İNCE FİLM CIGSSe SOĞURUCU KATMANINA SAHİP GÜNEŞ HÜCRELERİNDE STOKİYOMETRİK ORANLARIN AKIM-İLETİME ETKİSİ

Ferhat ERİŞ

Yüksek Lisans Tezi

Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Osman PAKMA

2015 Her hakkı saklıdır T.C. BİNGÖL-BATMAN ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

İNCE FİLM CIGSSe SOĞURUCU KATMANINA SAHİP GÜNEŞ HÜCRELERİNDE STOKİYOMETRİK ORANLARIN AKIM-İLETİME ETKİSİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ferhat ERİŞ

Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Osman PAKMA

Kasım 2015

T.C. BİNGÖL-BATMAN ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

İNCE FİLM CIGSSe SOĞURUCU KATMANINA SAHİP GÜNEŞ HÜCRELERİNDE STOKİYOMETRİK ORANLARIN AKIM-İLETİME ETKİSİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ferhat ERİŞ

Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK

Bu tez 23/11/2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile kabul edilmiştir.

|--|

Jüri Başkanı Üye Üye

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Doç. Dr. İbrahim Y. ERDOĞAN Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışma Doç. Dr. Osman PAKMA rehberliğinde gerçekleştirilmiştir. Çalışmam boyunca yardımlarını hiçbir şekilde esirgemeyen değerli hocam Doç. Dr. Osman PAKMA ya teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuar çalışmalarım boyunca yardımını hiçbir zaman esirgemeyen ve laboratuarını kullanmama izin veren Batman Üniversitesi öğretim üyesi Doç. Dr. Ömer GÜLLÜ hocama teşekkür ederim.

Batman ve Bingöl Üniversitesi Fizik Bölümü öğretim üyeleri hocalarıma teşekkür ederim.

Ayrıca maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen aileme ve arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Ferhat ERİŞ Batman 2015

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	ii
İÇİNDEKİLER	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	vi
TABLOLAR LİSTESİ	viii
ÖZET	х
ABSTRACT	xi
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK BİLGİLER	6
2.1. Güneş Hücreleri ve Tipleri	6
2.1.1. Kristal Silisyum Güneş Hücreleri	6
2.1.2. İnce Film Güneş Hücreleri	9
2.1.2.1. Amorf Silisyum Hücreler	10
2.1.2.2. Kadmiyum-Tellür Hücreleri (CdTe)	12
2.1.2.3. Bakır İndiyum Diselenid Güneş Hücreleri	13
2.2. pn Heteroeklem Yapılar	14
2.3. Güneş Hücresi Elektriksel Parametreleri	17
2.4. ZnO/CdS/Cu(In,Ga)(S,Se) ₂ Heteroeklem Güneş Hücreleri	20
2.4.1. Güneş Hücresi Katmanları	20
2.4.2. Güneş Hücresinin Yapımı	21
2.4.3. Enerji-Bant Yapısı	22
2.5. ZnO/CdS/Cu(In,Ga)(S,Se) ₂ Heteroeklem Güneş Hücrelerinde Akım-İletim	
Mekanizmaları	23
2.5.1. Ara Yüzeyde Tünellemenin Arttırdığı Yeniden Birleşme	25

2.5.2. Boşaltılmış Bölge İçerisinde Tünellemenin Arttırdığı	
Yeniden Birleşme	27
3. DENEYSEL ÖLÇÜM ARAÇLARI	30
3.1. Akım-Gerilim Ölçümü	31
3.2. Kuantum Verimliliği Ölçüm Sistemi	32
3.3. Düşük Sıcaklık Sistemi	33
4. BULGULAR VE HESAPLAMALAR	34
4.1. ZnO/CdS/Cu(In _{1-x} Ga _x)(S _{1-y} Se _y) ₂ Heteroeklem Güneş Hücreleri Materyal	
Oranları	34
4.2. Oda Sıcaklığında Akım-Gerilim Karakteristikleri	34
4.3. Yasak Enerji Aralığının Saptanması	36
4.4. Sıcaklığa Bağımlı Akım-Gerilim Ölçümleri	37
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	42
KAYNAKLAR	44
ÖZGEÇMİŞ	47

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

φ	: İş fonksiyonu.
Eg	: Yasak enerji aralığı.
E _f	: Fermi enerji seviyesi.
Ec	: İletkenlik bandı enerji seviyesi.
E_{v}	: Değerlik(valans) bandı enerji seviyesi.
N _A	: Alıcı (acceptor) konsantrasyonu.
N _D	: Verici (donor) konsantrasyonu.
w _p	: p-tipi yarıiletkenin boşaltılmış (depletion width) bölge genişliği.
Wn	: n-tipi yarıiletkenin boşaltılmış bölge genişliği.
q	: elektronun yükü.
ε _p	: p-tipi yarıiletkenin dielektrik sabiti.
ε _n	: n-tipi yarıiletkenin dielektrik sabiti.
V_{bn}	: n tipi yarıiletkenin potansiyel bant bükülme miktarı.
V_{bp}	: p tipi yarıiletkenin potansiyel bant bükülme miktarı.
V_{bi}	: pn eklemindeki engel (built-in) potansiyeli.
ΔE_c	: pn heteroeklemlerdeki spike enerji miktarı.
$\Delta E_{\rm v}$: pn heteroeklemlerdeki notch enerji miktarı.
$ au_e$: yük taşıyıcıların (relaksasyon) yaşam süresi.
k	: boltzman sabiti.
ϑ_{th}	: isisal hiz.
ω	: açısal frekans.
E _r	: Tuzakların enerji seviyesi.
n _i	: katıksız (intrinsic) yük konsantrasyonu.
N _c	: iletkenlik bandı kıyısındaki yük taşıyıcı konsantrasyonu.
N_{v}	: değerlik bandı kıyısındaki yük taşıyıcı konsantrasyonu.
J _o	: pn ekleminde ters beslemedeki sızıntı akım yoğunluğu.

Io	: pn ekleminde ters beslemedeki sızıntı akımı.					
\mathbf{J}_{oo}	: sıcaklıktan bağımsız ters beslemedeki sızıntı akım yoğunluğu					
	parametresi.					
I _{oo}	: sıcaklıktan bağımsız ters beslemedeki sızıntı akımı parametresi.					
А	: diyot idealik faktörü.					
R	: yeniden birleșme oranı (recombination rate).					
E _{oo}	: karakteristik tünelleme enerjisi.					
m [*]	: etkin kütle.					
T^*	: aktivasyon sıcaklığı.					
ρ	: yük yoğunluğu.					
Y	: admittans.					
η	: optiksel güç oranı.					
R _p	: paralel (şönt) direnç etkisi.					
R _s	: seri direnç etkisi.					
$\sigma_{n,p}$: elektron veya deşik için tuzak kapma tesir kesiti.					
Ea	: aktivasyon enerjisi.					
L _{n,p}	: n ve p tipi yarıiletkenlerin difüzyon uzunluğu.					
J_L	: güneş hücresinin yük direnci üzerinden geçen akım.					
I _{sc}	: güneş hücresinin kısa-devre akımı.					
V _{oc}	: güneş hücresinin açık-devre gerilimi.					
FF	: güneş hücresinin doluluk oranı.					
V _m	: güneş hücresinin maksimum güç noktasındaki gerilim çıkışı.					
I _m	: güneş hücresinin maksimum güç noktasındaki akım çıkışı.					
Q	: Kuantum verimliliği.					

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se2 heteroeklem güneş hücresinin temel katman					
	yapısı ve enerji-band diyagramı	2				
Şekil 1.2.	$Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ yapısının yasak bant aralığına karşılık örgü					
	sabiti	4				
Şekil 2.1.	Silisyum ingot ve tek kristal güneş hücresi					
Şekil 2.2.	Tipik bir silisyum güneş hücresi tasarımı					
Şekil 2.3.	Çok kristalli silisyum güneş hücresi	9				
Şekil 2.4.	İnce film amorf silisyum hücresinin yapısı	11				
Şekil 2.5.	İnce film amorf silisyum fotovoltaik modül	11				
Şekil 2.6.	İnce film CdTe hücresinin yapısı	12				
Şekil 2.7.	ekil 2.7. Yalıtılmış iki farklı yarıiletkenin eklem oluşturmadan önceki bant					
	yapısı	16				
Şekil 2.8.	Bir p-n heteroeklemin eklem oluştuktan sonraki bant yapısı (Isısal					
	dengede)	16				
Şekil 2.9.	Ara yüzey durumlarının pozitif ve negatif yüklendiğinde oluşan p-n					
	heteroeklemin bant yapısı	17				
Şekil 2.10.	Güneş hücresinin eşdeğer devresi 17					
Şekil 2.11.	1. İdeal bir güneş hücresinin aydınlık ve karanlık altındaki akım-gerilim					
	karakteristiği	19				
Şekil 2.12.	ZnO/CdS/Cu(In,Ga)(S,Se) ₂ güneş hücresini meydana getiren					
	katmanlar	21				
Şekil 2.13.	ZnO/CdS/ Cu(In,Ga)(S,Se)2 heteroeklem güneş hücresinin enerji bant					
	diyagramı	22				
Şekil 2.14.	ZnO/CdS/Cu(In,Ga)(S,Se) ₂ heteroeklem yapılarda akım-iletim					
	mekanizmaları	23				

