                           |
| Sprey piroliz                              |
| Geçirgen ve İletken Oksit                  |
| Tellür                                     |
| Tellüryum dioksit                          |
| Basınç ölçü birimi                         |
| Ultrasonik sprey piroliz                   |
| Ultraviyole                                |
| Volt                                       |
| Açık devre voltajı                         |
| Watt                                       |
| X-ışını kırınımı                           |
| Çinko                                      |
| Ohm  |
| Mikro (10 <sup>-6</sup> )                  |
| Mikrometre                                 |
| Lamda (Dalga boyu)                         |
|  |

## 1. GİRİŞ

Dünya nüfusunun hızla artması ve teknolojinin de ilerlemesiyle insanoğlunun konfora olan ilgisi hızla artmaktadır. Bunun sonucunda da enerjiye olan talep her geçen gün artmaktadır. Hızla artan enerji sarfiyatı ile birlikte kaynaklar da ters doğrultuda azalmaktadır. Enerji üretimi için günümüzde kullanılan en yaygın kaynak olan fosil yakıt kaynakları ciddi zararlara sebep olup insanların, doğanın ve tüm canlıların geleceğini tehdit etmektedir. Küresel ısınma, hava kirliliği, su kaynaklarının kirlenmesi ve toprak özelliklerinin bozulması sonucunda canlı türlerinin yok oluşuna varan zararlar günümüzde kendisini göstermeye başlamıştır. Tüm bunların yanı sıra fosil yakıt kaynakları artık dünyamızın enerji ihtiyacını tek başına karşılayamaz durumda olup tükenme aşamasına gelmiştir. Bu sebeplerden dolayı günümüzde fosil kaynaklara alternatif arayışları başlamış, yenilenebilir enerji kaynaklarına ilgi artmıştır.

Dünya üzerine kullanılabilecek birçok alternatif enerji kaynağı içerisinde kullanılabilirliği, temizliği, yenilenebilirliği ve tükenmezliği göz önünde bulundurulduğunda güneş enerjisinin diğerlerinden daha iyi bir alternatif enerji kaynağı olduğu ortaya çıkmaktadır. Güneş ışınlarından faydalanarak enerji üretmenin iki farklı yöntemi bulunmakta olup bunlar dolaylı sistemler ve doğrudan sistemler olarak adlandırılmaktadır.

Doğrudan sistemler olan güneş hücreleri güneş ışınlarını fotovoltaik etki ile doğrudan elektrik enerjisine çevirmektedirler. Dolaylı sistemler olan yoğunlaştırıcı sistemler ise güneş ışınlarını büyük yansıtıcılar ile bir akışkana odaklayarak ısı enerjisinin aktarımı sağlamakta ve ısınan bu akışkanın bir türbinden geçerek enerjisini önce mekanik harekete, sonrasında elektrik enerjisine çevirmeleri prensibi ile çalışırlar. Dolaylı sistemlerde enerjinin birden çok kez faz değiştirmesinden dolayı büyük kayıplar yaşanmaktadır.

Doğrudan sistemler olan güneş hücreleri sessiz, verimli ve bakım gerektirmeyen sistemlerken dolaylı sistemler olan yoğunlaştırıcı sistemler ise ciddi bakım maliyetlerine ihtiyaç duyarlar (sızdırmazlık elemanlarının yıpranması, korozyon oluşumu, mekanik yıpranmalar vb). Tüm bu sebeplerden dolayı günümüzde güneş hücreleri üzerinde yapılan çalışmalar önem kazanmış ve olumlu sonuçlar vermiştir. Güneş hücrelerinin başlıca avantajları şu şekildedir;

- Güneş ışınımı ile çalıştıkları için dünyanın her yerinde kullanılabilir,
- Zararlı atık ve zehirli gaz salınımı yapmazlar,
- Hızlı bir şekilde yatırım maliyetlerini karşılarlar,
- Ciddi bakım maliyetleri gerektirmezler,
- Sessiz ve güvenli çalışma prensibine sahiptirler.

## 1.1. Güneş Enerjisinden Elektrik Üretimi Yöntemleri

Güneş 1.392x10<sup>6</sup> km çapı ile dünyanın çapının yaklaşık 109 katı çapa sahiptir. Yapısında bulunan yaklaşık %92.8 oranında hidrojen ve %7.1 oranında helyum atomu bulunduğu için bir füzyon reaktanı olarak kabul edilir (Öztürk, 2012).

Güneşin çekirdeğinde oluşan füzyon süreci ile ortaya çıkan ışınım enerjisine "güneş enerjisi" denir. Daha hafif olan parçacıkların birleşerek daha ağır parçacıklara dönüşmesi sonucu oluşan tepkimeye füzyon (çekirdeksel kaynaşım) adı verilmektedir. Güneşte her saniye 657 milyon ton hidrojen, 653 milyon ton helyuma dönüşmektedir. Bu tepkimeler sonucunda ortaya çıkan fazladan 4 milyon ton kütleden her saniye 38x10<sup>22</sup> kJ enerji açığa çıkmaktadır (Ültanır, 1987).

Merkezi yaklaşık 15 milyon K derece sıcaklığında olan güneşin yüzey sıcaklığı 6050 K civarındadır. Dünyamıza güneşin yaydığı enerjinin ancak iki milyarda biri ulaşmaktadır. Bu kadarı bile dünyamızda tükettiğimiz enerjiden çok daha fazlasıdır. Atmosferimize kadar ulaşan bu enerji metre kare başına 1367 W olup "Güneş sabiti" olarakta kabul edilir. Ancak bu enerjinin tamamı yeryüzüne ulaşamaz. Yaklaşık olarak %30'u atmosfer dış yüzeyinden doğrudan geri yansılıtılırken %20'lik bölümü bulutlarda tutularak atmosfere yayılır ve %50'si yeryüzüne ulaşarak yaşamımız için gerekli enerjiyi, ısıyı ve bu ısınma neticesinde hava hareketlerini oluşturur (Şekil 1.1).



Şekil 1.1. Güneşten gelen ışınım enerjisinin dağılımı (W/m<sup>2</sup>) (Bilici, 2019)

Elektromanyetik dalgalar tanımlanırken frekans (f veya v) ve dalgaboyu ( $\lambda$ ) yardımı ile anlatılır. Güneşten gelen elektromanyetik dalgalar farklı frekanslarda ve farklı dalga boylarında yayılırlar. Yayılmak için herhangi bir ortama gereksinim duymayan bu dalgaların hızı "ışık hızıdır" (c=2,99792458x10<sup>8</sup> m/s). Işık hızı, frekans ve dalga boyu arasındaki denklem;

$$\lambda = \frac{c}{f} \tag{1.1}$$

şeklindedir.

Dalga boyu yüksek olan ışınlar düşük enerjiye sahip olurken, dalga boyu az olan ışınlar yüksek enerjiye sahiptirler. Bu elektromanyetik dalgalar boylarına ve frekanslarına göre tanımlanır ve bu aralığa "güneşin elektromanyetik spektrumu" denir (Şekil 1.2). Işık insan gözünün duyarlılığına dayanan ve elektromanyetik spektrum içerisinde yaklaşık 400-700 nm dalga boyları arasındaki görünüm ışınım enerjisidir. Işınım ise bir ortam veya maddeden elektromanyetik dalgalar veya parçacıklar yayılması olayıdır.



Şekil 1.2. Güneşten yayılan elektromanyetik dalga spektrumu (Khafagy, 2018)

Şekil 1.2' de de görüldüğü üzere güneşin elektromanyetik spektrumundaki dalgalar ışınım ve frekansına göre şu şekilde gruplandırılabilir;

- 1. Gama ışınları
- 2. X-ışını
- 3. Morötesi (UV) ışınım
- 4. Görünür ışık
- 5. Kızılötesi (Infrared) ışınım
- 6. Mikro-dalgalar
- 7. Radyo dalgaları

## 1.1.1. Dolaylı yöntemler ile güneş enerjisinden elektrik üretimi

Güneş ışınlarından termal (ısıl) yöntem ile elektrik üretim yöntemidir. Güneşten gelen ışınlar yoğunlaştırıcı ekipmanlar ile ısı enerjisini genellikle sıvı fazında olan bir akışkana aktardıktan sonra kızgın buhar eldesi sağlanır. Kızgın buhara aktarılan ısı enerjisi önce bir türbinde mekanik harekete sonrasında ise elektrik enerjisine dönüştürülür. Bazı sistemlerde birincil akışkan ile doğrudan buhar eldesi sağlanırken, bazı sistemlerde ışınım ile enerji aktarılmış birincil akışkan bir eşanjörde ısı transferi gerçekleştirerek enerjisini ikincil akışkana aktarır. Güneş enerjisi ısıl uygulamaları düşük sıcaklık (20-100 °C), orta sıcaklık (100-300 °C) ve yüksek sıcaklık (>300 °C) olmak üzere üç gruba ayrılırlar. Düşük sıcaklık uygulamaları, az yoğunlaştırılmış veya yoğunlaştırılmamış kolektörler ile su ısıtılması, konut ısıtılması gibi alanlarda kullanılmasına karşın elektrik üretiminde kullanılmazlar. Orta sıcaklıklı uygulamalar, güneş ışınlarını odaklı toplayıcılarda yoğunlaştırılarak elektrik üretimi için gerekli kızgın buharı elde etmek için kullanılır. Yüksek sıcaklıklı uygulamalar ise 300 °C sıcaklık değerinin üzerine çıkabilen, geniş bir alana çok sayıda yansıtıcının yerleştirilmesi ve tek bir merkeze odaklanması sonucu elektrik üretimi için gerekli olan kızgın buhar eldesi yapılan sistemlerdir (Karamanav, 2007).

Güneş enerjisinden dolaylı olarak elektrik üretim yöntemi olan yoğunlaştırılmış sistemlerin dünya üzerindeki kurulu gücü 2018 yılında IRENA (Uluslararası Yenilenebilir Enerji Ajansı) verilerine göre 5469 MW mertebesine ulaşmıştır. Türkiye'de ise bu sistemler ile elektrik üretimi yaygın olmayıp toplam kurulu güç 1 MW seviyesindedir (IRENA, 2019).



Şekil 1.3. (a) Orta sıcaklıklı parabolik sistem ve (b) yüksek sıcaklıklı heliostat sistem örnekleri (Livatyalı, 2011)

## 1.1.2. Doğrudan yöntem ile güneş enerjisinden elektrik üretimi

Fotoelektrik etki ve koparma enerjisi tekniği ile güneş ışınlarının fotovoltaik güneş hücreleri üzerine düşürülmesi sonucu maddeden elektron koparması ve akım oluşması sonucu elektrik üretilmesine doğrudan yöntem denir. Güneş ışınlarından doğrudan elektrik üretim yöntemi olan fotovoltaik sistemler ilk kez 1839 yılında Edmond Becquerel tarafından araştırılmıştır. Fotovoltaik hücreler güneş ışınlarını doğrudan elektriğe çevirebilen ve hareketli parçası olmayan sistemlerdir. Yapılarında bulundurdukları yarı iletken materyaller ile yüzeylerine düşen ışınımları soğurarak yapılarından elektron koparılması sonucu gerilim oluştururlar. Güneş hücreleri genellikle 100 cm<sup>2</sup> civarında yüzey alanına sahip olup, farklı geometrik şekillerde üretilebilir.

Güneş enerjisinden doğrudan elektrik üretim yöntemi olan fotovoltaik sistemlerin dünya üzerindeki kurulu gücü 2018 yılında IRENA (Uluslararası Yenilenebilir Enerji Ajansı) verilerine göre 480 357 MW mertebesine ulaşmıştır. Ülkemizde bu sistemler ile elektrik üretimi son derece yaygın olup kurulu güçleri karşılaştırdığında tüm dünya ülkeleri arasında 11. sırada yerini almaktadır. Türkiye'deki toplam fotovoltaik sistem kurulu gücü 2018 yılı itibariyle 5063 MW seviyesine ulaşmış ve her geçen gün artmaktadır (IRENA, 2019).

#### 1.2. Fotoelektrik Etki ve Koparma Enerjisi

Bir kaynaktan yayılan elektromanyetik dalganın başka bir madde yüzeyine düşmesi sonucunda maddeden elektron koparması olayına "fotoelektrik etki" denir. Maddeden kopan bu elektronlar, fotoelektron olarak adlandırılır. Fotoelektrik etkiyi deneysel olarak ilk gözlemleyen kişi Heinrich Rudolf Hertz olduğundan bu olaya "Hertz etkisi" de denir (Öztürk, 2013).

Normal şartlar altında elektronlar maddeye bağlıdırlar ve dıştan bir etki olmaksızın maddeden ayrılmazlar. Elektronların madde yüzeyinde koparılabilmesi için kaynaktan gelen ışınım enerjisinin elektronların enerjisinden daha büyük olması gereklidir. Elektronların maddenin yüzeyinden koparılması için gereken maksimum enerjiye "koparma enerjisi" denir.

$$E_K = h. \nu - \Phi \tag{1.2}$$

Yukarıdaki formülde;

- *E*<sub>K</sub>elektronun kinetik enerjisi
- *h.v* yayılan dalganın enerjisi
- $\Phi$  elektronu maddeden koparabilmek için gereken enerjidir.

Madde yüzeyine düşen her foton yüzeydeki elektronlara sahip olduğu enerjiyi aktarır. Eğer yeterli enerji sağlanamaz ve fotonun enerjisi koparma enerjisinden küçük olursa ( $h.v < \Phi$ ) elektron koparılamayacaktır. Yeterli enerji sağlanması durumunda elektronlar bu enerjinin bir kısmını kopma enerjisine harcadıktan sonra yüzeyden ayrılırlar. Ayrılmanın ardından artan enerji de kopan fotoelektronun kinetik enerjisini oluşturur. Işığın şiddetinin artırılması fotoelektronun kinetik enerjisini etkilemez, yalnızca fotoelektron sayısını artırır.

Bu çerçevede güneşten yeryüzüne gelen fotonların enerjisini doğrudan fotoelektron koparma yöntemi ile elektrik enerjisine çevirebilen sistemlere fotovoltaik sistemler denir.

## 1.3. Yarı İletkenler ve Yasak Bant Teorisi

Atomlar pozitif yüklü çok ağır bir çekirdek ve çekirdek etrafındaki yörüngelerde dolaşan elektronlardan meydana gelmektedir. Tüm bu yükler, eğer bir dış etken yok ise birbirleri ile denge halindedir. Elektronlar, bulundukları yörüngelerin çekirdeğe olan mesafesi ile bağlantılı olarak potansiyel ve kinetik enerji taşırlar. İlk yörüngede en fazla 2, ikinci yörüngede 8, üçüncü yörüngede 18 ve dördüncü yörüngede 32 elektron bulunabilir. Elektronlar peş peşe bulunan enerji bantlarında yer alırlar. Bir dış etken ile yarı iletkenlerin valans bandında bulunan elektronlar iletim bandına geçebilirler ve geride boşluk (deşik, delik) bırakırlar. Valans bandında oluşan boşluklar pozitif yük olarak görülür. Valans bandındaki bir elektronun arkasında boşluk bırakarak boşluğun başka bir elektron ile tekrar dolması olayında boşluklar yük taşıyıcı gibi davranırlar (Serway, 2005). Katı maddeler elektrik iletim özelliklerine göre iletkenler, yarı iletkenler ve yalıtkanlar olmak üzere üç gruba ayrılırlar. Yarı iletken malzemeler elektrik iletkenliği bakımından iletkenler ile yalıtkanlar arasında özelliklere sahiptirler. Alt seviyede olan valans bandı ile üst seviyede olan iletkenlik bandı arasındaki enerji boşluğuna bant aralığı (Eg) denir. Yarı iletkenlerin bant aralıkları metallerinkine fazla, yalıtkanların bant aralıklarından ise daha azdır. Yarıiletken malzemeler mutlak sıfır sıcaklığında (T=0 K) yalıtkan özelliği gösterirlerken, sıcaklıkları arttıkça elektriği iletme yetenekleri artan malzemelerdir. Şekil 1.4'te iletken, yarı iletken ve yalıtkan maddelerin bant aralıkları gösterilmiştir.