Şekil 3.1.	Güneş hücresi ölçüm kontak sistemi			
Şekil 3.2.	Ayarlı solar simülatör seti			
Şekil 3.3.	Keithley 4200 yarıiletken karakterizasyon ölçüm sistemi			
Şekil 3.5.	Spektral Tepki ölçüm sistemi			
Şekil 3.6.	Düşük sıcaklık sistemi	33		
Şekil 4.1.	Oda sıcaklığında ve 100 mW/cm ² 'lik ışınım altında ZnO/CdS/Cu(In,Ga)(S,Se) ₂ güneş hücrelerinin hücrelerinin akım-			
	gerilim karakteristikleri	35		
Şekil 4.2.	ZnO/CdS/Cu(In,Ga)(S,Se) ₂ heteroeklem güneş hücrelerinin farklı dalga boylu ışınımlar altındaki kuantum verimlilikleri	36		
Şekil 4.3.	Sıcaklığa bağımlı karanlık altında doyum akım yoğunluğunun değişimi	38		
Şekil 4.4.	Sıcaklığa bağımlı ZnO/CdS/Cu(In,Ga)(S,Se) ₂ heteroeklem güneş hücrelerinin ters idealite faktörünün değişimi	39		
Şekil 4.5.	ZnO/CdS/Cu(In,Ga)(S,Se) ₂ heteroeklem güneş hücrelerinin <i>Alnj₀-1/kT</i> değişimleri	40		

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 4.1.	Çalışmada kullanılan güneş hücresi örneklerinin materyal oranları34			
Tablo 4.2.	Oda sıcaklığı ve 100mW/cm ² 'lik ışınım altında akım-gerilim			
	karakteristiğinden yararlanılarak hesaplanan fotovoltaik parametre			
	değerleri	35		
Tablo 4.3.	Ölçümlerde kullanılan güneş hücrelerinin soğurucu tabakasının yasak			
	enerji aralığı değerleri	37		
Tablo 4.4.	ZnO/CdS/Cu(In,Ga)(S,Se) ₂ heteroeklem güneş hücrelerinin soğurucu			
	tabakasının yasak enerji aralığı değerleri ile karanlık altında			
	hesaplanan aktivasyon enerji değerlerinin karşılaştırması	41		

İNCE FİLM CIGSSe SOĞURUCU KATMANINA SAHİP GÜNEŞ HÜCRELERİNDE STOKİYOMETRİK ORANLARIN AKIM-İLETİME ETKİSİ

ÖZET

Bu çalışmada; sıcaklığa bağımlı akım-gerilim ölçümlerinden yararlanılarak ZnO/CdS/Cu(In,Ga)(S,Se)₂ heteroeklem güneş hücrelerinde baskım akım-iletim mekanizmaları belirlenmesi amaçlanmıştır. Cu(In,Ga)(S,Se)₂ soğrucu katmanının stokiyometrik oranlarına bağlı olarak hem ışık altında hem de karanlık altında akım-iletim mekanizması değişimleri incelenmiştir. Buna göre Cu ve S oranı yüksek hücrelerde baskın olan iletim mekanizması CdS/soğurucu ara yüzeyinde görülürken, Cu ve S oranı düşük aygıtlarda soğurucu katmanın boşaltılmış bölgesinde görülmektedir.

Anahtar Kelimeler: Cu(In,Ga)(S,Se)₂, güneş hücreleri, akım-iletim mekanizması.

EFFECT OF THE STOICHIOMETRIC RATIO ON CURRENT-TRANSPORT MECHANISMS OF CIGSSe BASED HETEROJUNCTION SOLAR CELLS

ABSTRACT

In this study the aim is to determine dominant current-transmission mechanisms in $ZnO/CdS/Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ heterojuntion solar cells by using temperature dependent current-voltage measurements. Depending on the stochiometric ratios of $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ adsorbent layer, current-transmission mechanism was examined both under light and in the dark. Accordingly the transmission mechanism which is dominant in cells with high Cu and S ratio is observed in CdS/adsorbent interface while it is observed in emptied section of adsorbent layer in devices where Cu ad S ratio is low.

Keywords: Cu(In,Ga)(S,Se)₂, solar cells, current-transport mechanism.

1. GİRİŞ

Güneş hücreleri, güneş enerjisini doğrudan elektrik enerjisine çeviren elektronik aygıtlardır. Güneş hücreleri üzerine yapılan ilk çalışma 1954 yılında Chapin, Pearson ve Prince adlı üç Amerikalı araştırmacının silisyum (Si) tabanlı fotovoltaik hücre üretmesiyle olmuştur (Cook et al. 1995). O yıllarda ayrıca ortaya çıkan uzay teknolojilerinde uydularını besleyecek yeni güç kaynakları aranmıştır. 1959'da Amerikalılar, güneş hücreleri ile çalışan Vanguard adlı uydularını fırlatmışlardır (Markvart 1994). Bu olaydan sonra da, güneş hücreleri üzerine çalışmalar yoğunlaşmaya başlamıştır.

Günümüze kadar Si tabanlı güneş hücreleri fotovoltaik teknolojilerinde tercih edilen malzeme olmuştur. Genelde tekli ve çoklu kristal tabanlı üretilen Si modüller halen günümüzde çokça tercih edilmektedir. Fakat kristal Si güneş hücrelerinde malzeme üretim maliyetinin yüksek ve malzeme tüketiminin fazla olması nedeniyle bir alternatif olarak çok kristalli ince film malzemelerin bu alanda kullanılmasına sebep olmuştur. Güneş hücrelerinde kullanılan malzemenin kalınlığının, maliyetlerinin düşürülmesi yönünde yapılan araştırma ve geliştirme çalışmaları, ince film teknolojisinin doğmasına neden olmuştur. İnce film güneş modülleri, Si tabanlı geleneksel fotovoltaik modüllere göre maliyet azaltma potansiyeli daha yüksek olduğu için güneş hücrelerinin gelecek nesili olarak kabul edilmektedir.

İnce film güneş hücresi teknolojisinde en göze çarpan malzeme bakır (Cu-kalkopirit) esaslı soğurucu katmana sahip güneş hücreleridir. Cu-kalkopirit esaslı soğurucu katmana sahip ince film güneş modüllerinin laboratuvar ortamındaki verimlilikleri %19,2 lere kadar ulaşmıştır (Shay et al. 1975; Ramanathan et al. 2003). Bu tür güneş hücrelerinin

temel yapısı Şekil 1.1'de verilmektedir. İlk kalkopirit alaşımlı güneş hücreleri bakırindiyum-selenyum (CuInSe₂) soğurucu tabaka ve kalın kadmiyum sülfür (CdS) pencere tabaka materyalinin ekleminden oluşmaktaydı ve bu yapılara kısaca CIS güneş hücreleri adı verildi (Rau and Schock 2001). Daha sonra araya galyum (Ga) (CIGS) veya sülfür (S) (CIGSSe) eklenerek çeşitli kompozisyonlarda yapılar elde edildi.



Şekil 1.1. ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se₂ heteroeklem güneş hücresinin temel katman yapısı ve enerji-band diyagramı.

Genelde CIGSSe tabanlı ince film güneş hücreleri üzerine yapılan çalışmalar aşağıda sıralanmış olan kritik noktalar dikkate alınarak yapılır:

- İki farklı malzemeden meydana gelen heteroeklem yüksek yoğunluklu ara yüzey durumundan ara yüzey yeniden birleşmeye neden olacağından potansiyel tehlike durumu doğurur. Bu nedenle soğurucu (Cu(In,Ga)(S,Se)₂)/tampon (CdS) ara yüzeyindeki Fermi seviyesi ortanın üzerinde olmalıdır (Klenk 2001).
- Molibden (Mo) kaplı cam tabaka alt tabaka güneş hücresinin omik kontağı olarak görev yapar. Genelde cam tutucu yüzey özellikle alkali atom içeren ve saf olmayan soda-lime cam olarak tercih edilir. İlk yapılan çalışmalarda Mo'nun özellikle bu tip güneş hücrelerinde kaliteye olumlu yansımayacağı tahmin ediliyordu. Fakat aksine Mo'nin güneş hücresi yapısına daha hala anlaşılamamasına rağmen olumlu yönde etki ettiği görülmüştür (Rau and Schock

1999). Ayrıca Mo tabakasının üzerine birkaç nm kalınlığında MoSe₂ zar tabakasının oluşması hücrenin geri kontağı için mükemmel omik özelliği sağlamaktadır (Nishiwaki et al. 1998).

- Soğurucu tabakası birkaç yüz nm ve birkaç µm arasındaki boyutlarda taneciklerden oluşan çoklu kristal yapıdadır. Bu tanecik boyutu çok kristalli silisyuma göre dört kat daha küçüktür. Başka bir ifadeyle yarıiletken ince-film tabaka, çok küçük boyutlarda oluşan damarlardan oluşmaktadır. Damarların genişliği kristalin kalitesi ile doğru orantılıdır. Yapıdaki damarlar arasındaki süreksizlik elektriksel yük taşıyıcılarının aktarılmasında engelleyici rol oynar.
- ZnO/CdS/Cu(In,Ga)(S,Se)₂/Mo heteroeklem güneş hücresi oldukça karmaşk yapıda olup, en az 11 adet bilinen kimyasal element ile aygıtın elektronik özelliğine aktif olarak katkıda bulunur. Bu elementler arasındaki kimyasal reaksiyonların geniş çeşitliliğinden dolayı aygıtın kimyasal kararlılığını ve ara yüzey durumlarını etkilemektedir.
- Cu(In_{1-x},Ga_x)(S_{1-y},Se_y)₂ soğurucu tabakasından mümkün CuInSe₂, CuInS₂, CuIn(S,Se)₂, CuGaSe₂, CuGaS₂, CuGa(S,Se)₂, Cu(In,Ga)Se₂, Cu(In,Ga)S₂ ve Cu(In,Ga)(S,Se)₂ gibi dokuz adet kompozisyonda farklı yasak enerji aralığına sahip soğurucu tabaka elde etmek mümkündür.