Şekil 1.4. Yalıtkan, yarı iletken ve iletken malzemelerin bant aralıkları (Eg) (Teşneli, 2015)

## 1.3.1. Asal ve katkılı yarı iletkenler

Herhangi bir sıcalıkta elektron sayısı ile boşluk sayısı birbirine eşit olan, hiçbir safsızlık içermeyen mükemmel yarı iletkenlere asal yarı iletkenler denir. Yani valans bandı elektronlarla tam olarak doldurulmuştur ve iletim bandında serbest elektronlar bulunmamaktadır. T=0 K'de bütün elektronlar valans bandında olup iletim bandı boş olduğundan bir elektriksel iletim gözlenmez. Asal yarı iletkende elektronların ve deliklerin sayısı birbirine eşittir, çünkü valans bandındaki bir delik, ancak bir elektronun iletim bandına çıkması ve deliği arkasında bırakmasıyla oluşturulabilir (Bhattacharyya, 1996).

Yarı iletken malzemeler fotovoltaik hücre üretiminde saf olarak kullanılamazlar. Fotovoltaik hücre kullanımı için uygun hale gelebilmeleri katkılama ile sağlanır. Katkılama işlemleri sonucunda N-tipi veya P-tipi katkılı yarı iletkenler elde edilir. Fotovoltaik hücrelerde en yaygın olarak kullanılan yarı iletken olan silisyumun son yörüngesinde 4 adet elektron bulunmaktadır. Eğer her bir silisyum atomu, başka 4 elektron ile kovalent bağ yaparsa silisyum atomu kararlı hale gelir ve yalıtkan özellik gösterir. Dış yörüngesinde 4 adet elektron bulunduran silisyum periyodik cetvelin 5. grubundan (son yörüngesinde 5 adet elektron bulunduran) bir element olan fosfor ile katkılanırsa, fosforda bir elektron bağ dışı kalır ve bu elektron serbest elektron olarak adlandırılır. Bunun sonucunda oluşan katkılı yarı iletkene N-tipi yarı iletken denir.

P-tipi silisyum elde etmek için de periyodik cetvelin 3. grubundan bir element katkılanır. Örneğin bor atomu dış yörüngesinde 3 elektron bulundurur ve silisyuma katkılandığında silisyuma ait 1 elektron eksik kalır ve boşluk olarak adlandırılır. Boşluklar pozitif yük olarak tanımlanır ve bu tür katkılama ile oluşan yarı iletkenlere de P-tipi yarı iletken denir (Öztürk, 2013). Aşağıdaki Şekil 1.5' te silisyumun asal yarı iletken yapısı, fosforla katkılanmış N tipi yapısı ve bor ile katkılanmış P tipi yapısı gösterilmiştir.



Şekil 1.5. (a) Asal yarı iletken silisyum yapısı, (b) fosfor katkılı N-tipi silisyum yapısı ve (c) bor katkılı P-tipi silisyum yapısı (Nextews, 2017)

#### 1.3.2. P-N eklemi

P tipi katkılı ve N tipi katkılı iki yarı iletken fiziksel olarak birbirlerine eklendiğinde iki doğal hareket süreci başlar;

1-) N-tipi yarı iletkendeki çoğunluk yük taşıyıcısı olan elektronlar P-tipi yarı iletkene doğru akması

2-) P-tipi yarı iletkendeki çoğunluk yük taşıyıcısı olan delikler de N-tipi yarı iletkene doğru akması

Bu geçişler, yalnızca P-N ekleme sınırına yakın bölgedeki taşıyıcılar tarafından gerçekleşir. Her iki bölge de yük dengesi sağlandığında bu hareketler son bulur. P-tipi bölgeden elektronların ayrılması ile sadece artı (+) yükler kalırken N-tipi bölgeyi boşlukların terk etmesi ile sadece eksi (-) yükler kalır ve taşıyıcısız bir alan oluşur. Geride artı ve eksi yükler eklem çevresinde bir elektrik alan oluştururken, bu alan iki ayrı bölgedeki taşıyıcılardan dolayı oluşan doğal akışı engelleyici yönde artacaktır. Bu eklem bölgesi deplasyon bölgesi adını alır.

Oluşan eklem üzerine ışık düşmesi sonucu elektron-delik çiftleri oluşturulur. Yasak enerji aralığına (Eg) eşit ya da daha büyük enerjili bir foton, yarı iletken tarafından soğurulduğu zaman, enerjisini valans bandındaki bir elektrona vererek, elektronun iletim bandına çıkmasını sağlar ve elektron-delik çifti oluşmuş olur (Yavuz, 2012). Oluşan bu elektron-boşluk çiftlerinin elektronları negatif kısma boşlukları ise pozitif kısma gidecek şekilde ayrılmaları üzerine elektrik akımı sağlanmış olur. Aşağıdaki Şekil 1.6' da iki katkılı yarı iletken malzemenin fiziksel olarak P-N eklemi oluşturulmasından, deplasyon bölgesi (yüksüz bölge) oluşumuna kadar süreci aşama aşama verilmiştir.



Şekil 1.6. P-N ekleminin oluşumundan sonraki süreç ve deplasyon bölgesi (İTÜ, 2007)

## 1.4. Güneş Hücrelerinde Verimi Etkileyen Parametreler

Fotovoltaik hücreleri karşılaştırabilmek ve değerlendirebilmek için kullanılan beş adet parametre vardır. Bu parametreler hücre verimliliğini hesaplamak, elde edilen veriler ışığında yeni araştırmalar yapmak ve verimli yeni hücre tasarımları yapabilmek için önem teşkil eder. Bu beş parametre aşağıda sıralanmıştır;

- Açık devre voltajı (Voc)
- Kısa devre akımı (Isc)
- Doldurma faktörü (FF)
- Maksimum güç noktası (MPP)
- Güç dönüşüm verimi (PCE)

#### 1.4.1. Açık devre gerilimi (Voc)

Açık devre gerilimi fotovoltaik hücrelerin en önemli parametrelerinden birisidir. Bir fotovoltaik güneş hücresinin açık devre gerilimi (V<sub>oc</sub>), hücreden geçen akımın sıfır olması durumunda (I=0) hücre uçlarından ölçülen gerilimdir. Hücrenin tamamlayıcı devresi açıkken (uçları boşta olma durumu) üzerine ışık düşürülürse elektronlar ve boşluklar ayrılır ve sırasıyla düşük ve yüksek iş fonksiyonlarına doğru akarlar. Açık devre gerilim değeri ne kadar yüksek ise güneş hücre o kadar kalitelidir ve bu parametre çalışma sıcaklığından çok fazla etkilenir.

#### 1.4.2. Kısa devre akımı (Isc)

Kısa devre akımı, fotovoltaik hücrenin üzerine uygulanan gerilim, sıfır iken (Volt=0) ve aydınlatma durumunda ölçülen akımdır. Kısa devre akımının; aydınlatma dışında hiçbir şey yapılmadan fotovoltaik hücre tarafından üretilen akım gibi tarifi de vardır. Kısa devre akım değeri ışınımın parlaklığa bağlı olan değişiklik gösterir.

#### 1.4.3. Doldurma faktörü (Fill factor)

Doldurma faktörü, fotovoltaik hücrenin güç kaynağı kalitesi değeridir. Bu faktör bir güneş hücresi için maksimum gücün, açık devre geriliminin ve kısa devre akımının çarpımına oranıdır. Doldurma faktörü teorik olarak en fazla 1'e eşit olabilir ve bu değere ne kadar yakın olursa o kadar ideal olduğunu gösterir. Zayıf ışınım durumunda fotovoltaik hücrelerdeki maksimum gücü belirleyen önemli bir faktördür. Bir fotovoltaik hücrenin iyi kalitede olduğunu belirtebilmek için doldurma faktörü değerinin en az 0,75-0,8 arasında olması gerekir (Zafer, 2006).

$$FF = \frac{I_{max} V_{max}}{I_{SC} V_{OC}} = \frac{P_{max}}{I_{SC} V_{OC}}$$
(1.3)

#### 1.4.4. Maksimum güç noktası (MPP)

Fotovoltaik hücrenin en verimli çalışma noktası olan bu nokta maksimum güç noktası (MPP) olarak belirtilir. Dolayısı ile bu noktada çalışma esnasında hücreden alınan verim de maksimum olacaktır. Fotovoltaik hücreye gelen ışık miktarına bağlı olarak maksimum akım ve voltajın olduğu noktadır.

$$P_{max} = V_{max} x I_{max} \tag{1.4}$$

#### 1.4.5. Güç dönüşüm verimi (PCE)

Güç dönüşüm verimi iki fotovoltaik hücrenin karşılaştırılmasında en sık kullanılan parametredir. Fotovoltaik hücreden elde edilen enerjinin, hücre yüzeyine çarpan ışınıma (P<sub>1şık</sub>) oranıdır. Güç dönüşüm verimi hücreye çarpan ışınımın enerjisine ve hücre sıcaklığına bağlı olarak değişkenlik gösterir. Hücrelerin verim testleri hava kütlesi AM(Air Mass)=1.5, ışınım şiddeti 1000 W/m<sup>2</sup> ve ortam sıcaklığı 25 °C şartlarında gerçekleştirilir. Hava kütlesi güneş ışınlarının atmosfer boyunca aldığı yol olarak tanımlanır ve 1/cosθ denklemi ile ifade edilir. Uzayda AM=0 iken güneş ışınlarının dünyaya dik gelmesi durumunda AM=1 olacaktır. Ancak eksen eğikliğinden kaynaklı olarak testlerde AM=1,5 kabul edilir (Tan, 2004).

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{l_{slk}}} = \frac{I_{SC} \times V_{OC} \times FF}{P_{l_{slk}}}$$
(1.5)

#### 1.5. Fotovoltaik Güneş Hücrelerinin Sınıflandırılması

Fotovoltaik güneş hücrelerini daha detaylı inceleyebilmek ve karşılaştırabilmek için üretiminde kullanılan materyaller ve üretim süreci gibi bazı parametreler doğrultusunda sınıflara ayırmak mümkün olup, bu sınıflandırmalar Çizelge 1.1.'de verilmiştir.

| Birinci nesil kristal vanılı hücreler  | Monokristal silisyum hücreler                               |  |
|--|---|--|
| Diffici fiesti kristal yapın fidereter | Polikristal silisyum hücreler                               |  |
|  | Amorf silisyum hücreler                                     |  |
| İkinci nesil ince film hücreler        | CuInSe <sub>2</sub> (CIS) veya CuInGaSe <sub>2</sub> (CIGS) |  |
|  | Kadmiyum Tellür (CdTe) vd.                                  |  |
|  | Boya duyarlı güneş hücreleri (DSSC)                         |  |
| Üçüncü nesil organik hücreler          | Perovskit hücreleri   |  |
|  | Organik güneş hücreleri (OPV) vd.                           |  |

Çizelge 1.1. Fotovoltaik hücrelerin sınıflandırılmasına başlıca örnekler

Birinci nesil silisyum güneş hücrelerinin üretim süreçlerinin oldukça pahalı işlem ve teknikler gerektirmeleri ve enerji üretimi için çok geniş alanlara ihtiyaç duymaları ve gibi dezavantajları vardır. Bunun yanı sıra silisyum güneş hücrelerinin yüksek sıcaklığa bağlı performans düşümü fazla olduğundan çok sıcak bölgelerde verimli kullanılamamaktadır. Tüm bu sebeplerden dolayı bilim insanları son yıllarda birinci nesil silikon kristaline sahip güneş hücreleri yerine daha yüksek verimli ve ortam şartlarından etkilenmeyen (veya daha az etkilenen) ikinci nesil ince film güneş hücreleri için çalışmalar başlatmışlardır.

#### 1.5.1. Birinci nesil kristal yapılı hücreler

Güneş hücresi yapımında kullanılan silisyum, yerkabuğunda oksijenden sonra en çok bulunan ikinci elementtir (%27). Kum olarak da bilinen silisyumdioksitin (SiO<sub>2</sub>) yüksek sıcaklıklarda karbon ile reaksiyona sokulması sonucunda %98 saflığında silisyum elde edilir. Çeşitli saflaştırma işlemlerinden sonra silisyum %99,99'un üzerinde saflığa ulaştırılır. Ortaya çıkan yüksek saflıktaki silisyum maddesinin ince dilimler halinde kesilip waferlar elde edilmesinden sonra katkılama süreci başlar. Katkılama esnasında bor (B) ile katkılanmış olan (Ptipi) silisyum waferlar, 850-900 <sup>o</sup>C sıcaklıkta fosfor (P) içerikli bir gaz altında fırınlanır ve böylece waferların ön yüzeyi fosfor katkılanmış (N-tipi) hale gelir. Tüm bu süreçlerinden ardından silisyum waferlarda P-N eklemi sağlanmış olur (Turan, 2011). Monokristal güneş hücreleri düzenli bir kristal yapısına sahip olurlarken, polikristal güneş hücreleri dağınık bir kristal yapısına sahiptirler.



Şekil 1.7. Polikristal (sol) ve monokristal (sağ) güneş hücrelerinin yapısal görünümleri

Günümüzde kristal yapılı silisyum güneş hücreleri piyasanın çoğunluğunu kaplayan, en yaygın olan güneş hücresi modelidir. Genel olarak piyasada kullanılan kristal silisyum hücrelerin verimleri %14-18 arasında değişse de günümüzde %22'nin üzerinde verim alınan hücrelerin de üretimi başarılmıştır.

### 1.5.2. İkinci nesil ince film hücreler

İkinci nesil ince film hücreler günümüzde silisyum kristal yapılı hücreler en iyi alternatiftir. Yapılan çalışmalar güneş ışınımı spektrumuna en uygun yasak enerji bant aralığının ( $E_g$ ) 1,5 eV olduğuna işaret etmektedir (Burgelman, 2006). Bu aralığa en yakın değerler ise CdTe, Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub> ve a-Si ince film hücrelerden elde edilebilir.

İnce film güneş hücrelerinde soğurma yeteneği daha iyi olan materyaller kullanılarak kristal yapılı hücrelere göre çok daha ince (nanometre veya mikrometre mertebesinde) fotovoltaik hücre üretilebilir. İnce film fotovoltaik hücrelere yönelimin başlıca sebepleri silisyumun saflaştırılması için çok fazla enerji tüketilmesi ve çok fazla malzeme gerektirmesi neticesinde yüksek maliyettir. İnce film güneş hücrelerinin düşük maliyetli ve üretimlerinin kolay olmasının yanı sıra bir diğer avantajı da cam ve plastik gibi ucuz malzemeler üzerine yapılandırılabilmeleri hatta esnek hücrelerin üretimine de imkan tanıyabilmeleridir. İnce film güneş hücreleri istenildiği takdirde Şekil 1.8' de gösterildiği gibi yarı saydam olarak üretilebildikleri için BIPV (Bina ile bütünleşik güneş pili) uygulamalarına çok elverişlidirler.





İnce filmlerin eldesi için kullanılan yöntemlerden bazıları aşağıda belirtilmiştir;

- Kimyasal buhar biriktirme (CVD)
- Elektrokimyasal biriktirme (ED)
- Yakın mesafeli süblimleştirme (CSS)
- Metal organik kimyasal buhar depolama (MOCVD)
- Sprey yöntemi (Spray pyrolysis)
- Sol-jel kaplama
- Döndürmeli (spin) kaplama

## 1.5.3. Üçüncü nesil organik hücreler

Üçüncü nesil organik hücrelerde, soğurucu katman organik maddelerden (solar mürekkepler, nanotüp, silikon tel, organik boya vb) oluşur. Yüksek soğurma oranları ve esnek yapıda üretilebilmeleri hücre üretiminde bu organik maddelerin iyi bir alternatif olmalarını sağlar. Esneklik kabiliyetine sahip organik güneş hücresi Şekil 1.9' da gösterilmiştir.

İlk organik güneş hücresi; Tang ve ekibi tarafından üretilmiştir. İki katmanlı ve %1,1 verime sahip bu hücrede güneşten ışınım enerjisi ile oluşan elektron-hole çiftinin ayrımı sadece katmanların temas yüzeyinde oluştuğu için verimi yüksek olamamıştır (Toppare, 2011).

Üçüncü nesil organik hücrelerde literatürde kaydedilen en yüksek verim geçtiğimiz yıllara kadar By Yongye Liang ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan çalışmada %7,4 olarak belirtilmiş idi (Brabec, 2001). Yakın geçmiş olan 2017 yılında Ulusal Yenilenebilir Enerji Laboratuvarı (NREL) organik fotovoltaik hücreler üzerinde yaptığı çalışmalarda yaklaşık %13,2 verim elde ettiğini resmi internet sitesinde yayınlamıştır (NREL, 2017). Ancak üçüncü nesil organik hücreler üzerine yapılan çalışmaların birçoğu yüksek maliyetler, düşük verimlilik ve kararsızlık sorunlarından dolayı henüz laboratuvar ortamından dısarıya çıkamamış ve ticarilesememis durumdadır.



Şekil 1.9. Esneklik kabiliyetine sahip organik güneş hücresi (Fraunhofer ISE, 2019)

## 1.6. CdTe (Kadmiyum Tellür) İnce Film Güneş Hücreleri ve Yapıları

İnce film güneş hücreleri yüksek soğurma kapasiteleri sayesinde birinci nesil kristal silisyum hücrelere nazaran çok daha az materyal tüketilerek üretilebilirler (100-500 kat). Yalnızca 1 µm kalınlığında soğurucu tabaka ile yüksek verimlerde üretilebilirler. Ayrıca silisyumun saflaştırma işlemi için 1400-1900 °C gibi yüksek sıcaklıklara çıkılması çok fazla enerji sarfiyatına sebep olurken (Turan, 2011), ince filmler çoğu zaman 500 °C derecenin altındaki sıcaklıklarda kolaylıkla üretilebilirler.

Günümüzde kullanımı en yaygın olan ince film güneş hücresi CdTe hücrelerdir. CdTe güneş hücrelerinin diğer ince film hücrelerden bir adım öne çıkma sebebi güneş ışınım spektrumunun en verimli aralığı olan (E<sub>g</sub>) 1,2 eV ile 1,5 eV değerleri arasında yasak enerji bant değerine sahip olmasıdır. CdTe ince film hücrelerinde 1,47 eV olan bu değer tam ideal iken diğer ince film hücreler olan CuInSe<sub>2</sub> hücrelerde bu değer 1,20 eV düzeylerinde, Amorf silisyum hücrelerde ise 1,70 eV düzeylerindedir (Burgelman, 2006). Dolayısı ile CdTe hücreler haricindeki diğer ince film hücreler güneş spektrumunun en verimli bölgelerinden yararlanamazlar ve bunun neticesinde de verimleri düşüktür. Günümüzde bu sebeplerden dolayı CdTe güneş hücreleri en yaygın ince film hücre olma özelliğindedir.



Şekil 1.10. CdTe/CdS ince film güneş hücrelerinin yapısı

En yaygın CdTe ince film hücreleri CdTe soğurucu tabakası ve CdS (Kadmiyum sülfür) pencere tabakasına sahip olan yapıdan oluşmaktadır. Bu yapıya sahip ilk hücre 1972 yılında Bonnet ve Rabenhorst tarafından hazırlanmış olup %6 verim almışlardır (Bonnet, 1972). Günümüzde CdTe ince film güneş hücrelerinden alınan en yüksek verim olan %22,1 değerinde First Solar tarafından 2016 yılında laboratuvar şartlarında elde edilmiştir (Wesoff, 2016). Bu yapıya sahip CdTe/CdS ince film güneş hücrelerinin yapısı Şekil 1.10' da verilmiştir.

Çizelge 1.2. CdTe ve CdS moleküllerine ait önemli veriler

| Moleküler formül  | CdTe                  | CdS                    |
|-------------------|-----------------------|------------------------|
| Moleküler ağırlık | 240,01 g/ mol         | 144,48 g/mol           |
| Yoğunluk          | 6,2 g/cm <sup>3</sup> | 4,82 g/cm <sup>3</sup> |
| Erime noktası     | 1092 °C               | 1750 °C                |
| Bant aralığı      | 1,47 eV               | 2,42 eV                |

## 1.6.1. Şeffaf iletken ön bağlantı (Transparent conductive oxide)

İnce film güneş hücrelerinin üretiminde şeffaf iletken ön bağlantı (TCO) büyük önem arz etmektedir. Bu katman mümkün olduğunda yüksek iletkenliğe (düşük dirence) ve güneş ışınım spektrumuna karşı da şeffaf (saydam ve geçirgen) olmalıdır. İyi verime sahip hücreler elde edilebilmesi için ön bağlantı kaplama direnci 10 ohm/m<sup>2</sup> den düşük olmalıdır. Yaygın olarak kullanılan materyal 500 nm kalınlığında kalay oksitdir. Bu şeffaf bağlantı katmanlarında yaygın olarak kullanılan kalay oksit, iyi bir bağlantı yapabilmek için çok düşük iletkenliğe sahip olduğundan genellikle indium ile birlikte uygulanarak indiyum kalay oksit (ITO) elde edilir (Aydın, 2013). Şeffaf iletken ön bağlantılar (TCO) cam ve metal gibi rijit yüzeylere uygulanabildiği gibi esnek plastik malzemeler üzerine de uygulanabilir. Aşağıdaki Şekil 1.11' de ITO katmanı ile kaplanmış cam ve pet yüzeylerin görünümü verilmiştir.



Şekil 1.11. ITO kaplı cam (sol) ve pet (sağ) altlıkların görünümü

## 1.6.2. CdS pencere katmanı

Pencere katmanı malzemeleri, düşük özdirenç ve yüksek geçirgenlik gibi iki özelliğe sahip olmalıdırlar. Kadmiyum sülfür (CdS) ince film güneş hücrelerinde yaygın olarak kullanılan bir pencere katmanıdır. Yasak bant aralığına  $E_g$ = 2,42 eV olan CdS doğrudan bant yapısı, kararlılığı ve düşük maliyeti ile ince film güneş hücrelerinde geniş yer bulan bir malzeme olmuştur. CdS katmanı N tipi olarak büyür ve P-N ekleminin N tipi kısmını oluşturur. Günümüzde ince film hücrelerde kullanılan CdS katmanının kalınlığı 10 nm ile 500 nm arasında değişmektedir. CdS katmanı güneşten gelen fotonları ne kadar az soğurursa CdTe katmanına o kadar fazla elektron enerji taşımış olacağından CdS katmanının mümkün olduğunca ince olması gerekmektedir. Bunun sebebi yarı iletken ve fotovoltaik soğurma prensiplerine göre ancak fotonun enerjisi yarı iletkenin bant boşluğundan daha küçük olursa soğurulmadan madde üzerinden iletilebilir. Bununla birlikte çok ince bir CdS pencere katmanı açık devre gerilimi ve dolum faktörü değerlerinin düşmesine ve neticesinde denklem (1.5)'de görüleceği gibi verim düşüklüğüne sebep olabilir.

J.Pantoja Enriquez ve Xavier Mathew yaptıkları çalışmalarda; katman kalınlığının 26 nm, 40 nm ve 95 nm olduğu CdS pencere katmanları için bant aralığı enerjisini sırasıyla 2,46 eV, 2,42 eV ve 2,40 eV olarak belirtmişlerdir. Üç farklı katman kalınlığına sahip CdS pencere katmanı üzerinde yaptıkları ölçümler sonucu katman kalınlığı arttıkça yasak bant enerjisi değerinin düştüğünü gözlemlemişlerdir (Enriquez, 2003). Tüm bu sebeplerden dolayı CdS katman kalınlığının olabildiğince ince ve ideal kalınlıkta olması istenmektedir.

#### 1.6.3. CdTe soğurucu katman

CdTe soğurucu katman güneşten gelen ışınımları soğurup akım eldesi sağlanan bölüm olduğundan en önemli katmandır. N tipi CdS ile P-N eklemi sağlayabilmesi için bu soğurucu katmanın P tipi olması gerekir. P tipi CdTe 1,47 eV yasak enerji aralığına sahiptir ve bu nedenle enerjisi 2,42 eV'dan yani CdS'nin yasak bant enerjisinden düşük olan, ancak 1,47 eV'dan yani CdTe'nin yasak bant enerjisinde büyük olan fotonlar CdS pencere katmanından doğrudan geçerek CdTe katmanında soğurulurlar.

CdTe soğurucu katmanının yüksek soğurma katsayısı ve doğrudan bant boşluğu sebebi ile sadece 1-2 μm kalınlığında üretilmesi güneş ışınım spektrumunun en değerli bölgesinin soğurulabilmesi için yeterlidir. CdTe soğurucu katmanı birçok yöntem ile düşük sıcaklıklarda (<500 °C) üretilebilir. Bu yöntemlerden yaygın kullanıma sahip olanlar aşağıda sıralanmıştır;

- Elektro-depozisyon (ED)
- Sprey yöntemi (SP)
- Yakın mesafeli süblimleşme (CSS)
- Kimyasal buhar biriktirme (CVD)

P-tipi CdTe katmanlarının dirençleri oldukça fazla (10<sup>7</sup>-10<sup>8</sup> Ω.cm) olup iletkenlikleri düşüktür. Bu sebepten dolayı tüm hücrenin verimi olumsuz etkilenir. Çeşitli uygulamalar ve katkılar ile bu direnç azaltılabilmektedir. P-tipi CdTe katmanının direncini azaltmak için P, Cu, Ag ve aşırı miktarlarda Te katkısı kullanılabilmektedir (Çalışkan, 2006).

## 1.6.4. Arka kontak (Back contact)

İnce film güneş hücrelerinde arka iletken bağlantının (Back contact) amacı devreyi tamamlaması ve elektrik akışının sağlanmasıdır. Hem şeffaf ön iletken bağlantının (TCO) hem de arka kontağın olabildiğince az dirence sahip olması istenir ve bu direnç parametreleri hücre performansını doğrudan etkiler.

P-tipi CdTe ohmik kontak yapılabilme konusunda oldukça zor bir materyaldir. P-tipi yarı iletkenler üzerinde ohmik kontak oluşturulabilmesi için arka kontakta kullanılacak metalin iş fonksiyon değerinin yarı iletkenin iş fonksiyonundan daha fazla olması gerekir. CdTe soğurucu katmanı için iş fonksiyon değeri 5,7 eV olup bu iş fonksiyonundan daha fazla değere sahip metal bulunamamaktadır (Öztürk, 2013) . Dolayısıyla Schottky kontağı oluşur ve bu tip kontaklarda tek taraflı elektron geçişi son derece kolay iken diğer tarafa elektron ve boşluk geçişi yaklaşık olarak sıfırdır. Bu yüzden CdTe katmanı ile arka kontak arasında ohmik kontak oluşturabilmek için "CdTe soğurucu katman" başlığı altında anlatıldığı gibi bu katmana ait 5,7 eV iş fonksiyon değerini düşürücü uygulamalar ve katkılamalar yapılarak yarı-ohmik kontak oluşumu sağlanır.

## 1.7. CdTe/CdS İnce Filmlerinin Üretim Yöntemleri

CdTe/CdS ince film güneş hücreleri birçok basit yöntem ile kolaylıkla üretilebilir ve bu avantajları CdTe/CdS ince filmlerini diğer yarı iletkenlerden üstün kılar. Üretim tekniklerinden bazılar şu şekilde olup takip eden başlıklar altında anlatımlarına geniş yer verilecektir; Elektro-depozisyon (ED) yöntemi, yakın mesafeli süblimleşme (CSS) yöntemi, kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi, sprey yöntemi (SP).

## 1.7.1. Elektro-depozisyon yöntemi (ED)

Elektro-depozisyon (elektroliz) biriktirme tekniği ile çözeltilerden ince filmlerin kaplanması, maddenin tabanlar üzerinde toplanmasıyla gerçekleştirilir. Büyük kaplama alanlarına sahip uygulamalarda bu yöntem büyük bir kolaylık sağlamaktadır. Elektro-depozisyon yöntemi ile üretilen ince filmlerin karakterizasyonunu etkileyen bazı parametreler vardır. Bunlardan bazıları; depozisyon potansiyeli, elektrolite katılan maddelerin cinsi ve miktarı, çözelti pH'ı, akım yoğunluğu, elektrolit sıcaklığı ve çözelti içine katılan kimyasal katkı maddeleri şeklinde sıralanabilir (Sönmezoğlu, 2012). Bu yöntem hem CdTe hem de CdS ince filmleri büyütülmesi için uygundur. CdS ince film üretimi işlemlerinde genel olarak Cd kaynağı için Cd(OH)<sup>2</sup> ve S kaynağı olarak tiyoüre ((NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CS) kullanılırken CdTe ince film büyütülmesi için genel olarak Cd kaynağı için sodyum tellürit (Na<sub>2</sub>TeO<sub>3</sub>) kullanılmaktadır.



Şekil 1.12. Elektro-depozisyon düzeneği (Özdemir, 2010)
#### 1.7.2. Yakın mesafeli süblimleşme yöntemi (CSS)

Yakın mesafeli süblimleşme yönteminde (CSS) toz ya da granül yapıda katı haldeki CdS ve CdTe malzemelerinin vakumda süblimleşmesi ile elde edilir. 10 Torr'luk bir basınç, bu malzemelerin cam altık üzerine süblimleşmesi için yeterlidir. Atlık sıcaklığı genellike 400 °C ile 600 °C arasında değişir. Altlıkların kaynak ile arasındaki mesafe çok az olup genellikle 1 veya 2 cm civarında konumlanır. Altlık sıcaklığının kaynak sıcaklığından düşük olması, süblimleşen materyallerin altlık yüzeyinde birikmesini sağlar. Bu yöntem ile üretilen ince filmlerde 1  $\mu$ m ile 5  $\mu$ m/dk üretim hızına kolaylıkla ulaşılabilir ve geniş yüzeylere kaplama yapılabilir (Çalışkan, 2006).