Cu(In,Ga)(S,Se)₂ tabanlı kalkopirit alaşımlı güneş hücreleri günümüzün en verimli ince film fotovoltaik teknolojisine sahip hücreleridir (Rau and Schock 2001). ZnO/CdS/kalkopirit güneş hücreleri özellikle düşük fiyatları (Dimmler and Schock 1998), radyasyon dayanıklılığı (Jasenek and Rau 2001), uzun süre kararlılığı (Guillemoles 2000) ve yüksek verimliliği ile öne çıkmıştır. Yapılan araştırmalarda Cu(In_{1-x},Ga_x)Se₂ güneş hücrelerinde en kararlı ve en verimli güneş hücrelerinin x~0,1-0,2 µm ve yasak enerji aralığının Eg~1,1-1,2 eV olduğu saptanmıştır (Contreras et al. 1999). Diğer taraftan geniş-yasak aralıklı Ga ve/veya S içeren Cu(In_{1-x},Ga_x)(S_{1-y},Se_y)₂ alaşımlı yapılar düşük-yasak enerji aralığına sahip malzemelere göre; yüksek açık devre gerilimine, düşük kısa-devre akım yoğunluğuna sahip olduğundan ince-film modüllerde omik kayıpları en aza indirir (Herberholz et al. 1997; Siebentritt 2002).



Şekil 1.2. Cu(In,Ga)(S,Se)₂ yapısının yasak bant aralığına karşılık örgü sabiti.

Teknolojinin ilerlemesiyle yapılan çalışmalar sonucunda kalın CdS pencere materyali yerini ince CdS tampon katman ile yüksek iletkenliğe sahip ZnO pencere materyalinin kombinasyonuna bırakmıştır (Rau and Schock 2001). Doğal olarak da bu değişimler hücre yapısının akım-iletim mekanizmasını da değiştirmiştir. İlk analizler Sites tarafından 1988 yılında CuInSe₂ polikristal güneş hücrelerinin açık-devre gerilimi ve kısa-devre akımı kayıpları üzerine olmuştur (Sites 1988).

Roy ve arkadaşları ilk olarak farklı Zn oranına (%0, %12 ve %26) sahip CuInSe₂/(CdZn)S güneş hücrelerinin ışık altında sıcaklığa bağımlı akım-gerilim analizlerini yapmışlardır (Roy et al. 1988). Roy ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmayla bu tip heteroeklem yapılardaki baskın iletim mekanizmasını belirlemeye çalışmışlardır. Diğer bir çalışmada ise Shafarman ve Phillips (%10 Zn içerikli) CuInSe₂/(CdZn)S güneş hücresinde iletim mekanizmasının CuInSe₂ soğurucu tabakasına bağlı olduğunu göstermişlerdir (Shafarman and Phillips 1991).

Santamaria ve arkadaşları CdS/CuInSe₂ güneş hücreleri üzerine yaptıkları ölçümlerde ara yüzey yeniden birleşme ve tünelleme mekanizmalarının her ikisinin de akım iletim mekanizmasına katkı sağladığını bulmuşlardır. Buna göre zengin indiyum oranına sahip CuInSe₂ yapılarında baskın iletim mekanizmasının ara yüzey yeniden birleşme olduğu, bakır oranı zengin aygıtlarda ise tünellemenin baskın olduğunu saptamışlardır (Santamaria et al. 1990). Phillips ve arkadaşları da CuInSe₂ ve Cu(In,Ga)Se₂ heteroeklem güneş hücrelerinin sıcaklığa bağımlı akım-iletim mekanizmalarını belirlemeye yönelik yaptıkları çalışmada soğurucu tabakanın boşaltılmış bölgesindeki yeniden birleşmenin baskın olduğunu saptamışlardır (Phillips et al. 1996). Mitchell ve Liu ZnO/CdS/CuInSe2 güneş hücreleri üzerine yaptıkları ölçümlerde ise; düşük sıcaklıklarda aygıtın seri direncinin ve tünellemesinin baskın olurken, 200 K üzerindeki sıcaklıklarda yeniden birleşmenin etkin olduğunu göstermişlerdir (Mitchell and Liu 1988). Yoo ve arkadaşları da ZnO/CdS/CuInSe2 yapılarında termal yollu tünelleme mekanizmasını bulmuşlardır (Yoo et al. 1990). Walter ve arkadaşları (Walter et al. 1996) ve Rau (Rau 1999) bu tip güneş hücrelerindeki akım-iletim mekanizmalarını daha ayrıntılı olarak incelemişler ve rapor etmişlerdir. Son 25 yıldır bu tip güneş hücrelerindeki yapılan araştırmaların ortak düsüncesinin bu tip hücrelerdeki verim etkileyen parametreleri belirlemeye yönelik olmuştur.

Çok kristalli Cu(In,Ga)(S,Se)₂ yapıların en büyük sorunu damarlar arası sınırlardaki mikro düzeydeki yapısal kusurlardır. Bu nedenle ZnO/CdS/ Cu(In,Ga)(S,Se)₂ güneş hücresi yapılarının elektriksel karakterizasyonunun yapılması hücre performansının belirlenmesinde çok büyük önem taşımaktadır.

Çalışmanın sunumu aşağıda sıralanan formatı takip etmektedir; ikinci bölümde teorik bilgiler, üçüncü bölümde kullanılan deneysel ölçüm sistemleri açıklanmıştır. Dördüncü bölümde ölçümler sonucunda elde edilen verilerin teorik yaklaşımlar altında incelenmesi ve elde edilen bulguların tartışılmasına yer verilmiştir. Son bölümde ise elde edilen sonuçlar tartışılmıştır.

2. TEORİK BİLGİLER

2.1. Güneş Hücreleri ve Tipleri

Güneş hücreleri üzerine güneş ışınımını doğrudan elektrik enerjisine çeviren düzeneklerdir. Güneş hücresi üretiminde en önemli kriterlerden bir tanesi hücrenin yapılacağı malzemedir. Bu seçimde dikkat edilecek husus hücrede soğurucu katman vazifesi gören yarıiletken malzemenin güneş spektrumunun önemli miktarını mikron basamağındaki kalınlıkta soğurmalıdır. Güneş spektrumunda mavi ışığın enerjisi 2,7 eV iken, kırmızı ışığın enerjisi 1,7 eV dolayındadır; ancak bu değerlerin altında 0,5 eV ve üstünde 3,3 eV değerine kadar spektrumunda önemli ölçüde enerji vardır. Şayet bir yarıiletken malzemenin yasak-enerji aralığı 0,5-3,3 eV arasında ise bu malzeme güneş hücresi yapımında kullanılabilir.

Güneş hücre teknolojilerini üç ayrı grupta toplayabiliriz. İlk grup olarak yaklaşık 200-300 µm dilimler halinde üretilen kristal silisyum hücrelerdir. İkinci grup, sadece birkaç µm kalınlığındaki malzemeden üretilen ince katmanlı hücrelerdir. Üçüncü grup ise piyasaya yeni girmekte olan nano dokulu hücrelerdir. Kristal silisyum hücreler % 90'lık bir pay ile piyasada en yaygın olarak kullanılan hücre türüdür. Ancak önümüzdeki yıllarda ince katmanlı hücre teknolojisinin kullanımında güçlü bir artış olacağı ve bu tür hücrelerin piyasa payının orta vadede yaklaşık %30'a kadar yükseleceği beklenmektedir. Aynı şekilde nano yapılı hücreler de uzun vadede hatırı sayılır piyasa payları elde edecektir.

2.1.1. Kristal Silisyum Güneş Hücreleri

Fotovoltaik teknolojisinde kullanılan en önemli malzemelerden bir tanesi silisyumdur. Silisyum dünyada sınırsız miktarda temin edilen oksijenden sonraki en yaygın elementtir. Doğada oksijen ile bağlı olarak kuvars veya kum halinde temin edilen silisyumu kullanabilmek için saf hale getirilmesi gerekir. Fotovoltaik teknolojisinden kristal silisyum tabanlı güneş hücreleri tek (mono) kristal ve çoklu (poli) kristal silisyum tabanlı olarak ikiye ayrılır.

Tek-kristal silisyum malzemeli güneş hücreleri fotovoltaik teknolojisinde yüksek verim elde etmek için tercih edilen malzemelerden biri olmakla birlikte, üretim maliyetleri oldukça yüksektir. Silisyumun elektriksel, optiksel ve yapısal özelliklerindeki kararlılıklar ve üretim teknolojisindeki başarılar silisyumun en popüler malzeme olarak öne çıkmasını sağlamıştır. Saf tek-kristal üretimi, oldukça zor ve pahalı bir teknolojiyi gerektirmektedir. Kumun saflık derecesi çok düşük olduğundan, kullanılmaya uygun değildir; ancak, kuartzın %90'ı silisyumdur. Kuartz işlenerek (ısıtıp-saflaştırma) %99 silika elde edilir. Ardından, silikadan metalurji-kalitesinde silisyum elde edilir; bunu izleyen aşamada ise, silisyum saflaştırılarak yarı-iletken niteliğinde çok kristalli silisyum elde edilir. Çok kristalli silisyum elde edilmesine kadar olan sürecin her biri yoğun ve maliyeti yükselten işlemlerdir (German Solar Energy Society 2008).



Şekil 2.1. Silisyum ingot ve tek kristal güneş hücresi.