Şekil 1.13. Yakın mesafeli süblimleşme düzeneği (Bonnet, 2000)

### 1.7.3. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi (CVD)

Kimyasal buhar biriktirme yöntemi (CVD) yüksek saflıkta ince filmlerin oluşturulmasında kullanılır. Bu yöntem biriktirme uygulanacak alttaşın (substrate) uçucu gazlara maruz kaldığı bir reaktör tüp içerisine yerleştirilmesi ile başlar. Uçucu gazlar ve alttaş arasında meydana gelen etkileşimler sonucunda kullanılan kaplama için kullanılan katı materyal, altlığın üzerinde birikmeye başlar. Kimyasal buharda biriktirme yöntemi, hem CdS hem de CdTe malzemelerinin eldesi için kullanılabilir. Yavaş üretim hızına rağmen (~1µm/h), bu teknik ile düşük maliyetli CdS/CdTe ince filmler üretilebilir (Bacaksız, 2002). CVD yöntemi ile katkılama işlemi kolaylıkla yapılabildiği için özellikle yarı iletken silisyum waferlarını bor ve fosfor ile katkılama işlemlerinde sıkça kullanılır.

#### 1.7.4. Sprey piroliz yöntemi (SP)

Sprey piroliz yöntemi birçok kaynakta kimyasal püskürtme yöntemi olarak da geçer. Hem CdS hem de CdTe ince filmlerin üretiminde kullanılabilen bu yöntem, ince film eldesi yöntemleri arasında en kolay ve ucuz olanıdır. Bu yöntemde üretimi yapılacak malzemenin atomize olmuş kaynaklarını içeren çözelti hazırlandıktan sonra ısıtılmış alttaş üzerine basınçlı akışkan (azot gazı veya hava) ile bir süre püskürtülmektedir. Çözücü olarak saf su, etanol, metanol veya hidrazin hidrat kullanılabilmektedir.



Şekil 1.14. Sprey piroliz düzeneği (Yılmaz, 2007)

Sprey piroliz yöntemi ile CdTe ince film elde etmek için genellikle 300 °C ile 400°C alttaş sıcaklığı aralığında üretimler yapılmaktadır. Bu yöntem ile CdTe ince filmleri elde etmek için genellike Cd kaynağı olarak CdCl<sub>2</sub> ve Te kaynagı olarak da TeO<sub>2</sub> kullanılırken bu materyallerin çözücüsü olarak saf su, amonyum hidroksit (NH<sub>4</sub>OH), hidroklorik asit (HCl) ve hidrazin hidrat (NH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>) tercih edilerek püskürtülecek olan çözelti hazırlanır.

Sprey piroliz yöntemi ile CdS ince film elde etmek ise genellikle Cd kaynağı olarak CdCl<sub>2</sub> veya CdSO<sub>4</sub>, S kaynağı olarak da tiyoüre (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CS kullanılmaktadır. Hem CdCl<sub>2</sub> hem de tiyoüre saf su içerisinde çok iyi çözündüğü için genellikle ekstra bir çözücü bu materyallerin çözeltisi içerisinde yer almaz. Bu yöntem ile CdS ince filmleri elde etmek için alttaş sıcaklığın genellikle 400 °C civarında olmaktadır. Düşük sıcaklıklarda uygulama yapıldığı takdirde alttaş üzerinde NH<sub>4</sub>CdCl<sub>3</sub> fazı, fazla yüksek sıcaklıkta uygulama yapıldığı takdirde ise CdO fazları oluşmaktadır. Sprey piroliz yöntemi ile CdS ince film eldesi aşağıdaki reaksiyon ile gerçekleşir;

 $CdCl_2 + (NH_2)_2CS + 2H_2O \rightarrow CdS + 2NH_4Cl + CO_2$ 

Bu reaksiyon sonucunda CdS ince film alttaş üzerinde oluşurken, NH<sub>4</sub>Cl (Amonyum klorür) ve CO<sub>2</sub> (Karbondioksit) gaz fazında ortamı terk eder. Sprey piroliz yöntemi ile elde edilen ince filmlerin karakterizasyonun etkileyen parametreler kısaca şunlardır;

- Alttaş sıcaklığı
- Nozzle mesafesi
- Çözeltinin bileşim oranları
- Çözeltinin akış hızı
- Püskürtme işlem süresi
- Yüzeye püskürtülen toplam çözelti miktarı
- Sprey işlemi sonunda yüzeyinin soğutulma süresi

Sprey piroliz yönteminde en ideal ince film üretim süreci nozzle'dan alttaşa püskürtülen çözelti damlacıklarının filmi oluşturacak alttaşa yaklaştığı zaman tamamen buharlaşmış olmasıdır. Alttaşa yaklaşmadan çok erken buharlaşması da, buharlaşamadan alttaş üzerine büyük damlacıklar halinde temas etmesi de istenmeyen durumlardandır. Nozzle'dan püskürtülen damlacıklar alttaşa ulaşmadan önce tamamen buharlaşarak heterojen bir reaksiyon meydana getirir. Bu reaksiyon sürecinde;

- Yüzeye ulaşan reaksiyon moleküllerinin alt kısımlara difüzyonu
- Yüzeyde birçok molekülün soğurulması veya ayrışması
- Bazı molekülün örgü içerisinde birleşmesi
- Yüzeye ulaşan bazı moleküllerin ise yüzeydeki sıcaklık ile buharlaşıp katman yüzeyinden yapıyı terk etmesi

gibi fiziksel ve kimyasal olaylarının neticesinde heterojen reaksiyonlar gerçeklemiş olur (Tatar, 2015). Yukarıda görüleceği gibi ince filmlerin eldesi ve karakterizasyonu çok ince ve dengeli bir işleyiş sonucu oluşmaktadır. Alttaş sıcaklığı, nozzle mesafesi, çözelti akış hızı ve uygulama süresi gibi parametrelerin en ideal değerlere sahip olması hücre verimini doğrudan etkileyen faktörlerdir.

Bu tez çalışmasında ikinci nesil ince film güneş hücreleri arasında yer alan ve her geçen gün üzerinde yapılan araştırma sayısının arttığı gelecek vaat eden CdTe/CdS ince film güneş hücrelerinin sprey yöntemi ile üretilmesi ve incelenmesi üzerinde çalışılmıştır.

## 2. KAYNAK ÖZETLERİ

Güneş enerjisini fotovoltaik etki ile direkt olarak elektrik enerjisine dönüştürebilen CdTe/CdS ince film güneş hücrelerinin verimliliğini arttırmaya yönelik araştırmalar ve çalışmalar her geçen gün artmaktadır.

Enriquez vd. (2003) yaptıkları çalışmada; kimyasal banyo depolama yöntemini kullanarak cam alt taban üzerinde CdS ince filmini büyütmüşlerdir. CdS ince filmini aşağıdaki reaksiyona göre kadmiyum tuzunun alkalin çözeltisinde thioureanın çözünmesi ile büyütmüşlerdir;

### $Cd(NH_3)_4 + SC(NH_2) + 20 \rightarrow CdS + CH_2N_2 + 4NH_3 + 2H_2O$

Film kalınlığının arttırılması ile örgü kusurlarının azalacağını ve tanecik büyülüğünün artacağını belirtmişlerdir. CdS ince filmlerinin optik özelliklerini 300 –1500 nm dalga boyu aralığında incelemişlerdir. Film kalınlığının 26 nm, 40 nm ve 95nm olduğu CdS ince filmlerinin bant aralığı enerjisini sırasıyla 2,46 eV, 2,42 eV ve 2,40 eV olarak bulmuşlardır. Cam alt taban üzerinde üç farlı kalınlıkta büyüttükleri CdS ince filmlerinin özdirençlerini aydınlık ve karanlık ortamda ölçmüşler ve film kalınlığı ile özdirencin azaldığını bulmuşlardır. Kalınlığın artması ile özdirencin azalmasına tanecik sayısının artmasının ve tuzak seviyelerinin genişlemesinin neden olduğunu belirtmişlerdir.

Santiago Tepantlan vd. (2008) yaptıkları bu çalışmada 200 °C ile 400 °C arasındaki alttaş sıcaklıklarında kimyasal sprey piroliz yöntemi CdS ince filmler elde etmişlerdir. "Cd" kaynağı olarak CdCl<sub>2</sub> ve "S" kaynağı olarak tiyoüre kullanılan bu çalışmada sprey debisi 10 cm<sup>3</sup>/dk olarak kaydetmişlerdir ve 2x2cm yüzey alanına sahip camlar üzerinde uygulama yapmışlardır. 10<sup>3</sup> ile 10<sup>5</sup>  $\Omega$ .cm arasında değişen yüzey özdirençlerine sahip ince filmler elde edilen bu çalışmada, oluşan CdS pencere tabakalarına ait yasak bant enerjileri sırası ile 200, 300 ve 400 °C derece için E<sub>g</sub>= 2,38 eV, 2,41 eV ve 2,42 eV olarak rapor edilmiştir.

Nikale vd. (2011) yaptıkları bu çalışmalarda sprey piroliz tekniğini kullanarak FTO (Glass and fluorine doped tin oxide coated glass) kaplı cam alttaşlar üzerinde P-tipi CdTe ince filmler elde etmişlerdir. Sprey çözeltisi olarak 1:4 oranında hazırlanmış amonyak ve çift distile su içerisinde çözünmüş kadmiyum klorür (CdCl<sub>2</sub>) ve tellür dioksit (TeO<sub>2</sub>) kullanmışlardır. Hazırladıkları 20 ile 40 ml arasındaki hacme sahip 4 çözelti ile ince film elde etmişlerdir. Sprey piroliz tekniği ile ince filmlerin eldesi sürecinde çözelti akış miktarını 1,5 ml/dk, nozzle mesafesini 32 cm olarak sabit tutarlarken, alttaş sıcaklığını ve çözelti molaritesini sırası ile 225 °C ve 7,5 mM, 250 °C ve 10,0 mM, 275 °C ve 12,5 mM, 300 °C ve 15,0 mM olarak değiştirerek incelemelerde bulunmuşlardır. Yaptıkları çeşitli ölçümler ve incelemeler sonucunda en iyi karakterizasyona ait kaplamanın 250 °C alttaş sıcaklığı ve 10,0 mM çözelti molaritesinde elde edilen ince filmin olduğunu raporlamışlardır.

Yavuz, (2012) çalışmasında CdS ince filmi üretimi için sprey yöntemi ile sabit 265 °C alttaş sıcaklığında, 35 cm nozzle mesafesinde ITO kaplı cam yüzeyler üzerine tiyoüre [(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CS] ve kadmiyum klorür (CdCl<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>O) çözeltileri kullanarak farklı uygulamalar yapmıştır. CdS ince filmler aşağıdaki reaksiyon ile elde etmiştir;

 $CdCl_2 + (NH_2)_2CS + 2H_2O \rightarrow CdS + 2NH_4Cl + CO_2$ 

Farklı çözelti hacimlerinde yaptığı 3 farklı uygulama sonucu 330, 1150 ve 2815 nm katman kalınlıklarına sahip CdS ince filmler elde etmiştir. CdS ince filmlerin kalınlık etkisi ile ilgili çalışmalarda, ITO kaplı cam altlıklar üzerine 330 nm kalınlığında CdS elde ederek hazırladığı fotovoltaik hücrenin %0,295'lik verim ile en iyi performansı gösterdiği ve 2815 nm kalınlığında CdS elde edilerek hazırladığı fotovoltaik hücrenin %0.033'lük verim ile en kötü performansı gösterdiğini raporlamıştır.

Gunjal vd. (2013) yaptıkları çalışmalarda sprey piroliz tekniğini kullanarak lamel cam üzerinde elde ettikleri P-tipi CdTe ince filmleri incelemişlerdir. Başlangıç çözeltisi olarak 0,04M CdCl<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O, 25 ml çift distile su, 20 ml TeO<sub>2</sub> ile amonyak çözeltisi, 2 ml HCl ve 3 ml hidrazin hidrat (indirgeyici madde) kullanmışlardır. Sprey piroliz ince film üretim sürecini N<sub>2</sub> ortamında, 15 LPM N<sub>2</sub> akış hızında, 350 °C alttaş sıcaklığı, 25 cm nozzle mesafesinde, 5 ml/dk akış hızı parametrelerinde 10 dakika boyunca gerçekleştirmişlerdir. Elde ettikleri P-tipi CdTe ince film kaplaması üzerinde yaptıkları incelemeler sonucu katman kalınlığını 3,2 µm, yasak bant aralığını 1,478 eV ve yüzey direncini 22,2  $\Omega$ .cm olarak rapor etmişlerdir.

Gençyılmaz vd. (2014) yaptıkları bu çalışmada ultrasonik sprey piroliz (USP) yöntemi ile cam tabanlar üzerinde elde ettikleri CdS pencere katmanları üzerindeki değişik açılardaki karakterizasyonu üzerinde araştırma yapmışlardır. Uygulama parametrelerinden gaz basıncı 1 bar, akış hızı 5 ml/dk ve nozzle uzaklığı 28 cm olarak kaydedilen bu işlemde püskürtme çözeltisi olarak 0,1M CdCl<sub>2</sub>. H<sub>2</sub>O ve 0,1M tiyoüre deiyonize su içerisinde karıştırılarak 320 °C alttaş sıcaklığına sahip olan cam tabanlar üzerine uygulanmıştır. USP yöntemi ile yukarıdaki parametreler ve çözelti ile elde edilen CdS ince film pencere katmanlarının kalınları 139  $\pm$  2 nm, yasak bant aralığı ise 2.38 eV olarak raporlanmıştır.

Dharmadasa, (2014) yaptığı CdS/CdTe ince film güneş pili geliştirilmesinde kullanılan CdCl<sub>2</sub> katkılanmasını ve geliştirilmesini anlamaya yönelik yeni kanıtlar isimli çalışmasında 30 yıldır üzerinde çalışılan ama hala etkilerinin tam olarak anlaşılamadığı CdCl<sub>2</sub> katkılama araştırmaların sonuçlarını gözden geçirmiş ve daha iyi anlaşılabilmesi için ipuçları sunmuştur. Dharmadasa bu çalışmanın amacının; CdCl<sub>2</sub> katkılama işleminin daha net anlaşılması ve bunun getirisi olarak CdTe ince film güneş hücrelerinin eldesinden sonra genellikle 20-60 dakika arasında süren 350-450 °C arasındaki sıcaklıklarda katkılama işlemleri yapılır. Bu katkılama işlemi genellikle hücre verimini %1 ile 5 arasında iyileştirmektedir. Bazı çalışma grupları ince filmler için en uygun CdS kalınlığını 10–50 nm olarak bildirirken, diğerleri 1–2  $\mu$ m'ye kadar kalınlığa sahip CdS katmanlarını kullanmışlardır. CdTe katmanının kalınlığı ise genellikle 1,5  $\mu$ m ile 8,0  $\mu$ m arasında değişmektedir. CdCl<sub>2</sub> katkılama işleminin genel uygulaması,

CdCl<sub>2</sub>'nin CdTe yüzeyinde su veya metanol içerisinde yayılması ve çözücünün buharlaşmasının ardından yapının bir süre boyunca 450 °C'ye kadar yüksek sıcaklıklarda hava atmosferinde ısıl işlem görmesini şeklindedir. Bu işlemden sonra CdTe'nin yüzeyinde beyaz CdCl<sub>2</sub> zerreleri açıkça görülebilir.

Hem Cd hem de Te elementlerinin toksisitesini ve kullanılabilirliğinide tartışmak gereklidir. Cd, toksik bir malzeme olarak bilinen ağır bir metaldir. Bununla birlikte, dünyada Cu (bakır) ve Zn (çinko) rafine işlemlerinin bir yan ürünü olarak bugün 22000 metrik ton Cd açığa çıkmaktadır. Cd, S ve Te ile kimyasal olarak reaksiyona girdiğinde, CdS ve CdTe bileşikleri oluşmaktadır ve bu bileşikler daha az toksiktir. Bu nedenle, önceden üretilmiş Cd'yi kullanmanın en akıllı yolu Cd'yi daha az toksik CdS ve CdTe'ye dönüştürmek, CdS/CdTe ve CO<sub>2</sub> emisyonunu en aza indirgemek için temiz enerji üretmektir. Bu nedenle CdS/CdTe güneş panellerinin üretimi, halihazırda yan ürün olarak ortaya çıkan büyük miktarlarda Cd'yi yönetmek için mükemmel bir alternatif haline gelmektedir.

Peksöz, (2016) yaptığı bu çalışmada 10 mM kadmiyum klorür (CdCl<sub>2</sub>) ve 10 mM sodyum tellürit (Na<sub>2</sub>TeO<sub>3</sub>) içeren sulu çözelti kullanarak elektrodepozisyon yöntemiyle ITO kaplı cam yüzey üzerinde P-tipi CdTe ince film elde etmiştir. CdTe ince filmler aşağıdaki reaksiyonlar zinciri ile elde edilmiştir;

 $TeO_{3}^{-2} + 6H^{+} + 4e \longrightarrow Te + 3H_{2}O$  $Te + 2e \longrightarrow Te^{-2}$  $Cd^{+2} + 2e \longrightarrow Cd$  $Te + Cd^{+2} + 2e \longrightarrow CdTe$ 

Peksöz, çalışmaları sonucunda elde ettiği CdTe ince filmlerin P-tipi özellik göstediğini, katman kalınlığının 140 nm, yüzey direncinin 30,68  $\Omega$ .cm ve yasak bant aralığının (Eg) 1,47 eV olduğunu raporlamıştır.

Aljarrah vd. (2017) yaptıkları çalışmalarda sprey piroliz tekniğini kullanarak CdS ince filmler elde etmişler, sonrasında bu filmleri 300, 400, 500 ve 600 K sıcaklıkta 1 saat tavlama işlemine tabi tutumuşlardır. Yaptıkları gözlemler sonucu tavlama sıcaklığı arttıkça filmlerin bant boşluğunda azalma olduğu sonucuna varmışlardır. 300, 400, 500 ve 600 K sıcaklıkta yapılan tavlama işlemlerinin ardından CdS ince filmlerinin yasak bant aralıklarının (Eg) sırası ile 2,44 eV, 2,35 eV, 2,32 eV ve 2,27 eV olduğunu raporlamışlardır.

Diwate vd. (2017) yaptıkları bu çalışmada alttaş sıcaklığının sprey piroliz yöntemi ile lamel cam üzerinde elde edilen CdS ince filmler üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. CdS ince filmlerin üretilmesi için 0,1M kadmiyum klorür çözeltisi (CdCl<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O) ve 0,1M tiyoüre [(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CS] ayrı ayrı 50 ml'lik kaplarda çift distile su ile hazırlandıktan sonra 30 dakika boyunca ultrasonik karıştırıcıda karıştırılarak elde etmişlerdir. Hazırlanan çözelti ile 28 cm nozzle mesafesi, 5 LPM çözelti akış hızı ve 10 dakika işlem süresi sabitlerinde sadece sıcaklık parametresini değiştirerek sırası ile 325 °C'de 770nm, 375 °C'de 660 nm, 425°C'de 530 nm ve 475 °C'de 400nm katman kalınlığında dört adet ince film elde etmişlerdir. Alttaş sıcaklığı arttıkça film kalınlığındaki düşüş, birikme oranındaki azalmaya bağlanabilir. Diwate ve çalışma arkadaşları bunun nedenini CdS filmi oluşumunu sağlayan çözeltinin alttaş yüzeyine ulaşmadan önce buharlaşması olarak açıklamışlardır. Bunlarla birlikte yasak bant aralığı (Eg), substrat sıcaklığı 325 °C'den 475 °C'ye yükseldiğinde 2,43 eV'dan 2,99 eV'a yükselmiştir. Filmin geçirgenliği de alttaş sıcaklığındaki artışla % 52'den % 80'e kadar bir artış eğilimi göstermiştir. Diwate ve çalışma arkadaşları 475°C'de hazırlanan CdS ince filmlerin yüksek bant aralığı ve geçirgenlik değerleri sebebi ile CdTe/Cds ince film güneş hücrelerinde kullanışlı bir pencere katmanı malzemesi olduklarını belirtmişlerdir.

Aktaş, (2017) yapmış olduğu kimyasal püskürtme metoduyla üretilen CdS ince filminin Cd/CdS/p-Si/Al yapıda kullanılması isimli çalışmasında CdS ince filmlerin sprey piroliz yöntemi ile ilgili parametrelere değinmiş ve elde ettiği sonuçları raporlamıştır. Yaptığı çalışmalarda 1x1 cm<sup>2</sup> boyutunda kesilmiş tabanlar üzerinde CdS ince filmler elde etmiştir. Bu çalışmada Cd kaynağı olarak

31

0,1M CdCl<sub>2</sub> ve S kaynağı olarak 0,1M CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> kullanmışlardır. Hazırlanan çözelti taşıyıcı olarak hava kullanılarak 20 dakika süre ile 400 °C sıcaklığa sahip altlık üzerine 4 ml/dk akış hızı ile püskürtüldükten sonra çözelti akışı sonlandırılıp sadece hava akışına 10 dakika süreyle devam edilmiştir. Elde edilen CdS ince film katmanının yasak bant aralığını (E<sub>g</sub>) 2,29 eV olarak rapor eden Aktaş, düşük taban sıcaklığında kalın ve amorf yapıda filmler elde edilirken, yüksek taban sıcaklıklarında ise büyüme çok hızlı olacağından altlık üzerinde kristal şeklinde değil de tortu şeklinde birikmeler gözlemlediğini belirtmiştir.

CdTe/Cds ince film güneş hücreleri sahip oldukları birçok üstünlük ile gelecekte kullanımı yaygınlaşması öngörülen ve geliştirilmesi için üzerinde çok sayıda çalışma yapılan iyi bir alternatif kaynaktır. Diğer yandan toksik ve ağır metal olan ve birçok rafine işleminin yan ürünü olan tonlarca Cd'un olası zararlarını bertaraf etmenin en iyi yolu onları daha az toksik olan CdS ve CdTe'ye dönüştürmektir. Yapılan literatür taramalarında farklı üretim tekniklerine, farklı parametrelere ve farklı katman kalınlıklarına sahip ince filmler üzerinde denemeler yapılarak, elde edilen CdTe/CdS ince film güneş hücreleri ile ilgili çalışmalar incelenmiş ve üretilen CdTe/CdS hücrelerinin yapısal, optiksel ve elektriksel özellikleri üzerine çalışıldığı görülmüştür.

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

İnce film CdTe/CdS hücrelerin verimlerindeki artışı sağlayabilmek için hücre bileşenlerinin ve üretim sürecinin her bir parametresi önem arz etmektedir. Yapılan çalışmalarda çok sayıda materyal ve yöntem denenmiştir. Bununla birlikte üretim ve karakterizasyon teknikleri geliştirilmiş ve uygulanmıştır. Yapılan araştırmalarda görüldüğü üzere CdTe/CdS ince film güneş hücrelerinin katman kalınlıklarının doğrudan yasak bant aralığına (Eg) etki ettiği gözlemlenmiştir. Yasak bant aralığının değişmesi hücrelerin verimlerine doğrudan etki eden bir parametredir. Bu çalışmada karmaşık diğer yöntemlere nazaran daha basit olan ultrasonik sprey piroliz (USP) metodu kullanılarak basit bir hücre üretimi gerçekleştirilmiş ve hücrelerin yapısal, morfolojik ve elektriksel özellikleri incelenmiş olup performans karşılaştırılması yapılmıştır. Bu çalışmada uygulanan üretim-işlem aşamaları aşağıdaki gibidir;

- ITO kaplı cam alttaşların boyutlandırılması ve temizlenmesi
- CdCl<sub>2</sub> ve Tiyoüre kullanılarak CdS katmanının oluşturulması
- CdCl<sub>2</sub> ve TeO<sub>2</sub> kullanılarak CdTe katmanının oluşturulması
- Arka metal kontak oluşturulması

#### 3.1. Kullanılan Cihazlar

#### 3.1.1. Glove box

Glove box'lar koruyucu ve etkisiz atmosfer altında (argon veya azot gibi) yapılması gereken işlemler için ve özel saklama koşullarında muhafaza yapılabilmesi için geliştirilmiş, gövdelerine entegre eldivenler sayesinde dışardan fiziksel müdahaleye müsaade eden kapalı kutulardır. Bu çalışmada kullanılan ve tedarik edilen kimyasallardan bazıları "inert gas" ortamda muhafaza edilmesi gerektiği için glove box içerisinde tutulmuştur. Çözelti hazırlama işlemlerinin bir bölümü çözeltilerin atmosfer şartlarından etkilenmemesi için glove box içerisinde yapılmıştır. Bu çalışma boyunca Süleyman Demirel Üniversitesi bünyesinde bulunan glove box kullanılmıştır (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Çözelti hazırlama ve materyal muhafazasında kullanılan glove box

## 3.1.2. Kül fırını

Global literatürdeki adı muffle furnaces olan kül fırınları genellikle şirketlerin, fabrikaların veya üniversitelerin laboratuvarlarda numune analizlerinde, deneylerde ve evrensel standartların testlerinde kullanılmaktadır. Genel olarak sabitlenmemiş (mobil) şekilde hareket kabiliyetine sahip olan kül fırınlarının çalışma sıcaklıkları büyük fırınlara nazaran daha düşük olan 1000 °C'ye çıkabilir. Bu çalışmada elde edilen ince filmlerin tavalama işlemi için, Süleyman Demirel Üniversitesi, Yenilikçi Teknolojiler Uygulama ve Araştırma Merkezi (YETEM), Enerji Teknolojileri Birimi bünyesinde bulunan Protherm marka kül fırını kullanılmıştır (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. İnce filmlerin tavlanması işleminde kullanılan kül fırını

### 3.1.3. Ultrasonik sprey piroliz

Önceki konu başlıkları altında da bahsedildiği üzere bu yöntemde üretimi yapılacak malzemenin atomize olmuş kaynaklarını içeren çözelti hazırlandıktan sonra ısıtılmış alttaş üzerine basınçlı akışkan (azot gazı veya hava) ile belirli bir süre püskürtülmektedir. Kolaylıkla değiştirilebilen parametreleri sayesinde karmaşık olmayan ve izlenebilirliği yüksek bir üretim imkanı sunan bu yöntem ile üretilen ince filmlerin karakterizasyonuna etki eden parametreler şunlardır; alttaş sıcaklığı, nozzle mesafesi, çözeltinin bileşim oranları, çözelti akış hızı, püskürtme işlem süresi, yüzeye püskürtülen toplam çözelti miktarı ve ultrasonik frekans.

Bu çalışmada ultrasonik sprey piroliz uygulaması için belirlenen parametreler literatürdeki araştırmalar ve çalışmaların derlenmesi ile oluşturulmuştur. Alttaş olarak kullanılacak ITO kaplı cam yüzeylere uygulanan ince film kaplama işleminde Süleyman Demirel Üniversitesi, Yenilikçi Teknolojiler Uygulama ve Araştırma Merkezi (YETEM), Enerji Teknolojileri Birimi bünyesinde bulunan SONO-TEK Flexi Coat marka cihaz kullanılmıştır (Şekil 3.3).



Şekil 3.3. İnce film üretimi için kullanılan ultrasonik sprey piroliz cihazı

### 3.1.4. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) incelenen malzemenin morfolojisi, tanecik boyutarı ve dağılımları, film kalınlıları, film yüzeyindeki gözenek ve düzensizlik gibi yüzey kusurlarını, yüksek çözünürlükte büyütmeler ile görüntü sağlayan cihazdır. SEM ölçümlerinde yüksek elektrik alanında hızlandırılmış elektron demeti yüzeye odaklanmakta ve bu elektron demeti ile incelenen malzemenin yüzeyi taranmaktadır. Tarama esnasında elektron demeti ile yüzeydeki atom ve moleküller arasında meydana gelen etkileşim sinyalleri modern algılayacılar ile ile dijital sinyallere çevirilip görüntüye dönüştürülmektedir (Kuzdere, 2013).

Özellikle katı materyallerin karakterizasyonu ve incelenmesinde kullanılan taramalı elektron mikroskopları tıp ve kriminal incelemeler gibi birçok farklı alanda kullanılabilmektedir. Bu çalışmada elde edilen CdTe/CdS ince filmlerin yapısal özelliklerinin analizi için Süleyman Demirel Üniversitesi, Yenilikçi Teknolojiler Uygulama ve Araştırma Merkezi (YETEM) Enerji Teknolojileri Birimi bünyesinde bulunan FEI Quanta FEG 250 taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır (Şekil 3.4).



Şekil 3.4. İnce filmlerin yapısal analizinde kullanılan taramalı elektron mikroskobu

## 3.1.5. X-ışını kırınım (XRD) cihazı

Kristallerin hepsi kendilerine özgü geometrik düzenlere ve dizilimlere sahiptir. X-ışını kırınım yöntemi, kristallerin yüzeyine gönderilen sabit veya değişken dalga boylu ışınlara verdiği tepkilere göre işleme tabi tutulan materyalin tanımlanmasını ve bir yapısal içerik profili çıkarılmasını sağlar.

X-ışını kırınımı, yüksek miktarlardaki x-ışını verilerini işleyebilme kapasitesine sahip çok yüksek hızalardaki bilgisayarların kullanımı ile büyük gelişme sağlamıştır. XRD tekniği, bir kristal düzleminin birim hücre boyutlarıyla birlikte kristalin atom düzlemleri arasındaki uzaklığı belirleyebilen bir tekniktir. Xışınının içinden geçtiği madde elektronları arasındaki etkileşme neticesinde saçılma oluşur. Eğer x-ışınları bir kristaldeki düzenli ortam tarafından saçılırsa, saçılmayı yapan merkezler arasındaki uzaklık x-ışınının dalga boyu ile aynı mertebeden olduğu için saçılan ışınlar olumlu ya da olumsuz girişim yaparlar. Bu durumda kırınım meydana gelir (Şişman, 2006).

Bu çalışmada elde edilen ince filmlerin kristal yapısını incelemek için Süleyman Demirel Üniversitesi, Yenilikçi Teknolojiler Uygulama ve Araştırma Merkezi (YETEM), Enerji Teknolojileri Birimi bünyesinde bulunan Bruker D8 Advance Twin-Twin XRD cihazı kullanılmıştır (Şekil 3.5).



Şekil 3.5. İnce filmlerin kristal yapılarının incelendiği XRD cihazı

## 3.1.6. Ultraviyole ve görünür bölge spektroskopisi (UV-VIS)

Üretilen ince filmlerin optik özellikleri Süleyman Demirel Üniversitesi, Yenilikçi Teknolojiler Uygulama ve Araştırma Merkezi (YETEM), Uygulamalı Temel Bilimler ve Teknolojileri Birimi bünyesindeki Spektroskopi Laboratuvarlarında bulunan Perkin Elmer Lambda 950 UV/VIS/NIR Spektrofotometre sistemi ile belirlenmiştir.