Yarı-iletken saf çoklu silisyumdan tek kristal silisyum elde etmek için çoklu silisyum kristal yeniden eritilir ve büyütülür. Yarıçapı yaklaşık 10 cm olarak büyütülmüş ingot daha sonra elmas testere ile 0,5 mm kalınlığında dilimlere ayrılır. Bu kesme işlemi sırasında oldukça pahalı tek-kristal silisyum malzemenin yaklaşık %20 kadarı boşa gitmektedir. Üretici firma tasarımına göre büyüme sırasında silisyum n- yada p-tipi

olarak katkılanır. Yaklaşıkça 0,5 mm kalınlığında olan silisyum tabakaları (silisyum wafer) elde edildikten sonra, örneğin p-tipi katkılanmış ise üzerine 1 µm n-tipi yüzey tabakası oluşturularak eklem diyod oluşturulur. Fotovoltaik diyodun tamamlanması, arka yüzeye (p-tarafı) metal kontak, ön yüze uygun metal ağ (grid) kontak konulduktan sonra, ön yüze bir antiyansıtıcı kaplanması ile gerçekleşir.



Şekil 2.2. Tipik bir silisyum güneş hücresi tasarımı.

Çok kristalli silisyum malzemede yapıdaki damarların kristal yapılarının birbirine göre yönlenmeleri dışında elektriksel, optiksel ve yapısal özellikleri özdeştir. Kristalin kalitesi yapıdaki damar büyüklüğü ile orantılıdır. Bu damarlar arasında oluşan süreksizlik yük taşıyıcılarının geçişini etkiler. Çok kristalli silisyum malzemenin elektriksel özelliklerinin küçülen damar büyüklüğü ile orantılı olarak bozulması, elde edilebilecek verimliliğin tek kristalle karşılaştırıldığında düşmesine neden olur. Ancak çok kristalli silisyumun üretim teknolojileri tek kristal silisyuma göre daha kolaydır ve maliyeti de önemli ölçüde düşüktür (German Solar Energy Society, 2008).

Çok kristalli silisyumun üretiminde en yaygın yöntem "dökme" yöntemidir. Çok kristalli silisyumunda başlangıç malzemesi tek kristalli silisyumda olduğu gibi hazırlanır; aranan saflık derecesi de benzer basamakta olmalıdır. Erimiş yarı-iletken kalitesindeki silisyum, kalıplara dökülerek soğumaya bırakılır. Elde edilen bloklar daha sonra kare şeklinde kesilir. Bu teknoloji ile üretilen malzemelerden fabrika edilen güneş hücreleri verimliliklerinin daha az olmasına karşın, bu hücrelerde maliyetler önemli ölçüde aşağılara çekilebilmektedir.



Şekil 2.3. Çok kristalli silisyum güneş hücresi.

2.1.2. İnce Film Güneş Hücreleri

Fotovoltaik teknolojisinde; güneş hücrelerine yönelik yapılan araştırmaların temeli kullanılan malzeme ve işçiliğin azaltılması, üretim teknolojisini basitleştirerek maliyeti azaltma ve verimliliği yükselterek kararlı yapılar oluşturmak olarak sıralanabilir. Bu alanda yapılan araştırma ve geliştirme çalışmalarında güneş hücreleri üretiminde kullanılabilecek birçok yarı-iletken malzemenin düşük maliyetlerde cam, metal ya da plastik folyo gibi tabakalar üzerinde geniş yüzeylere kaplanabileceğini göstermiştir. İnce film fotovoltaik malzemeler; büyüklükleri mikro hatta nano mertebesinde değişen damarlardan oluşan çok kristalli malzemelerdir. Bu damarlar arasında yer alan süreksizlikler de bu tip malzemeler için önemli birer problemdir. İnce film güneş hücrelerinin en büyük avantajlarından bir tanesi malzeme kalınlığının dilim silisyum tabanlı teknolojiye göre ince olması, ayrıca da istenen biçimde birçok farklı malzeme üzerine geniş yüzeylere kaplanabilmesidir.

Fotovoltaik teknolojisinde; ince film güneş hücreleri arasında şu malzemeler öne çıkmaktadır: amorf silisyum (a-Si), kadmiyum ve tellür elementlerinden meydana gelen birleşik yarı-iletken kadmiyum tellür (CdTe) ve bakır, indiyum, selenyum elementlerinin bir aralığı olan bakır-indiyum-diselenid (CuInSe₂) bileşik yarı-iletkenidir.

2.1.2.1. Amorf Silisyum Hücreler

İnce film güneş hücresi teknolojisinin klasik malzemesi, amorf silisyumdur. Henüz 1974 yılında araştırmacılar ilk işlevsel amorf silisyum hücreleri geliştirmiştir. O tarihten beri amorf silisyum mini modüller, hesap makineleri, saatler, el fenerlerinde vb. ürünlerde milyonlarca kez kullanılmaktadır. Amorf (düzensiz yapılı) silisyum, düzenli bir kristal yapı oluşturmaz, atomlar düzensiz bir yapı halinde bulunur. Bu yüzden çok sayıda açık bağlar oluşur ve bu bağlara doyurmak için hidrojen çöker. Bu şekilde hidrojenleşen amorf silisyum (kısaca: a-Si:H), kimyasal buhar çökeltimi ile gaz halindeki Silan'dan (SiHi) bir plazma reaktöründe (PECVD) üretilir. Plazma ise, reaktöre yüksek frekanslı bir gerilim verilerek meydana getirilir. Bunun için işlem sıcaklığı olarak 200 °C ile 250 °C arası sıcaklıklar yeterlidir. Buysa taşıyıcı camın daha az ısıl yüklenmeye tabi olmasını sağlar. Daha düşük işlem sıcaklıkları sayesinde, metal veya plastik folyolar gibi farklı malzemelerin kullanımı da mümkündür.

Katkılama, ilgili katkılanma maddelerini içeren gazlar katılarak gerçekleştirilir (örn. P katkılanma için B_2H_6 veya n katkılanma için PH₃). Katkılanmış amorf silisyum çok kısa bir difüzyon uzunluğuna sahiptir; yani önlem alınmazsa serbest elektronlar hemen yeniden birleşir (rekombinsyon) ve elektrik üretimi bu haliyle neredeyse hiç mümkün olmazdı. Bunun önlenmesi için, elektronların çok daha uzun ömürlü oldukları, katkılanmış bir i katmanı n ile p-tipi katkılı katmanların arasına yerleştirilir. Burada p ve n katmanları serbest elektronları ayıran elektrik alanını oluştururken, ışık soğurulur ve elektrik enerjisi üretilir. Bu yapıya p-i-n yapısı denir. p ve n-tipi katmanları, sadece serbest elektronları ayıran elektrik alanını oluşturur. TCO ön kontaklar olarak çoğunlukla düşük maliyetli alüminyum katkılamalı çinko oksit (ZnOAl), ve zaman zaman da kalay oksit (SnO₂) ya da indiyum kalay oksit(ITO) kullanılır. Alt TCO katmanı, metalik arka yüz kontağı ile reflektör işlevini görür. Alternatif olarak ters n-i-p katman sıralaması uygulanarak çökeltme işlemi arka yüze yapılabilir. Bu şekilde, metal veya plastik folyolar gibi saydam olmayan, hafif taşıyıcı malzemelerin üzerinde güneş hücresi gerçekleştirilebilir.



Şekil 2.4. İnce film amorf silisyum hücresinin yapısı.

Amorf silisyum güneş hücrelerinin verimi, başlangıçta bozunma (bu olguya Staebler-Wronski etkisi de denir) nedeniyle ilk 6 ila 12 aylık çalışma süresince yaklaşık %20-30 oranında düşüş göstererek bu dönemden sonra anma performansı olarak kararlı bir değerde kalır. Amorf hücrelerin dezavantajı ise, düşük dirençleridir. Verimi arttırmak için birden fazla p-i-n yapısı dizgi halinde hücreler olarak üst üste çökeltilir. Bu şekilde çift veya üçlü hücre dizgileri mümkündür. Her hücre güneş ışığı tayfının farklı bir aralığı için ayarlanabildiğinden, örn. Germanyum ilave edilerk (a-SiGe), daha yüksek verimler elde edilebilir. Ayrıca münferit katmanları daha ince ve dolayısıyla ışıksal bozunmalara karşı daha az duyarlı olduğu için, dizgili hücrelerdeki eskime etkisi azalır.



Şekil 2.5. İnce film amorf silisyum fotovoltaik modül.

2.1.2.2. Kadmiyum- Tellür Hücreleri (CdTe)

Periyodik tabloda II. grubunda yer alan kadmiyum elementi ile VI. grubunda yer alan tellür elementini bir araya gelmesi ile oluşan II-VI bileşik yarı-iletkeni kadmiyum tellürün (CdTe), oda sıcaklığında yasak enerji aralığı, $E_g \cong 1,5 \text{eV}$ değeri ile, güneş spektrumundan maksimum dönüşümü elde etmek için gerekli olan değere oldukça yakındır. Yüksek soğurma katsayısı yanında, ince film büyütme teknolojilerinin bir çoğu ile kolayca üretime olanak tanıması, geniş yüzey alanlı güneş hücresi üretiminde CdTe bileşik yarı iletkeninin öne çıkmasını sağlamıştır. CdTe fotovoltaik hücreleri, üretilirken ön kontak olarak çoğunlukla indiyum-kalay oksitten (ITO) oluşan transparan bir iletken katmanının tatbik edildiği taşıyıcı bir cam üzerine tatbik edilerek üretilir. Bu camın üzerine, olabildiğince ince, n iletken saydam CdS katmanı ve sonrasında p katmanlı CdTe soğurucu katman tatbik edilir. Yasak enerji aralığı yaklaşıkça 2,4 eV olan CdS yarı-iletkeni çok ince bir tabaka olarak uygulanır. Güneş ışınımının çoğunu geçiren CdS, heteroeklemde "pencere" görevi yapar.



Şekil 2.6. İnce film CdTe hücresinin yapısı.