## 3.2. Kullanılan Malzemeler

Aşağıdaki çizelgede bu çalışmada kullanılmış olan malzemelerin listesine, özelliklerine ve kullanım amaçlarına yer verilmiştir (Çizelge 3.1.).

| Malzeme   | Özellikler                     | Kullanım Amacı     |  |
|---|--------------------------------|--------------------|--|
| Cadmium chloride (CdCl <sub>2</sub> )               | %99,99                         | Cd kaynağı         |  |
| Sigma-Aldrich 202908-10g                            | 183,32 g/mol                   |                    |  |
| Thiourea (NH2CSNH2)                                 | ≥ %99                          | S kaynağı          |  |
| Sigma-Aldrich T8656-50g                             | 76,12 g/mol                    |                    |  |
| Tellurium dioxide (TeO <sub>2</sub> )               | ≥ %99,5                        | Te kaynağı         |  |
| Merck 1.12356.0010                                  | 159,6 g/mol                    |                    |  |
| Hydrochloric acid                                   | %37                            | pH dengeleyici     |  |
| Merck 1.00317.2501                                  | 1,19 g/cm <sup>3</sup> (20 °C) |                    |  |
| Hydrazin hydrate (N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH) | %80                            | İndirgeyici madde  |  |
| Merck 8.04604.1000                                  | 1,02 g/cm <sup>3</sup> (20 °C) |                    |  |
| Ammonium hyroxide solution                          | %25-30                         | TeO2 çözücüsü      |  |
| (NH4OH) Sigma-Aldrich 05003                         | 35,05 g/mol (20 °C)            |                    |  |
| Kantitatif Filtre Kağıdı                            | 14-18 µm gözenek               | Çözelti filtreleme |  |
| FilterLab FR101007                                  | 35-70s filtrasyon hızı         |                    |  |
| ITO kaplı cam                                       | 15 ohm/ inchsq                 | TCO kaplı alttaş   |  |
| (İndium tin oxide)                                  | 1,1 mm kalınlık                |                    |  |

Çizelge 3.1. Kullanılan malzemelerin özellikleri ve kullanım amaçları

### 3.3. Alttaşların Hazırlanması

Ultrasonik sprey piroliz kaplama işleminde alttaş olarak kullanılacak olan şeffaf iletken katmana sahip camların temiz olması üretilen ince filmlerin özelliklerine ve kalitesine önemli ölçüde etkilemektedir. Bu sebeplerden dolayı kaliteli bir ince film eldesi için alttaşların temizliği titizlikle yapılmalıdır. Bu çalışmada, ticari olarak temin edilen 50 mm x 50 mm x 1,1 mm ebatlarındaki ITO (indiyum kalay oksit) kaplı camlar alttaş olarak kullanılmıştır. Temizleme sürecinden önce ITO kaplı altlıklar, iletken kısmına zarar gelmeyecek şekilde elmas uçlu cam kesme aleti ile 25 mm x 25 mm ebatlarında boyutlandırılmışlardır. Boyutlandırma işlemleri tamamlanan alttaşların her iki yüzeyi de, sırasıyla deterjanlı su, toluen ve etanol ile yıkandıktan sonra saf su ile durulanarak bir inert gaz (kimyasal reaksiyona girmeyen gaz) olan azot gazı ile kurutulmuştur (Şekil 3.6).



Şekil 3.6. Alttaşların temizlenmesi sürecinde kullanılan malzemeler

Temizleme süreci tamamlanan ITO kaplı cam alttaşlara, kaplama işlemlerinin tamamlanmasından sonra alınacak olan ön kontaklara mekanik destek olması açısından ITO kaplı cam alttaşların bir bölümüne aşındırma (etching) işlemi uygulanmıştır. Bu işlem için ilk olarak ITO kaplı cam altlıkların bir bölümü bant ile sarılıp kapatılmıştır. Sonrasında açıkta bırakılan yüzeyler üzerine çeker ocak içerisinde reaksiyonu hızlandırması için alüminyum (Al) parçacıkları konumlandırılıp üzerlerine HCl (hidroklorik asit) dökülerek ITO katmanının temizliği sağlanmıştır (Şekil 3.7). Aşındırma (etching) işlemi tamamlanan alttaşların avometre ile ITO'dan arınıp, arınmadığı kontrol edildikten sonra üzerlerine sarılan bantlar çıkartılarak temizleme süreci tamamiyle bir kere daha uygulanmıştır.



Şekil 3.7. Aşındırma (etching) işleminin ITO kaplı alttaşlara uygulanması

## 3.4. CdS İnce Film Çözeltisinin Hazırlanması

Bu çalışmada pencere katmanı görevini üstlenen CdS ince film katmanının, ITO kaplı cam alttaşlar üzerinde elde edilmesi için hazırlanan çözeltide kullanılan bileşiklere ait özellikler Çizelge 3.2.'de verilmiştir.

| Kullanılan bileşikler              | Kullanım amacı | Moleküler ağırlık | Molarite |
|------------------------------------|----------------|-------------------|----------|
| CdCl <sub>2</sub>                  | Cd kaynağı     | 183,32 g/mol      | 0,025    |
| (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CS | S kaynağı      | 76,12 g/mol       | 0,025    |

50 ml deiyonize su içerisinde CdS çözeltisi hazırlamak için Çizelge 3.2.'de verilen molarite miktarları doğrultusunda balon joje içerisine 0,2291gr CdCl<sub>2</sub> ve 0,0951gr tiyoüre hassas terazide ölçüldükten sonra aktarılmıştır.

Yukarıda belirtilen ağırlıklara sahip bileşikler glove box içerisinde tartılıp balon joje içerisine aktarıldıktan sonra bileşiklerin üzerine 50 ml çizgisine kadar deiyonize su eklenmiştir. Bu işlemlerin ardından balon joje içerisine manyetik balık atılarak ağzı kapak ve parafilm ile kapatılmıştır. Hazırlanan çözelti çeker ocak içerisindeki manyetik karıştırıcıda 1 saat süre ile 95 °C sıcaklıkta karıştırılarak CdS ince film kaplaması için kullanılacak çözelti elde edilmiştir (Şekil 3.8).



Şekil 3.8. CdS ince film eldesi için ultrasonik sprey piroliz cihazında kullanılan çözelti

### 3.5. ITO Kaplı Alttaşlar Üzerine USP Yöntemi ile CdS İnce Film Kaplanması

İşlemleri tamamlanan CdS çözeltisi USP cihazının püskürtme haznesine aktarılmıştır. Boyutlandırılması (25 mm x 25 mm), aşındırma (etching) işlemleri ve temizliği tamamlanan kaplamaya hazır üç adet ITO kaplı cam alttaşlar ile birlikte iki adet cam alttaş kontrol amaçlı USP cihazı içerisindeki nozzle püskürtme alanı içerisine konumlandırılmıştır. Konumlandırma işleminden sonra, etching uygulanan yüzeye maskeleme camları yerleştirilerek kaplamaya hazır hale getirilmiştir. USP yöntemi ile CdS ince film kaplanması için gerekli parametreler literatür incelenerek belirlendi ve optimizasyonu sağlandı. Bu çalışmada CdS ince filmi kaplanması işleminde kullanılan parametreler aşağıdaki gibidir;

- Nozzle frekansı: 120 kHz
- Nozzle mesafesi: 15 cm
- Çözelti akış hızı (flow rate): 0,5 ml/dk
- Alttaş set sıcaklığı: 500 °C
- Gerçekleşen alttaş sıcaklığı: 380 °C
- Süre: 10 dakika (10 pas) ve 20 dakika (20 pas)
- Şekillendirici hava (shaping air): Azot

Alttaşların konumlandırma ve maskeleme işleminden sonra alttaş sıcaklığı kademeli olarak arttırılmaya başlandı. Isıtıcı rezistans kısım ile alttaşlar arasında bulunan cam yüzeyden kaynaklanan kayıpların çalışmaya etki etmemesi için alttaşların sıcaklığı lazer sıcaklık ölçer ile sürekli olarak kontrol edildi (Şekil 3.9). Alttaşların sıcaklığı 380 °C' ye sabitlendiğinde yukarıda belirtilen parametreler doğrultusunda sprey işlemine başlanmıştır.



Şekil 3.9. USP yöntemi ile CdS ince film eldesi için alttaş sıcaklığı kontrolü

Farklı katman kalınlıklarına sahip CdS ince filmlerin karşılaştırılabilmesi için sprey işlemi ile 10 dakika (10 pas) kaplama uygulandıktan sonra iki adet ITO kaplı cam ve bir adet kontrol camı kaplama bölümünden çıkartılarak soğumaya bırakıldı. Kaplama bölümünden bırakılan bir adet ITO kaplı cam ve bir adet kontrol camı tekrar sprey işlemine tabi tutularak toplamda 20 dakikalık (20 pas) kaplama sürecinin tamamlanmasının ardından cihazdan çıkartılarak soğumaya bırakıldı. Sprey işlemi sonucunda CdS ince film kaplı altlıklar sarı renge bürünmüştür (Şekil 3.10). Ultrasonik sprey piroliz işlemi ile CdS ince film kaplama esnasında gerçekleşen kimyasal reaksiyon aşağıdaki gibidir;

 $CdCl_2 + (NH_2)_2CS + 2H_2O \rightarrow CdS + 2NH_4Cl + CO_2$ 

Bu reaksiyon sonucunda yüksek alttaş sıcaklığının etkisi ile CO<sub>2</sub> ve NH<sub>4</sub>Cl bileşikleri buharlaşarak gaz fazında ortamı terk ederken buharlaşmadan alttaş üzerinde büyütülen Cd ve S elementleri aralarında bağ yaparak CdS ince filmini oluştururlar.



Şekil 3.10. Elde edilen farklı katman kalınlıklarına sahip CdS ince filmler

Ultrasonik sprey piroliz yöntemi ile kaplama işlemi tamamlanan ve sonrasında soğutulan alttaşlar tavlama işlemi için kül fırınına yerleştirildiler. Kül fırınının sıcaklığı 50 °C'lik kademeler ile arttırılarak 400 °C'ye ulaştığında filmler 60 dakikalık süre ile tavlanmaya bırakıldı.

## 3.6. CdTe İnce Film Çözeltisinin Hazırlanması

Bu çalışmada soğurucu katman görevini üstlenen CdTe ince film katmanının, sırası ile ITO/CdS kaplı cam alttaşlar üzerinde elde edilmesi için hazırlanan çözeltide kullanılan bileşiklere ait özellikler Çizelge 3.3.'te verilmiştir.

Çizelge 3.3. CdTe ince film çözeltisinde kullanılan bileşiklerin özellikleri

| Kullanılan bileşikler | Kullanım amacı | Moleküler ağırlık | Molarite |
|-----------------------|----------------|-------------------|----------|
| CdCl <sub>2</sub>     | Cd kaynağı     | 183,32 g/mol      | 0,01     |
| TeO <sub>2</sub>      | Te kaynağı     | 159,6 g/mol       | 0,01     |

50 ml CdTe çözeltisi hazırlamak için aşağıda gösterilen sıvılar sırası ile balon joje içerisine aktarılmıştır;

- 25 ml deiyonize su (CdCl<sub>2</sub> çözücüsü)
- 20 ml amonyum hidroksit çözeltisi (TeO<sub>2</sub> çözücüsü)
- 3 ml HCl (pH dengeleyici)
- 2 ml hidrazin hidrat (indirgeyici madde)

Çizelge 3.3.'te verilen molarite miktarları doğrultusunda çözücülerin aktarıldığı balon joje içerisine 0,0916 gr CdCl<sub>2</sub> ve 0,0798 gr TeO<sub>2</sub> hassas terazide ölçüldükten sonra birlikte aktarılmıştır. Hazırlanan çözelti çeker ocak içerisindeki manyetik karıştırıcıda 24 saat süre ile ısıtılmadan karıştırılmıştır. Karıştırma işleminin tamamlanmasının ardıdan indirgeme reaksiyonları neticesinde oluşan çökeleklerin bertarafı için, hazırlanan çözelti sırası ile önce 14-18 μm porozite (gözenek boyutu) değerine sahip kantitatif filtre kağıdı ile temiz erlen içerisine aktarılıp, ardından 0,22 μm porozite değerine sahip enjektör uçlu filtre ile başka bir temiz erlen içerisine aktarılarak 2 kere filtreleme işleminden geçirilmiştir. Tüm bu işlemlerin sonucunda CdTe ince film kaplaması için kullanılacak çözelti elde edilmiştir (Şekil 3.11).



Şekil 3.11. CdTe ince film eldesi için filtreleme işlemlerinden geçirilen çözelti

# 3.7. ITO/CdS Kaplı Alttaşlar Üzerine CdTe İnce Film Kaplanması

Karıştırma ve filtreleme işlemleri tamamlanan CdTe çözeltisi USP cihazının püskürtme haznesine aktarıldı. CdS ince film kaplaması tamamlanan ve farklı katman kalınlıklarına sahip hazırlanmış olan üç adet ITO/CdS kaplı cam alttaş ve kontrol amaçlı iki adet cam alttaş USP cihazı içerisindeki nozzle püskürtme alan içerisine konumlandırıldı. Alttaşların konumlandırma işleminden sonra etching uygulanan ve bir önceki kaplama işleminde maskelenen yüzeylere tekrar maskeleme camları yerleştirilerek üretime hazır hale getirildi (Şekil 3.12).

Alttaşların konumlandırma ve maskeleme işlemlerinin ardından USP cihazının alttaş sıcaklığı kademeli olarak arttırılmaya başlandı. Alttaşların sıcaklığı lazer sıcaklık ölçer ile sürekli olarak kontrol edilerek 350 °C' ye ulaşıp sabitlendiğinde aşağıda belirtilen parametreler doğrultusunda sprey işlemine başlanılmıştır.



Şekil 3.12. USP yöntemi ile CdTe ince film kaplaması için hazır hale getirilen alttaşlar

USP yöntemi ile CdTe ince film kaplanması için gerekli parametreler literatür incelenerek belirlendi ve optimizasyonu sağlandı. Bu çalışmada CdTe ince filmi kaplanması işleminde kullanılan parametreler aşağıdaki gibidir;

- Nozzle frekansı: 120 kHz
- Nozzle mesafesi: 15 cm
- Çözelti akış hızı (flow rate): 0,5 ml/dk
- Alttaş set sıcaklığı: 475 °C
- Gerçekleşen alttaş sıcaklığı: 350 °C
- Süre: 25 dakika (25 pas)
- Şekillendirici hava (shaping air): Azot

Ultrasonik sprey piroliz yöntemi ile CdTe ince film kaplama sürecinin tamamlanmasının ardından ITO/CdS/CdTe kaplı alttaşlar cihazdan çıkartılarak soğumaya bırakıldı. Sprey işlemi sonucunda alttaşların en üst katmanı metalik gri renge bürünmüş olsa da yukarıdan bakıldığında pencere katmanı olan CdS'ün sarı rengi nedeniyle yeşil-kahve şeklinde görülmektedir (Şekil 3.13).

Ultrasonik sprey piroliz yöntemi ile eldesi sağlanmış olan CdTe ince film kaplama sürecinde gerçekleşen kimyasal reaksiyon aşağıdaki gibidir;

 $TeO_{3^{2-}} + 2OH^{-} \rightarrow Te\downarrow + 2O_{2} + H_{2}O + 4e^{-}$  $Cd^{2+} + Te + 2e^{-} \rightarrow CdTe$ 

Verilmiş olan reaksiyonlarda da görüleceği gibi CdTe oluşumunun daha elverişli hale getirilebilmesi için Cd<sup>+2</sup> varlığında Te<sup>4+</sup>'ün indirgenmesi ve neticesinde Te<sup>2-</sup> oluşumu için hidrazin hidrat kullanılmıştır. Hidrazin hidrat aynı zamanda yüksek sıcaklığa çıkartılmış alttaş üzerinde CdTe ince film oluşumunu hızlandırmaktadır.



Şekil 3.13. CdTe ince film kaplanması sonucu elde edilen ITO/CdS/CdTe yapısının görünümü

### 3.8. Arka Kontak (Back Contact) Eldesi

USP yöntemi ile üretimi tamamlanan üç adet ITO/CdS/CdTe yapısının devrelerini tamamlama ve elektrik akışının sağlama amacı ile iki aşamada arka kontak eldesi uygulanmıştır.

İlk uygulama işleminde Sigma-Aldrich 735825-25g gümüş (Ag) pasta kullanılarak el ile arka kontak eldesi sağlanmıştır (Şekil 3.14). Bu işlem esnasında her hücrenin üzerine üç adet nokta ve dört adet çizgi şeklinde gümüş pasta sürülerek kontak alma işlemi gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.14). Nokta şeklinde uygulanan kontakların amacı hücrelerin elektriksel özelliklerini ve karakteristiklerini belirlemek iken, çizgi şeklinde uygulanan kontakların amacı daha geniş bir alanda (ışık düşürülmesi sonucu) oluşan fotoelektronların toplanabilmesidir.



Şekil 3.14. Kontak işleminde kullanılan gümüş pasta ve işlemleri tamamlanan hücrelerin görünümü

El ile kontak alma işlemi tamamlanan hücreler 30 dakika süre ile 70 °C' de ısıtıldıktan sonra kurutulma amacı ile 24 saat süre boyunca oda sıcaklığında petri kabı içerisinde bırakılmışlardır.

İkinci uygulamada ise PVD (Fiziksel buhar biriktirme) yöntemi kullanılarak arka kontak eldesi sağlanmıştır. İnce film kaplama ve el ile arka kontak eldesi sağlanan hücreler, PVD işlemi için öncelikle teflon bant ve alüminyum folyo kullanılarak maskelenmiştir. PVD işlemi esnasında 10<sup>-6</sup> Torr gibi çok düşük bir basınç değeri altında 1200 °C sıcaklıkta katı alüminyum (Al) parçacıklarının buharlaşması sağlandıktan sonra maskelenen hücreler üzerine kaplanarak arka kontak eldesi sağlanmıştır. Şekil 3.15'te sırası ile buhar biriktirme işlemi için hazır hale getirilen hücreler ve fiziksel buhar biriktirme işlemi tamamlanarak arka konta eldesi sağlanan hücrelerin görünümü yer almaktadır.



Şekil 3.15. (a) PVD işlemi için maskelenen ve (b) PVD yöntemi ile arka kontak eldesi sağlanan hücrelerin görünümü

### 4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

### 4.1. SEM Sonuçları

USP yöntemi ile üretilen sırası ile 10, 20 ve 25 pas sayısına (geçiş sayısı) sahip CdS ve CdTe ince filmlerin katman kalınlıkları ve yüzey morfolojileri SEM cihazı kullanılarak incelenmiştir. Şekil 4.1' de görüldüğü üzere 10 pas sayısına sahip CdS ince film katman kalınlığı yaklaşık 180 nm iken, 20 pas sayısına sahip CdS ince film katman kalınlığı ise yaklaşık 400 nm olarak tespit edilmiştir.



Şekil 4.1. (a) 10 pas sayısına sahip, (b) 20 pas sayısına sahip CdS ince film kesitlerinin SEM görüntüsü

Yukarıda verilen Şekil 4.1' de görüleceği üzere pas sayısı ile katman kalınlığının tamamen doğru orantılı olmaması, CdS ince filmlerin USP yöntemi ile elde edilmesinden kaynaklanmaktadır. USP yöntemi ile kaplanmak istenen CdS ince film çözeltisinin içerisindeki bileşiklerin alttaş yüzeyine birikmesi, kendisi gibi CdS kaplı bir yüzeye birikmesinden daha zor olmaktadır. Dolayısı ile temiz bir alttaş yüzeyine uygulanan ilk kaplama geçişlerinin büyük bölümü yüzeye tutunmadan buharlaşıp ortamı terk ederken, yüzeyde bir miktar birikme oluşmasından sonra uygulanan kaplama geçişleri tutunmaya daha eğilimli olmaktadırlar. 10 pas sayısına sahip CdS ince filmin kalınlığının 180 nm olarak analiz edilmesine karşılık, 20 pas sayısına sahip CdS ince filmin kalınlığının 400 nm oluşu bu sebepler ile açıklanabilir.

Aşağıda verilmiş olan Şekil 4.2' de 25 pas sayısına sahip CdTe ince film katmanının SEM kesit görüntüsü verilmiştir. Elde edilen hücrelerin soğurucu katmanı özelliğini taşıyan CdTe katmanının kalınlığı SEM cihazı ile yaklaşık 2000 nm olarak analiz edilmiş ve elde edilen her iki hücrede de aynı değeri göstermektedir.



Şekil 4.2. 25 pas sayısına sahip CdTe ince film kesitinin SEM görüntüsü

Şekil 4.3 ve 4.4' te yer alan 10 pas sayısına (180 nm) ve 20 pas sayısına (400 nm) sahip CdS ince filmlerin yüzey SEM görüntülerinde küçük tanecik yapısına sahip olduğu ve alttaş yüzeyi üzerindeki ince film kaplama dağılımının homojen olduğu görülmektedir.



Şekil 4.3. 10 pas sayısına sahip CdS ince filmin (a) 50 μm skalalı, (b) 1 μm skalalı numune SEM görüntüleri

Şekil 4.3' te 10 pas sayısına sahip CdS ince filmin yüzeyinde aglomerleşmeler olduğu görülmüştür. Bu aglomerlerin USP yöntemi ile üretimden kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Bununla birlikte yüzey morfolojisinde çatlaklara rastlanmamıştır. Şekil 4.4' te 20 pas sayısına sahip CdS ince filmin üretim süresinin uzamasından kaynaklı yüzeydeki aglomer sayısında artış olduğu görülmüştür. Bununla birlikte yüzey morfolojisinde çatlaklara rastlanmamış olup tanecik boyutunun 10 pas sayısına sahip 180 nm kalınlıklı ince filme göre büyüdüğü ve belirginleştiği gözlenmiştir.



Şekil 4.4. 20 pas sayısına sahip CdS ince filmin (a) 50 μm skalalı, (b) 1 μm skalalı numune SEM görüntüleri

#### 4.2. XRD Analizi

Ultrasonik sprey piroliz yöntemi ile kaplanan farklı pas sayısına sahip CdS ve CdTe ince filmlerin X-ışını kristalografisi ile karakterizasyonunda,  $\lambda$ =1,54060 A° dalga boyuna sahip Cu-K $\alpha$  kaynaklı XRD cihazı kullanılmıştır. Şekil 4.5' te, 180nm (siyah) ve 400nm (kırmızı) kalınlıklı CdS ince filmlerin X-ışını kırınım grafiği gösterilmektedir.



Şekil 4.5. 180 nm (siyah) ve 400 nm (kırmızı) kalınlığa sahip CdS ince filmlerin X-ışını kırınım grafiği

Şekil 4.5' te verilmiş olan X-ışını kırınım grafiği üzerinde görüldüğü gibi farklı şiddetlere ve farklı genişliklere sahip olan pik değerleri bulunmaktadır. Farklı düzlemlere ait piklerin görülmesi elde edilen CdS ince filmlerin hegzagonal yapıda olduğunu göstermektedir. Grafikte görüldüğü gibi iki farklı katman kalınlığına sahip CdS ince film yapısının da ana pik değeri 2θ=28,20°'de görülmektedir ve bu CdS bileşiğinin (101) karakteristik pikidir. CdS bileşiklerine ait XRD grafiğinde gözlemlenen diğer (100), (002), (102), (110), (103), (112), (201), (202), (203), (211), (114) ve (105) pikleri sırasıyla 2θ=24,81°, 2θ=26,52°, 2θ=36,63°, 2θ=43,69°, 2θ=47,87°, 2θ=51,84°, 2θ=52,81°, 2θ=58,30°, 2θ=66,80°, 2θ=70,88°, 2θ=72,42° ve 2θ=75,53°'de görülmektedir. 180 nm katman kalınlığına sahip numunenin kırınım ana pik şiddetinin, 400 nm kalınlığa sahip numunenin kırınım ana pik şiddetinden zayıf olması, yapı içerisindeki CdS malzeme miktarının az olması nedeniyle XRD cihazının toplayıcı detektöründe yeterli kırınım sinyali oluşturamamasından kaynaklandığı tahmin edilmektedir. X-ışını kırınım grafiklerinde, elde edilen filmlerin kalınlığının artması ile kristallenmenin arttığı gözlemlenmiştir. CdS ince filmlerinin X-ışını kırınım grafiğinden elde edilen değerler PDF (Powder Diffraction File) 01-089-2944 kütüphanesi ile uyumluluğu doğrulanarak tespit edilmiştir.

Şekil 4.6' da yer alan CdTe ince filmine ait X-ışını kırınım grafiğinde görüldüğü üzere, grafikte bulunan düzlemlere ait pikler CdTe ince filminin kübik yapıdadır.



Şekil 4.6. 2000 nm kalınlığa sahip CdTe ince filmin X-ışını kırınım grafiği

Şekil 4.6'da görüldüğü gibi 2000 nm katman kalınlığına sahip CdTe ince film yapısının ana pik değeri 20=23,83°'de görülmektedir ve bu CdTe bileşiğinin (111) karakteristik pikidir. CdTe bileşiğine ait XRD grafiğinde gözlemlenen diğer (220), (311), (400), (331), (422) ve (511) pikleri sırasıyla 20=39,42°, 20=46,59°, 20=56,97°, 20=62,63°, 20=71,48° ve 20=76,57°'de görülmektedir. CdTe ince filmine ait X-ışını kırınım grafiğinden elde edilen değerler PDF (Powder Diffraction File) 01-074-5625 kütüphanesi ile uyumluluğu doğrulanarak tespit edilmiştir.

### 4.3. Ultraviyole ve Görünür Bölge Spektroskopi (UV-VİS) Sonuçları

USP yöntemi ile üretilen CdS ve CdTe ince filmlerin yasak bant aralıkları optik absorbans (Ultraviyole-görünür ışık spektrum ölçümü) yöntemi kullanılarak absorbans değerleri belirlenmiş ve yasak bant aralığı grafikleri hazırlanmıştır.

 $\alpha$  absorbans katsayısı;

$$\alpha = 2,303 \frac{A}{t} \tag{4.1}$$

denklemi kullanılarak hesaplanmış olup "A" absorbans değeri ve "t" film kalınlığıdır (Harish, 2012). Yasak bant aralığı;

$$(\alpha h v)^n = B (h v - E_g)$$
(4.2)

denklemi kullanılarak hesaplanmıştır olup "B" sabit, " $E_g$ " malzemenin bant aralığı ve "hv" gelen fotonun enerjisidir (Das, 2010).

Bu denklemde doğrudan bant geçişli yarı iletkenler için n=2 ve dolaylı bant geçişli yarı iletkenler için n=1/2 değerleri kullanılmaktadır. CdS ve CdTe yarı iletkenleri doğrudan bant geçişine sahip oldukları için bu değer n=2 olarak alınmıştır. Aşağıda verilen Şekil 4.7, 4.8 ve 4.9' da elde edilen CdS ve CdTe ince filmlerin  $(\alpha hv)^2 \sim hv$  grafiği verilmiş olup, grafikler üzerinde  $(\alpha hv)^2=0'$  da kestikleri noktalardan yasak bant aralığı değerleri tespit edilmiştir.



Şekil 4.7. 180 nm kalınlığa sahip CdS ince filmin  $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$  grafiği



Şekil 4.8. 400 nm kalınlığa sahip CdS ince filmin  $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$  grafiği



Şekil 4.9. 2000 nm kalınlığa sahip CdTe ince filmin  $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$  grafiği

USP yöntemi ile üretilen ince filmleri yasak bant aralıkları 180 nm kalınlığa sahip olan CdS filmi için 2,45 eV (Şekil 4.7), 400 nm kalınlığa sahip CdS filmi için 2,42 eV (Şekil 4.8) ve 2000 nm kalınlığa sahip CdTe filmi için 1,46 eV (Şekil 4.9) olarak hesaplanmıştır. Elde edilen bu yasak bant değerlerinin literatür ile uyumlu olduğu görülmektedir.

Üretilen 180 nm ve 400 nm kalınlığa sahip CdS ince filmlerinde artan kalınlık ile birlikte yasak bant aralığının azaldığı görülmektedir. Bunun sebebi; filmlerin morfolojik değişimleri, kristal yapısının değişmesi ve yapısal kusurlarda ki değişimden kaynaklandığı düşünülmektedir. Kristal yapının değişmesi ile yasak bant aralığının etkilendiği görülmekte ve bu durumun XRD sonuçlarıyla da desteklendiği görülmektedir.
## **5. SONUÇ VE ÖNERİLER**

Dünya üzerindeki fotovoltaik sistemlerin toplam kurulu gücü IRENA verilerine göre 2018 yılında 480357 MW seviyesine ulaşmıştır. Ülkemizde de fotovoltaik sistemlere ilgi yüksek olup kurulu güçleri karşılaştırdığında dünya sıralamasında 11. sırada yerini almaktadır. Türkiye'deki toplam fotovoltaik kurulu güç miktarı 2018 yılında 5063 MW seviyesine ulaşmıştır (IRENA, 2019).

Dünya üzerinde kurulu olan fotovoltaik sistemlerin büyük bölümü birinci nesil silisyum yapılı hücrelerden oluşmaktadır. Bu hücrelerden oluşan panellerin sahada elde ettiği verim %15 seviyelerindedir. Silisyum yapılı hücrelerin ideal kabul edilebilecek olan bu verim değerlerine karşılık üretim maliyetleri yüksektir. Yüksek maliyetin başlıca sebepleri arasında saflaştırma ve katkılama işlemleri için 1900 °C'de fırınlama sebebi ile çok yüksek enerji tüketimi ve neredeyse milimetre kalınlığına varan malzeme kullanımına ihtiyaç duymaları yer almaktadır. Tüm bu sebeplerden dolayı silisyum kristal yapılı hücrelerin fiyatları çok yaygın olmalarına rağmen 0,40 \$/W değerinin altına inmemektedir. İkinci nesil CdTe ince film güneş hücrelerinden günümüzde elde edilen en yüksek verim %22,1 olmasına karşılık (Wesoff, 2016), sahada kullanılan panellerin verimleri %12 mertebelerindedir. Bu tezde de görüleceği gibi CdTe ince film hücreleri vakumsuz ortamda ve silisyum hücrelerin eldesine nazaran çok daha düşük olan 300-500 °C'lik sıcaklıklarda üretilebilirler. Bunun yanı sıra sadece 1-5 µm kalınlığa sahip soğurucu katman ile üretilebildikleri için oldukça az malzemeye ihtiyaç duymaktadırlar. Düşük enerji tüketimi ve malzeme ihtiyacından dolayı CdTe güneş hücrelerinin fiyatları 0,31 \$/W seviyelerindedir (Kuypers 2018).