CdTe teknolojisi, günümüzde bilinen ince film teknolojileri arasında en düşük maliyetli üretim yöntemidir. Büyük çapta seri üretime geçilmesi halinde, daha fazla maliyet düşürme potansiyelleri gerçekleştirilebilir. Ancak ağır metallerden kadmiyumun piyasa tarafından kabul görmesi hususu yoğun tartışmalara neden olmaktadır. Yine de kadmiyum madencilikte bir yan ürün olarak meydana geldiği için, kadmiyum maddesinin zararsız CdTe fotovoltaik modüller halinde işlenmesi ekolojik açıdan olumlu olarak değerlendirilebilir. CdTe, bileşim olarak zararsız olup son derece kararlıdır. Sadece, 1000 °C ve üzeri sıcaklıklarda bozunur. Bu ağır metal çok daha düşük sıcaklıklarda eriyen camın içine kaplandığı için, yangın durumunda çevre sağlık için riskler söz konusu değildir.

2.1.2.3. Bakır İndiyum Diselenid Güneş Hücreleri

Periyodik tablonun I., III. ve VI. grubundan elementlerin üçünün yada daha fazlasının bir araya gelmesi ile oluşan bu bileşik yarı-iletkenlerin soğurma katsayıları oldukça yüksek olup, yasak enerji aralıkları güneşin spektrumu ile ideal bir şekilde uyuşacak biçimde ayarlanabilir. Bakır-indiyun ve selenyum'dan yapılan üçlü bileşik yarı-iletkenle başlayan bu grup (CIS) güneş hücreleri olarak anılır ve CdTe güneş hücrelerine en güçlü rakip olarak gözükmekledir. CIS alaşımı bazen ayrıca galyum ve/veya kükürt ile birleştirildiğinde, CIGS ya da CIGSSe fotovoltaik hücreleri de oluşabilir. Hücrelerin üretilmesi için önce tasıyıcı cam katodik püskürtme yöntemiyle arka kontak olarak ince bir molibden katmanıyla kaplanır. Soğurucu p tipi CIS tabakası, bakır, indiyum ve selen elementlerinin aynı anda bir vakum odacığında 500 ila 600 °C'lik sıcaklıklarda buharlaştırılması suretiyle oluşturulur. Bir diğer yöntemi anılan elementleri münferit katmanlar halinde oda sıcaklığında çökeltilmesi ve sonrasında kısa süreli 500 °C'ye kadar ısıtılarak CIS katmanı haline birleştirilmesidir. Transparan ön kontak olarak n tipi alüminyum kaplamalı çinko oksit (ZnO: Al) görev görür. Bu katman biri i-ZnO ara katmanı olarak çökeltilir. CIS ve ZnO katmanlarındaki kristal yapılarındaki bozukluklar sonucu oluşabilen kayıplar, kimyasal banyoyla tatbik edilen, n tipi özellikli bir CdS (kadmiyum Sülfür) tampon katmanı ile önlenebilir. CIS fotovoltaik hücrelerinde, amorf silisyum hücrelerinde görülen ısıksal bozunma görülmez. Yine de çinko oksit katmanının neme karşı duyarlı oluşundan dolayı hücrenin iyi bir şekilde korunmasına dikkat edilmelidir.

Tüm bilinen ince film teknolojileri arasında, hali hazırda CIS modülleri en yüksek verime sahiptir. Laboratuvar koşulları altında küçük CIS hücreleri ile %20'lik verimler elde edilebilmiştir. Ancak büyük alanlara homojen bir çökeltimin gerçekleştirilmesi bilim

adamları için hala büyük bir sorun teşkil etmektedir. Bu nedenle modül üretiminde en fazla %12,3 düzeyinde modül verimleri elde edilebilmektedir. Seri üretimin yaygınlaşmasıyla, üretim maliyetinin kristal yapılı silisyum modüllerine göre çok daha düşük olacağı beklenmektedir. CIS modülü üreticileri iki gruba ayrılabilir: Fotovoltaik hücrelerini geniş alanlı olarak cama çökeltilen üreticiler ve hücreleri çoğunlukla metal folyolara küçük parçalar halinde çökeltip sonra daha büyük modüller haline birleştiren üreticiler.

2.2. pn Heteroeklem Yapılar

Şayet iki yarıiletkenin yasak enerji aralıkları farklı ve bu iki yarıiletken bir kontak oluşturuyor ise bu gelen eklem heteroeklem olarak isimlendirilir. Heteroeklem yapını fiziği çeşitli uyumsuzluklar nedeniyle karmaşıktır. Heteroeklemler; bir materyalden diğerine geçiş uzunluklarına göre kademeli (graded) ve ani (abrupt) olmak üzere bölümlendirilebilir. Yine heteroeklemler her iki tarafındaki iletkenlik türüne göre de ayrılabilir. Heteroeklem yapı aynı tip iki yarıiletkenden oluşuyor ise izotip, farklı tiplerden oluşuyor ise anizotip heteroeklem ismini alır.

İdeal bir heteroeklem yapı için ilk önerilen model 1960 yılında Anderson'un ortaya attığı model olmuş ve heteroeklemler için bir temel oluşturmuştur (Özyurt 2010). Bu modele göre, materyal özelliklerindeki ani değişimin ara yüzeyde süreksizlikleri oluşturduğu ve bunun heteroeklem yapıdaki taşıyıcı iletiminde çok önemli rol oynadığı kabul edilmiştir. Bu model ara-yüzey durumlarını ve çift-kutup katmanlarını ihmal etmektedir.

Heteroeklem yapılardaki akım-iletim mekanizmalarını çok iyi anlayabilmek için eklemin ara-yüzey yakınlarındaki bant profili önemli yer teşkil eder. Heteroeklem yapının bant profili eklemi oluşturan yarıiletkenlerin elektron ilgisine, iş fonksiyonuna ve yasak enerji aralığına bağlıdır. Yasak enerji aralığı ve elektron ilgisi katkılamadan bağımsız yarıiletkenin temel özellikleridir. Sadece katkılamaya göre iş fonksiyonu değişir. Heteroeklem yapıda eklem durumunda her iki yarıiletkenin Fermi enerji seviyeleri termal dengede eşitleninceye kadar, elektronlar n-tipi yarıiletkenden p-tipi yarıiletkene, boşluklarda p-tipi yarıiletkenden n-tipi yarıiletkene doğru hareket ederler. Elektronlar geride pozitif verici iyonları, boşluklar ise geride negatif alıcı iyonları bırakırlar. Bu alıcı ve verici iyonlar valans ve iletim bandında bükülmelere sebep olur. Bu bükülme miktarına engel veya difüzyon potansiyeli adı verilir. Toplam bükülme miktarı yarıiletkenlerin iş fonksiyonları farkına eşittir.

$$V_d = \left| \phi_p - \phi_n \right| \tag{2.1}$$

Her bir yarıiletkenin elektron ilgileri ve yasak enerji bant aralıklarının farklılıklarından valans ve iletim bandında bir süreksizlik meydana gelir. İletim bandındaki süreksizlik;

$$\Delta E_c = \chi_n - \chi_p \tag{2.2}$$

ifadesiyle, değerlik bandındaki süreksizlik ise;

$$\Delta E_{v} = \chi_{n} + E_{gn} - \chi_{p} - E_{gp} \tag{2.3}$$

ifadesiyle hesaplanabilir. Yalıtılmış iki yarıiletkenin eklem öncesi bant yapısı Şekil 2.7'de gösterilmiştir. Bu bant yapısı $\chi_n > \chi_p$, $\phi_n < \phi_p$ ve $E_{gn} > E_{gp}$ olacak şekilde çizilmiştir. E_{an} ve E_{ap} sırasıyla n-tipi ve p-tipi yarıiletkenin aktivasyon enerjileri (iletim bandı ve Fermi seviyeleri arasındaki enerji mesafesi) olup, katkılama miktarı değiştikçe değişebilir. Sırasıyla n-tipi ve p-tipi yarıiletkenin elektron ilgileri n, p ve yasak enerji aralıkları E_{gn} , E_{gp} katkılama miktarı ile değişiklik göstermez, sabittir.

Eklem meydana geldikten sonraki p-n heteroeklemin bant yapısı Şekil 2.8'daki gibidir. Şekil 2.8'da ara yüzey durumları ihmal edilmiştir. Ara yüzey durumları etkisi dikkate alınırsa, bant diyagramı ara yüzey durumlarındaki net yüke bağlı olarak değişir. Bu etki heteroeklemi oluşturan iki yarıiletkenin kristal yapılarında veya örgü sabitleri arasında büyük bir fark olduğu durumda daha baskındır. Ara yüzey durumları göz önüne alındığında oluşan bant diyagramı Şekil 2.9'da gösterilmiştir.



Şekil 2.7. Yalıtılmış iki farklı yarıiletkenin eklem oluşturmadan önceki bant yapısı.



Şekil 2.8. Bir p-n heteroeklemin eklem oluştuktan sonraki bant yapısı (Isısal dengede).



Şekil 2.9. Ara yüzey durumlarının pozitif ve negatif yüklendiğinde oluşan p-n heteroeklemin bant yapısı.

2.3. Güneş Hücresi Elektriksel Parametreleri

Güneş hücresi uygulamalarında kullanılan terminoloji Şekil 2.10'da görülen güneş hücresinin basit bir eşdeğer devre modeli ele alınarak açıklanabilir. Uygulanan gerilim altında güneş hücresi üzerinde ileri yönde geçen akımı I_D ve ışınımın oluşturduğu akımı da I_L ile gösterebiliriz. Burada ki R_s ve R_{sh} sırasıyla hücrenin seri ve paralel direnç etkilerini belirtmektedir.



Şekil 2.10. Güneş hücresinin eşdeğer devresi.

Işınım altında güneş hücresinden geçen net akım:

$$I = I_D + I_L = I_0 \left\{ \exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right\} - I_L$$
(2.4)

ile belirlenir. Burada I_0 hücrenin ters doyma akımını, k Boltzmann sabitini, T Kelvin mutlak sıcaklığı, V hücre üzerine uygulanan gerilimi ve n ise hücrenin diyot idealite faktörünü göstermektedir.

Şekil 2.11'de karanlıkta ve ışınım altındaki güneş hücresinin akım-gerilim eğrisi görülmektedir. Bu eğrileri kullanarak güneş hücresinden alınabilecek gücü hesaplamak mümkündür. Güneş ışınımı altında güneş hücresinin güç çıkışı, şekilde gösterilen aşağıdaki değişkenlerle belirlenebilir:

Açık-Devre Gerilimi (open-circuit voltage; V_{oc}): Güneş hücresinin uçları arasındaki direncin, sonsuz büyüklükteki bir değerde olması durumunda (açık devre) ölçülen gerilimdir. Buna göre açık-devre gerilimi;

$$V_{OC} = \left(\frac{nkT}{q}\right) \ln\left[\left(I_L - I_0\right) + 1\right]$$
(2.5)

şeklinde ifade edilir. Açık-devre gerilimi görüldüğü gibi diyot idealite faktörüne ve doyum akımına bağlıdır.

Kısa-Devre Akımı (short-circuit current; I_{sc}): Güneş hücresinin iki ucu arasındaki direnç sıfır iken (kısa devre) ölçülen akımdır. İdeal koşullarda bu değer, ışınımla yaratılan akıma eşittir (I_{sc} =- I_L).



Şekil 2.11 İdeal bir güneş hücresinin aydınlık ve karanlık altındaki akım-gerilim karakteristiği.

Dolum Faktörü (fill factor; FF): Işınım altındaki akım-gerilim eğrisinde, akımların eksi, gerilimlerin pozitif olduğu bölgede hesaplanan en büyük $V_{mp} \times I_{mp}$ değerinin $V_{OC} \times I_{sc}$ oranı olarak tanımlanır. Buna göre dolum faktörü;

$$FF = \frac{V_{mp} \times I_{mp}}{V_{oc} \times I_{sc}}$$
(2.6)

şeklinde ifade edilir. Güneş hücresinin çıkış gücü ise;

$$P_m = V_{mp} \times I_{mp} = V_{oc} \times I_{sc} \times FF \tag{2.7}$$

şeklinde verilebilir. Bir güneş hücresinin verimliliği ise, güneş hücresi üzerine düşen güneş ışınım gücünün, güneş hücresinden alınabilecek güce oranı olarak tanımlanır.

$$\eta = \frac{P_m}{P_{rad}} = \frac{V_{mp} \times I_{mp}}{P_{rad}} = \frac{V_{oc} \times I_{sc} \times FF}{P_{rad}}$$
(2.8)

Farklı güneş hücrelerinin birbirleriyle karşılaştırılabilmesi için standart test koşulları (STC- standart test condition) edilmiştir. Bu koşullar TS EN 60904 veya IEC 60904 standartlarına göre şunlardan ibarettir:

- 1- Hücre yüzeyine dik düşen ışınım miktarı 1000 W/m^2 olmalıdır.
- 2- Hücre sıcaklığı 25 ℃±2 ℃ olmalıdır.
- 3- Hücre üzerine düşen ışınımın AM1.5 (TS EN 60904-3/IEC 60904-3) güneş spektrumuna sahip olmalıdır.

Yukarıda yazmış olduğumuz denklemlerden de görüleceği üzere; güneş hücresinin verimliliğini arttırmanın yolu, açık-devre gerilimi, kısa-devre akımı ve dolum faktörü ile belirleneceği açıktır. Bu değişkenlerin üçünün eş zamanlı olarak optimum değerlerine ulaştırmak, güneş hücresi üretimi için seçilen malzeme ve üretim teknolojilerinin doğru olması ile olanaklıdır. Ancak, burada dikkat edilmesi gereken diğer önemli nokta maliyet hesaplarının da dikkate alınmasıdır.

2.4. ZnO/CdS/Cu(In,Ga)(S,Se)₂ Heteroeklem Güneş Hücreleri

2.4.1. Güneş Hücresi Katmanları

Bu çalışmada incelenen güneş hücresinin yapısı Şekil 2.12'de görüldüğü gibi pencere, ara tampon, soğurucu, arka kontak ve koruyucu katman olmak üzere beş tabakadan meydana gelmektedir.

<u>Pencere (ZnO) Tabakası</u>: ZnO hücrenin pencere tabakası olarak görev yapmaktadır. ZnO'in yasak enerji aralığı 3,2 eV mertebesinde olup, optiksel geçirgenliği yüksek ve elektriksel direnci düşüktür. Genelde kullanılan pencere katmanı ZnO n-tipi olarak seçilir.



Şekil 2.12. ZnO/CdS/Cu(In,Ga)(S,Se)₂ güneş hücresini meydana getiren katmanlar.

<u>Ara Tampon (CdS) Tabakası</u>: Pencere tabakası ile soğurucu tabakası arasında örgü sabiti değerlerinin ve elektron düşkünlüğü (affinity) değerlerinin uyumunun sağlanması çok önemlidir. ZnO'in pencere tabakası olarak kullanılmasından sonra CdS'den tamamen vazgeçilmemiştir. ZnO ile CIS arasındaki örgü uyuşmalığından dolayı CdS ara tabaka görevini görmüştür. CdS'in ZnO'den sonra kullanılmasının diğer bir nedeni de soğurma katsayısının daha büyük olmasıdır. CdS ara tabakasının yasak enerji aralığı 2.4eV ve özdirenci de 1-10³ Ω .cm civarındadır.

<u>Soğurucu Tabaka</u>: Güneş hücresinin elektron-boşluk çiftlerinin yaratılmasına neden olan tabakadır. CIS tabanlı güneş hücrelerinde CuInS₂, CuInSe₂, CuIn(S,Se)₂, CuGaSe₂, CuGaS₂ Cu(In,Ga)Se₂, Cu(In,Ga)S₂ Cu(In,Ga)(S,Se)₂ gibi değişik soğurucu tabakalar üretmek mümkündür. Bu çalışmada kullanılan soğurucu tabaka Cu(In,Ga)(S,Se)₂ yapısıdır.

2.4.2. Güneş Hücresinin Yapımı

Şekil 2.12'de görüldüğü gibi ZnO/CdS/Cu(In,Ga)(S,Se)₂ heteroeklem güneş hücresinin sıralı tabakaları alttan yukarı doğru gidilerek hazırlanır. Tipik olarak 1 µm kalınlığındaki aygıtın geri kontağı, soda-lime cam tutucu tabaka üzerine molibdenin elektron demeti yardımı ile buharlaştırılmasıyla ilk tabaka oluşturulur. Bu tabakanın tipik özdirenç değeri $0.15 - 0.25 \ \Omega$.µm arasında değişmektedir. Daha sonra molibden üzerine p-tipi soğurucu Cu(In,Ga)(S,Se)₂ tabakası, 550-600 °C sıcaklıkları arasında yüksek vakum altında toplubuharlaştırma (co-evaporation) tekniği kullanılarak büyütülür. Bu tabaka da yaklaşık olarak 1-2 µm kalınlığındadır. Bu işlemden sonra da 50 nm kalınlığındaki n-tipi ara tabaka CdS kimyasal banyo depolama tekniği kullanılarak büyütülür. Daha sonra ZnO,

radyo frekansında salınım yapan magnetik alan içerisinde püskürtme tekniği ile oluşturulur ve en son olarak da Ni/Al/Ni kullanılarak güneş hücresinin üst kontakları oluşturulur (Rau and Schock 1999).

2.4.3. Enerji-Bant Yapısı

ZnO/CdS/Cu(In,Ga)(S,Se)₂ yapılı güneş hücresi anizotip heteroeklem yapıda olup, dar yasak enerji aralığına sahip p-tipi Cu(In,Ga)(S,Se)₂ yarı-iletkeni ile geniş yasak enerji aralığına sahip n-tipi CdS yarı-iletkeni kullanılarak üretilirler. Dar yasak enerji aralığına sahip Cu(In,Ga)(S,Se)₂ ve geniş yasak enerji aralığına sahip CdS'ten meydana gelen CdS/CuIn(S,Se)₂ heteroeklem güneş hücresinin Anderson modeline göre dengedeki bant diyagramı Şekil 2.13'te görülmektedir (Sharma and Purohit 1974).



Şekil 2.13. ZnO/CdS/ Cu(In,Ga)(S,Se)₂ heteroeklem güneş hücresinin enerji bant diyagramı.

İletim ve değerlik bandı enerjileri $E_{C,V}$ ile belirtilmiştir. E_F ise Fermi enerji seviyesini belirtmektedir. CdS ara tabakanın kalınlığı ϕ_b , soğurucu tabakanın yasak enerji aralığı E_g ile gösterilmiştir. Soğurucu tabakanın boşaltılmış bölgesinin genişliği ise w_a ile belirtilmiş olup ΔE_{Fn} soğurucu tabakadaki iletim bandından Fermi seviyesine olan uzaklığı, ϕ_n ara yüzeydeki değerlik bandından Fermi seviyesine olan uzaklığı vermektedir.