Yukarıda verilmiş olan değerler ışığında dünya üzerinde kurulu olan yaklaşık 480.000 MW güce sahip tüm sistemlerin kristal yapılı değil, ince film hücreli panellerden oluşmuş olduğunu varsaydığımızda;

Aynı kurulu güç değeri eldesi için fazladan %25 alana ihtiyaç duyulmasına karşı, panel maliyetinin 43.200.000.000\$ daha ekonomik olmasını sağlanabilirdi.

Ve unutulmamalıdır ki ince film hücreler istenildiği oranda şeffaf imal edilebildikleri için BIPV uygulamaları için çok ideal yapıya sahip iken, silisyum yapılı hücreler ile elde edilen panellerde şeffaflık seçeneği mümkün değildir.

Bu çalışmada ince film üretim parametrelerinin değişimi ile CdTe/CdS güneş hücreleri üzerinde oluşacak etkilerin gözlemlenebilmesi için deneme üretimleri yapılması amaçlanmıştır. İlk olarak kullanılan cihazlar, kullanılan malzemeler ve üretim yöntemleri ile parametreleri açıklanmıştır. Pencere katmanı olan CdS ve soğurucu katman CdTe ince filmleri ultrasonik sprey piroliz yöntemi ile farklı parametrelerde ITO kaplı cam alttaşlar üzerinde büyütülmüş olup, güneş hücreleri için ideal katmanlar elde edilmeye çalışılmıştır. Yapılan tüm denemeler ve üretimler sonucunda elde edilen veriler ışığında hücre performansları iyileştirilmeye çalışılmıştır. Araştırma bulguları ve tartışma bölümünde üretilen ince filmlerin ve cihazların yapısal analizleri XRD, yüzey morfolojileri ile kesit görünümleri SEM ve optik analizleri UV-VIS cihazları ile yapılarak enerji bant aralıkları hesaplamaları tüm bu analizlerin ışığı altında gerçekleştirilmiştir.

Ultrasonik sprey piroliz yöntemi ile CdS ve CdTe ince film kaplanması için gerekli parametreler literatür incelenerek belirlenmiş ve optimizasyonları sağlanmıştır. Bu çalışmada CdS ince film eldesinde kullanılan parametreler; nozzle frekansı 120 kHz, nozzle mesafesi 15 cm, çözelti akış hızı 0,5 ml/dk, alttaş sıcaklığı 380°C olarak optimize edilmiştir. 2 farklı katman kalınlığına sahip CdS ince film eldesi için ilk örneğin üretim süresi 10 dakika olarak gerçekleştirilirken, ikinci örnek 20 dk süre ile ITO kaplı cam alttaş üzerinde büyütülmüştür.

USP yöntemi ile 10 ve 20 dakika sürelerde üretilen CdS ince filmlerin katman kalınlıkları ve yüzey morfolojileri SEM cihazı ile incelendiğinde sırası ile 180 nm ve 400 nm katman kalınlığına sahip oldukları belirlenmiştir. Bunun yanı sıra 20 dakika üretim süresine sahip CdS ince filmin üretim süresinin uzamasından kaynaklı yüzeydeki aglomer sayısında artış olduğu ve tanecik boyutunun 180 nm kalınlıklı ince filme göre daha büyük ve belirgin olduğu gözlenmiştir. USP yöntemi ile ITO kaplı cam alttaşlar üzerinde elde edilen CdS ince filmlerin XRD grafikleri Şekil 4.5'te verilmiş olup (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112), (201), (202), (203), (211), (114) ve (105) düzlemlerinde kırınım gözlenmiştir. Farklı düzlemlere ait piklerin görülmesi elde edilen CdS ince filmlerin hegzagonal yapıda olduğunu göstermektedir. XRD grafiklerinde CdS filmlerin kalınlığının artması ile kristallenmenin arttığı gözlemlenmiştir.

UV-VIS ölçümlerinde 350 – 1100 nm aralığındaki dalga boyları için absorbans değeri ölçülmüş ve absorbans katsayısı belirlenerek ince filmlerin yasak bant aralıkları hesaplanmıştır. Üretilen CdS ince filmlerin yasak bant aralıklarının 2,42 – 2,45 eV arasında olduğu hesaplanmış olup literatür ile uyumlu olduğu gözlenmiştir. Elde edilen ince filmlere farklı sıcaklıklarda tavlama işlemleri uygulanarak kristal yapıları iyileştirilebilir ve bu sayede yasak bant aralıkları değiştirilebilir.

Özet olarak bu çalışmada, CdS ve CdTe ince filmlerinin ITO kaplı cam alttaşlar üzerinde USP yöntemi ile değişik parametrelerde büyütülebileceği gösterildi ve üretilen ince filmlerin yapısal, morfolojik ve optik özellikleri incelenip optimizasyonu sağlandı. Elde edilen veriler ışığı altında CdTe/CdS güneş hücrelerinin verimliliğini ve kullanımını arttırmaya yönelik aşağıda yer alan öneriler verilebilir;

-BIPV uygulamaları için daha değişik pencere ve soğurucu katman kalınlığına sahip hücreler üretilerek bina cepheleri enerji kazanımına kazandırılabilir.

-Üretim parametrelerinin değiştirilmesi neticesinde elde edilen ince filmlerin kalınlıkları ve kristal yapıları iyileştirilerekk daha verimli filmler elde edilebilir.

-CdS ince filmler farklı tavlama sıcaklıkları altında işleme tabii tutularak kristal yapıları iyileştirilebilir.

-Şeffaf ön kontak olarak ITO yerine daha yüksek iletkenliğe sahip TCO'lar kullanılabilir (FTO vb).

## KAYNAKLAR

- Aktaş, Ş., 2017. Kimyasal Püskürtme Metoduyla Üretilen CdS İnce Filminin Cd/CdS/p-Si/Al Yapıda Kullanılması. Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 79s, Erzurum.
- Aljarrah, R. M., Aljobory, A. H., 2017. Structural and optical properties of nanocrystalline CdS films prepared by spray pyrolysis. World Scientific News, 87, 175-190.
- Aydın, S., 2013. Elektrokimyasal Yolla CdS/CdTe Güneş Gözesinin Fabrikasyonu ve Karakterizasyonu. Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 137s, Erzurum.
- Bacaksız, E., 2002. CdS İnce Filmlerinin Farklı Yöntemlerle Büyütülmesi, Yapısal, Elektriksel ve Optiksel Özelliklerinin İncelenmesi. Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 74s, Trabzon.
- Bhattacharyya, D., Carter, M. J., 1996. Effect of substrate on the structural and optical properties of chemical-bath-deposited CdS films. Thin Solid Films, 288(1-2), 176-181.
- Bilici, M. S., 2019. Metal Katkılı TiO<sub>2</sub> Öncülleri Kullanılarak Boya Duyarlaştırılmış Güneş Hücresi Üretimi ve Analizi. Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 68s, Isparta.
- Bonnet, D., Rabenhorst, H., 1972. New results on the development of a thin-film p-CdTe-n-CdS heterojunction solar cell. In Photovoltaic Specialists Conference, 9 th, Silver Spring, Md (pp. 129-132).
- Bonnet, D., 2000. Manufacturing of CSS CdTe solar cells. Thin Solid Films, 361, 547-552.
- Brabec, C. J., Sariciftci, N. S., Hummelen, J. C., 2001. Plastic solar cells. Advanced functional materials, 11(1), 15-26.
- Burgelman, M., 2006. Cadmium telluride thin film solar cells: characterization, fabrication and modeling. Thin Film Solar Cells: Fabrication, Characterization and Applications, 277.
- Çalışkan, M., 2006. Au/CdTe ve Ag/CdTe Eklemlerin Yapısal ve Opto-Elektronik Özellikleri. Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 100s, İstanbul.
- Das, N. S., Ghosh, P. K., Mitra, M. K., Chattopadhyay, K. K., 2010. Effect of film thickness on the energy band gap of nanocrystalline CdS thin films analyzed by spectroscopic ellipsometry. Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures, 42(8), 2097-2102.

- Dharmadasa, I., 2014. Review of the CdCl<sub>2</sub> treatment used in CdS/CdTe thin film solar cell development and new evidence towards improved understanding. Coatings, 4(2), 282-307.
- Diwate, K., Pawbake, A., Rondiya, S., Kulkarni, R., Waykar, R., Jadhavar, A., Pathan, H., 2017. Substrate temperature dependent studies on properties of chemical spray pyrolysis deposited CdS thin films for solar cell applications. Journal of Semiconductors, 38(2), 023001.
- Enríquez, J. P., Mathew, X., 2003. Influence of the thickness on structural, optical and electrical properties of chemical bath deposited CdS thin films. Solar Energy Materials and Solar Cells, 76(3), 313-322.
- Fraunhofer ISE, 2019. Entwicklung Organischer Solarzellen. Erişim Tarihi: 01.04.2019.

https://www.ise.fraunhofer.de/de/geschaeftsfelder/photovoltaik/neuar tige-photovoltaik-technologien/organische-solarzellen/organischesolarzellen.html

- Gençyılmaz, O., Atay, F., Akyüz, İ., 2014. Variable-Angle Spectroellipsometric Characterization of CdS Thin Films. Suleyman Demirel University Journal of Science, 9(2).
- Gunjal, S. D., Khollam, Y. B., Jadkar, S. R., Shripathi, T., Sathe, V. G., Shelke, P. N., Mohite, K. C., 2014. Spray pyrolysis deposition of p-CdTe films: Structural, optical and electrical properties. Solar energy, 106, 56-62.
- Harish, K. N., Naik, H. B., Viswanath, R., 2012. Synthesis, enhanced optical and photocatalytic study of Cd–Zn ferrites under sunlight. Catalysis Science & Technology, 2(5), 1033-1039.
- IRENA, 2019. Renewable capacity statistics 2019, International Renewable Energy Agency (IRENA), Abu Dhabi.
- İTÜ, 2007. Yarı-iletkenlerin katkılanması. Erişim Tarihi: 08.04.2019. https://web.itu.edu.tr/~kaymak/images/pv.html
- Karamanav, M., 2007, Güneş Enerjisi ve Güneş Pilleri. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 76s, Sakarya.
- Khafagy, M., 2018. Geometrical and Physical Optics. Cairo University, Professor of Medicine and Ophthalmology Faculty of Medicine, 61s, Cairo.
- Kuypers, A., Veenstra, S., Schermer, J., 2018. Thin Film PV Roadmap. Rapor No: 1704004, 54s.
- Kuzdere, G. E., 2013. Alkali Tuzlarıyla Katkılı Katı Karşı Elektrot Filmlerinin Soljel Tekniği ile Hazırlanması ve incelenmesi. Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 64s, Mersin.

- Livatyalı, H., 2011. Yoğunlaştırılmış Güneş Enerjisi Teknolojileri. TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi, Enerji Enstitüsü, 32s, Kocaeli.
- Nextews, 2017. Exemplos de Semicondutores. Erişim Tarihi: 18.03.2019. http://pt.nextews.com/4f011e2c/
- Nikale, V. M., Shinde, S. S., Bhosale, C. H., Rajpure, K. Y., 2011. Physical properties of spray deposited CdTe thin films: PEC performance. Journal of Semiconductors, 32(3), 033001.
- NREL (The National Renewable Energy Laboratory), 2017. Photovoltaic Research. Erişim Tarihi: 14.03.2019. https://www.nrel.gov/pv/organic-photovoltaic-solar-cells.html
- Özdemir, R., 2010. Elektrodepolama Yöntemi ile Elde Edilen ZnFe İnce Filmlerinin Elektriksel Özdirenç Özelliklerinin Sezgisel Yöntemler Yardımıyla İncelenmesi. Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 120s, Kilis.
- Öztürk, H. H., 2012. Güneş Enerjisi ve Uygulamaları. Birsen Yayınevi, 354s, İstanbul.
- Öztürk, H. H., Kaya, D. 2013. Güneş Enerjisinden Elektrik Üretimi: Fotovoltaik Teknoloji. Umuttepe Yayınları, 432s, İstanbul.
- Peksöz, A., 2016. Güneş Pili Uygulamaları İçin CdTe Yarıiletken İnce Filmlerin Elektrodepozisyon Yöntemiyle Üretilmesi. Uludağ University Journal of The Faculty of Engineering, 21(2), 1-8.
- Santiago Tepantlán, C., Pérez González, A. M., Valeriano Arreola, I., 2008. Structural, optical and electrical properties of CdS thin films obtained by spray pyrolysis. Revista mexicana de física, 54(2), 112-117.
- Serway, R., Beichner, R., 2005. Fizik 3: Modern Fizik. Çev. Çolakoğlu, K. Palme Yayıncılık, 392s, İstanbul.
- Sönmezoğlu, S., Koç, M., Akın, S., 2012. İnce film üretim teknikleri. Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fen Bilimleri Dergisi, 28(5), 389-404.
- Şişman, İ., 2006. CdS, CdSe ve CdTe Bileşik Yarıiletken İnce Filmlerinin Aynı Çözeltiden Elektrokimyasal Olarak Au(111) Elektrodu Üzerinde Büyütülmesi ve Afm, Stm, Xrd ve Uv-vıs Spektroskopisi ile Karakterizasyonu. Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 182s, Erzurum.
- Tan, Y. T., 2004. Impact on the power system with a large penetration of photovoltaic generation. In Institute of Science and Technology (p. 160). The University of Manchester.

- Tatar, D., 2015. Spray Pyrolysis Yöntemi ile Farklı Altlık Sıcaklığında Elde Edilen SnO<sub>2</sub> ve SnO<sub>2</sub>:F İnce Filmlerin Bazı Fiziksel Özelliklerine, Altlık Sıcaklığının Etkisinin Araştırılması. Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 154s, Erzurum.
- Teşneli, N.B., 2015. Yarıiletkenler, Bölüm 8, Sakarya Üniversitesi, 21s, Sakarya.
- Toppare, L., Çırpan, A., Apaydın, D.H., 2011. Akpınar, H.Z., Organik Güneş Gözeleri, Bilim Teknik Dergisi, sayı: 523, 56-57s.
- Turan, R., Es, F., 2011. Kristal Silisyum Güneş Gözeleri, Bilim Teknik Dergisi, sayı: 523, 52-53s.
- Ültanır, M. Ö., 1987. Termodinamik. Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları: 1023, Ders Kitabı: 296, 457s, Ankara.
- Wesoff, E., 2016. First Solar Hits Record 22.1% Conversion Efficiency for CdTe Solar Cell. Green Tech Media (PV Modules).
- Yavuz, N., 2012. Kadmiyum Sülfür (CdS) İnce Filmlerin Fotovoltaik Hücre Uygulamalarında Kullanılması. Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 138s, İstanbul.
- Yılmaz, S., 2007. Düşük Altlık Sıcaklıklarında Üretilen CdTe İnce Filmlere CdCl<sub>2</sub>'ün Etkisinin İncelenmesi. Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 55s, Trabzon.
- Zafer, C., 2006. Organik Boya Esaslı Nanokristal Yapılı İnce Film Güneş Pili Üretimi. Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 132s, İzmir.

## ÖZGEÇMİŞ

| Adı Soyadı                         | : Hüsam Emre KUZDERE      |
|------------------------------------|---------------------------|
| Doğum Yeri ve Yılı : Denizli, 1992 |                           |
| Yabancı Dili                       | : İngilizce               |
| E-posta                            | : emrekuzdere@hotmail.com |



## Eğitim Durumu

| Lise   | : Nevzat Karalp Anadolu Lisesi, Fen Bilimleri                |
|--------|--|
| Lisans | : Süleyman Demirel Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Enerji |
|        | Sistemleri Mühendisliği, 2015.                               |