2.5. ZnO/CdS/Cu(In,Ga)(S,Se)₂ Heteroeklem Güneş Hücrelerinde Akım-İletim Mekanizmaları

ZnO/CdS/Cu(In,Ga)(S,Se)₂ heteroeklem güneş hücre yapısında Şekil 2.14'de görüldüğü gibi dört farklı akım-iletim mekanizması ileri sürülmüştür (Nadenau et. al. 2000). Bunlar;

- a) Ara yüzeyde yeniden birleşme mekanizması (A)
- b) Ara yüzeyde tünellemenin arttırdığı yeniden birleşme mekanizması (B)
- c) Boşaltılmış bölgede yeniden birleşme mekanizması (C)
- d) Boşaltılmış bölgede tünellemenin arttırdığı yeniden birleşme mekanizması(D)



Şekil 2.14. ZnO/CdS/Cu(In,Ga)(S,Se)2 heteroeklem yapılarda akım-iletim mekanizmaları.

Hurkx ve grubu tarafından geliştirilmiş olan tünellemenin arttırdığı akım iletim mekanizmasına göre yeniden birleşme oranı (Hurkx et al. 1992);

$$R = \frac{np - n_i^2}{\gamma_p (n + n^*) + \gamma_n (p + p^*)}$$
(2.9)

şeklinde olup, burada

$$n^* = N_C \exp\left[\frac{\left(E_T - E_C\right)}{kT}\right] \quad , \quad p^* = N_V \exp\left[\frac{\left(E_V - E_T\right)}{kT}\right] \tag{2.10}$$

olarak tanımlanır. N_C,N_v iletim ve değerlik bandındaki etkin durum yoğunluklarını; E_C,E_V ve kT ise sırasıyla iletim, değerlik bant enerjilerini ve ısısal enerjiyi ifade etmektedir. n ve p serbest elektron ve boşluk yoğunluklarını, n_i ise saf yük yoğunluğunu belirtmektedir. $\gamma_{n,p}$ ifadesi elektron veya boşlukların yakalanma süresini belirtmekte olup ara yüzeyde yeniden birleşme mekanizması etkin ise denklem (2.9)'daki R oranı cm⁻²s⁻¹ biriminde olup,

$$\gamma_{n,p} = \left[S_{n,p} \left(1 + \Gamma \right) \right]^{-1}$$
(2.11)

şeklinde yazılabilir. Buradaki $S_{n,p}$ ara yüzeydeki elektron veya boşlukların yeniden birleşme hızını ve Γ terimi de düzeltme faktörünü ifade etmektedir. Eğer boşaltılmış bölge içerisinde yeniden birleşme mekanizması etkin ise R oranı cm⁻³s⁻¹ biriminde olup,

$$\gamma_{n,p} = \tau_{n,p} (1+\Gamma)^{-1}$$
(2.12)

şeklinde yazılabilir. Buradaki $\tau_{n,p}$ ifadesi ise elektron veya boşlukların yaşam sürelerini vermektedir. Isısal uyarımlı tünelleme ile arttırılan yeniden birleşme mekanizması için düzeltme faktörü;

$$\Gamma = 2\sqrt{3\pi} \frac{|F|}{F_{\Gamma}} \exp\left(\frac{|F|^2}{F_{\Gamma}^2}\right)$$
(2.13)

ile ifade edilir (Padovani and Stratton 1966). Bağıntıda;

$$F_{\Gamma} = \left[24m^*(kT)^3\right]^{1/2} (q\hbar)^{-1}$$
(2.14)

olup, |F| tuzak çevresindeki elektrik alan şiddetini, m^{*} niceliği etkin tünelleme kütlesini ve q ise elementer yükü belirtmektedir. Elektrik alan şiddeti;

$$\left|F\right| = \sqrt{\left(2qN_{A}V_{b}\left(x\right)\varepsilon_{s}\right)} \tag{2.15}$$

olup,

$$\Gamma_{n,p} = 2\sqrt{3\pi} \, \frac{|F|}{F_{\Gamma}} \exp\!\left(\frac{qV_b(x)}{kT} \frac{E_{00}^2}{3(kT)^2}\right)$$
(2.16)

şeklinde gösterilir. Buradaki E₀₀ karakteristik tünelleme enerjisi olup,

$$E_{00} = \frac{q\hbar}{2(N_A / m^* \varepsilon_s)^{1/2}}$$
(2.17)

şeklinde verilir (Walter et al. 1994).

2.5.1. Ara Yüzeyde Tünellemenin Arttırdığı Yeniden Birleşme

Yeniden birleşme seviyelerinin iletim ya da değerlik bandına yakın olmadıkları $\left(p^* = \frac{\gamma_n}{\gamma_n}; n^* << n \text{ koşulunda}\right)$ durumlarda denklem(2.9) sadeleşerek; $R = \frac{p}{\gamma_n}$ şeklini alır. İleri besleme durumunda ara yüzeydeki yeniden birlesme akımı;

$$J_{if} = qS_{p}(1+\Gamma)p$$

$$J_{if} = qS_{p}(1+\Gamma)N_{V}\left[\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1\right]\exp\left(\frac{-\phi_{b}^{p}}{kT}\right)$$
(2.18)

olarak verilir. Burada V uygulanan potansiyeli, Φ_b^p potansiyel engelini ve S_p'de ara yüzeydeki boşlukların yeniden birleşme hızını ifade etmektedir. Denklem (2.18) ayrıca boşaltılmış bölge boyunca Fermi enerji düzeyinin sabit olduğu varsayılmaktadır.

Maksimum yeniden birleşme hızının ısısal hıza eşit olduğu $(s_p = v_{th})$ ve tünellemenin önemsiz olduğu $(\Gamma <<1)$ durumlarda ise yeniden birleşme akımı Schottky kontakları için geliştirilmiş olan termo-iyonik emisyon akım ifadesi ile aynı olmaktadır (Rau et al. 2000). Dolayısıyla;

$$J_{if} = qS_p (1+\Gamma)N_V \left[\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) \right] \exp\left(\frac{-\phi_b^p}{kT}\right)$$
(2.19)

şeklinde verilmektedir. Tünellemenin önemli olduğu durumlarda ise $(\Gamma >> 1)$ akım ifadesi;

$$J_{r} = qS_{p}N_{V}2\sqrt{3\pi}\sqrt{\frac{\Phi_{b}^{p} - V - \zeta}{3kT}\frac{E_{00}}{(kT)^{2}}} \times \left[\exp\left(\frac{-\Phi_{b}^{p}}{kT}\right)\right]\exp\left(\frac{qV}{kT}\right)\exp\left[\frac{\zeta}{kT}\left(\frac{1}{A_{ps}} - 1\right)\right]$$
(2.20)

şeklindedir. Burada $V_b = \Phi_b^p - V - \zeta$ olup soğurucu tabaka içindeki bant eğilme miktarını ve ζ 'de nötral bölge içerisinde Fermi düzeyi ile değerlik bandı arasındaki enerji farkını vermektedir.. Tünelleme için diyot idealite faktörü A;

$$\frac{1}{A} = 1 - \frac{E_{00}^2}{3(kT)^2}$$
(2.21)

olarak verilir. Eklem ara yüzeyinde bantlardaki değişimin parabolik olduğu durumlarda ise akım;

$$J_{r} = J_{00} \left[\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) \right] \exp\left(\frac{-\Phi_{b}^{p}}{kT}\right)$$
(2.22)

şeklinde ifade edilir. Burada;

$$J_{oo} = qS_p N_V \sqrt{\frac{\pi q V_b E_{00}}{kT \cosh(E_{00}/kT)}} \exp\left[\frac{-\zeta}{kT} \left(\frac{1}{A} - 1\right)\right]$$
(2.23)

ile verilir. Bu durumda diyot idealite faktörü;

$$A = \frac{E_{00}}{kT} \operatorname{coth}\left(\frac{E_{00}}{kT}\right)$$
(2.24)

olarak ifade edilir.

2.5.2. Boşaltılmış Bölge İçerisinde Tünellemenin Arttırdığı Yeniden Birleşme

Boşaltılmış bölge içerisinde tünellemenin arttırdığı yeniden birleşme mekanizmasını ele alacak olursak düzeltme faktörü (Rau et al. 2000);

$$\Gamma = 2\sqrt{3\pi} \sqrt{\frac{qV_b(x)}{3kT} \frac{E_{00}^2}{(kT)^2}} \exp\left(\frac{qV_b(x)}{3kT} \frac{E_{00}^2}{(kT)^2}\right)$$
(2.25)

şeklindedir. Burada yine bantlardaki eğilme parabolik olup; elektrik potansiyelin konum ile olan değişimi;

$$V_b(x) = \frac{qN_A}{2\varepsilon_s} (\omega - x)^2 = \frac{\varepsilon_s}{2qN_A} |F(x)|^2$$
(2.26)

şeklinde verilir. Walter ve grubu, yeniden birleşme seviyelerinin dağılımlarının üstel olarak değiştiğini varsaymaktadır (Walter et al. 1994). Buna göre;

$$dN_T(\eta) = (kT^*)^{-1} \exp\left(-\frac{\eta}{kT^*}\right) d\eta$$
(2.27)

şeklinde verilmekte olup burada kT^* dağılımdaki karakteristik enerjiyi, $\eta = E_T - E_V, \eta = E_T - E_C$ dağılımdaki değerlik,iletim bandı kıyısındaki maksimum olduğu durumları göstermektedir. Bant aralığına bağlı net yeniden birleşme oranı;

$$R_{T^{*}} = np \int_{0}^{E_{s}} \frac{\exp(-\eta/kT^{*})}{\gamma_{p}n + \gamma_{n}p + \gamma_{n}N_{v}\exp(-\eta/kT)} \frac{d\eta}{kT^{*}}$$
(2.28)

olarak yazılabilir. Eğer $E_g > kT^* > kT$ ve integrasyon sınırları da $\pm \infty$ olarak tanımlanır ve $v = \gamma_n N_V \exp(-\eta/kT)/(\gamma_p n + \gamma_n p)$ değişimi kullanılırsa,

$$R_{T^{*}} \approx np \frac{T}{T^{*}} \frac{(\gamma_{p}n + \gamma_{n}p)^{T/T^{*}-1}}{(\gamma_{n}N_{V})^{T/T^{*}}} \int_{0}^{\infty} \frac{v^{T/T^{*}-1}}{1+v} dv = np \frac{(\gamma_{p}n + \gamma_{n}p)^{T/T^{*}-1}}{(\gamma_{n}N_{V})^{T/T^{*}}} \frac{\pi T/T^{*}}{\sin(\pi T/T^{*})}$$
(2.29)

olarak bulunur. Bu ifadeyi daha da genelleştirecek olursak, n_m,p_m ve F_m ifadelerine maksimum yeniden birleşme noktasındaki serbest elektron ve boşluk yoğunlukları ve elektrik alanı dersek, maksimum yeniden birleşme oranını;

$$R_{T^*}(\delta x) = np \left[\tau_p n_m \exp\left(\frac{-qF_m \delta x}{kT}\right) + \tau_n p_m \exp\left(\frac{qF_m \delta x}{kT}\right) \right]^{T/T^*-1} \times \frac{1+\Gamma}{(\tau_n N_V)^{T/T^*}} \frac{\pi T/T^*}{\sin(\pi T/T^*)}$$
(2.30)

olarak bulunur. Yeniden birleşme oranı standart SRH (Schockley-Read-Hall) yeniden birleşme oranı ile tünellemenin arttırdığı yeniden birleşme oranının toplamıdır (Rhoderick and Williams 1988). Toplam yeniden birleşme akımı $u = (\tau_p p_m / n_m \tau_n)^{1/2} \exp(q F_m \delta x / kT)$ ifadesi kullanılarak

$$J = q \int_{-x_m}^{w-x_m} R_{T^*}(\delta x) d\delta x \approx q \int_{-\infty}^{\infty} R_{T^*}(\delta x) d\delta x = q \int_{0}^{\infty} R_{T^*}(u) \frac{kT}{F_m} \frac{du}{u}$$
(2.31)

bulunabilir. Aynı zamanda;

$$R_{T^*}(u) = np(\tau_p n_m \tau_n p_m)^{(T/T^* - 1)/2} (u^{-1} + u)^{(T/T^* - 1)} \times \frac{1 + \Gamma}{(\tau_n N_V)^{T/T^*}} \frac{\pi T/T^*}{\sin(\pi T/T^*)}$$
(2.32)

şeklinde yazılabileceğinden akım,

$$J = (np)^{(T/T^*+1)/2} \frac{(\tau_p \tau_n)^{(T/T^*+1)/2}}{(\tau_n N_V)^{T/T^*}} \frac{kT}{F_m} \frac{\pi T/T^*}{\sin(\pi T/T^*)} \times \int_0^\infty \frac{(u^{-1} + u)^{(T/T^*-1)}}{u} du$$
(2.33)

olarak ifade edilebilir. Bu denklem çözümünden,

$$J = \frac{kT}{F_m} \left(\frac{N_C N_V}{\tau_n \tau_p} \right)^{1/2} \left(\frac{\tau_p N_C}{\tau_n N_V} \right)^{T/2T^*} \Lambda(T/T^*, 1) \left[\exp\left(\frac{qV - E_g}{kT}\right) \right]^{(T/T^*+1)/2}$$

$$J = J_{00} \exp\left(\frac{qV}{AkT}\right) \exp\left(\frac{-E_g}{AkT}\right)$$
(2.34)

elde edilir. Burada J_{00} sıcaklıkla çok zayıfça değişmekte olup, idealite sabiti A,

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{T}{T^*} - \frac{E_{00}^2}{3k^2 T^2} \right)$$
(2.35)

şeklinde ifade edilir. Eğer yasak enerji aralığının ortalarında yer alan tuzak seviyeleri daha etkin iseler bu durumda $E_{00} \rightarrow 0$ olacağından, idealite faktörü;

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{T}{T^*} \right)$$
(2.36)

şeklini alır.

3. DENEYSEL ÖLÇÜM ARAÇLARI

Bu çalışmada ZnO/CdS/Cu(In,Ga)(S,Se)₂ heteroeklem güneş hücrelerinin ölçümler; kuantum verimliliği ile bant aralığı tayini, oda sıcaklığında akım-gerilim ölçümleri ile hücrenin elektriksel parametreleri tayini ve sıcaklığa bağımlı akım-gerilim ölçümleriyle de yapıdaki baskın akım-iletim mekanizmasının tayini yapılmıştır.

3.1. Akım-Gerilim Ölçümü



Şekil 3.1. Güneş hücresi ölçüm kontak sistemi.

Güneş hücrelerinin oda sıcaklığında aydınlık akım-gerilim karakterizasyonları 100 mW/cm²'lik ışınım altında solar simülatör kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Akım-gerilim ölçümleri Keithley-4200 kaynakmetre yardımıyla alınmıştır.



Şekil 3.2. Ayarlı solar simülatör seti.

Keithley 4200 Akım Kaynakmetre: Şekil 3.3.'te görülen Keithley 4200 akım-gerilim ölçüm cihazı, hem akım kaynaklı gerilim ölçümü, hem de gerilim kaynaklı akım ölçebilme özelliğine sahiptir. Maksimum voltaj çıkışı ± 200 volt, maksimum akım çıkışı da ± 100 mA'dir. $\pm \%0,03$ hassasiyetle ölçüm yapabilmektedir.



Şekil 3.3. Keithley 4200 yarıiletken karakterizasyon ölçüm sistemi.

3.2. Kuantum Verimliliği Ölçüm Sistemi

Şekil 3.4'deki spektral tepki ölçüm sistemi (spectral response) kullanılarak güneş hücrelerinin kuantum verimlilikleri belirlenmiştir. Sistemde iki adet monokromatör ve bir adet de dönen dişli sistem (chopper) bulunmaktadır. 150W'lık halojen lambanın yayımladığı ışık demetleri ve monokromatörler yardımıyla belirli dalga boyları güneş hücresi üzerine gönderilir. Labview yazılımı yardımıyla bilgisayara dalga boyuna karşın kısa-devre akım verileri aktarılır.



Şekil 3.4. Spektral Tepki ölçüm sistemi.

Ölçüm referans bir güneş hücresi (silisyum güneş hücresi) ile kalibre edilmiştir. Ölçümlerde tipik olarak 330-1300nm dalga boyu aralığı kullanılmıştır.

3.3. Düşük Sıcaklık Sistemi

10 K-360 K (kapalı helyum sistemi) arasındaki sıcaklıklarda ölçüm alınması izin veren düşük sıcaklık sistemi şu cihazlardan meydana gelmektedir,

- Turbomoleküler+vakum pompası
- Lakeshore sıcaklık kontrol ünitesi
- ARC kreyostat



Şekil 3.5. Düşük sıcaklık sistemi.

4. BULGULAR VE HESAPLAMALAR

4.1. ZnO/CdS/Cu(In_{1-x}Ga_x)(S_{1-y}Se_y) Heteroeklem Güneş Hücreleri Materyal Oranları

Bu tez çalışmasında kullanılan güneş hücrelerinin soğurucu katman oranları X-ışını spektroskopisi yöntemi (EDX-Energy Dispersive Analyis by X-rays) ile belirlenmiştir. Ölçümlerde kullanılan güneş hücrelerinin soğurucu tabakasındaki materyal oranları Tablo 4.1'de görülmektedir. Tablo 4.1'den de görüldüğü gibi hücre örnekleri S/(S+Se), Ga/(Ga+In) ve Cu/(Ga+In) oranlarına bağlı olarak değişmektedir.

Hücre No	S/(S+Se)	Ga/(Ga+In)	Cu/(Ga+In)
FE-01	0,434	0,287	0,948
FE-02	0,264	0,190	0,813
FE-03	0,250	0,220	0,685

Tablo 4.1. Çalışmada kullanılan güneş hücresi örneklerinin materyal oranları.

4.2. Oda Sıcaklığında Akım-Gerilim Karakteristikleri

Çalışmada kullanılan güneş hücrelerinin oda sıcaklığında hem karanlık altındaki hem de ışınım altındaki akım-gerilim ölçümleri gerçekleştirilmiştir. 0,5 cm² alanlı hücrelerin oda sıcaklığında 100 mW/cm²'lik solar simülatör yardımıyla ışınım uygulanarak akım-gerilim ölçümlerinden tüm hücrelerin açık-devre gerilimleri, kısa-devre akımları, doluluk

faktörleri ve verimlilikler tayin edilmiştir. Oda sıcaklığındaki karanlık ve ışınım altındaki hücrelerin akım gerilimleri Şekil 4.1'de ve analiz verileri Tablo 4.2'de görülmektedir.



Şekil 4.1. Oda sıcaklığında ve 100 mW/cm²'lik ışınım altında ZnO/CdS/Cu(In.Ga)(S.Se)₂ güneş hücrelerinin akım-gerilim karakteristikleri.

Tablo 4.2.	Oda sıcaklığı ve 1	00 mW/cm ²	'lik ışınım	altında	akım-gerilim	karakteristiğinden	yararlanılarak
hesaplanan	fotovoltaik parame	tre değerleri	i.				

	FE-01	FE-02	FE-03
V _{oc} (mV)	647,49	607,27	660,62
I _{sc} (mA)	-12,34	-13,16	-13,88
MPP(mW)	5,2	5,3	6,48
FF(%)	65,05	69,22	70,18
Verim(%)	10,39	11,06	12,87

Tablo 4.2'de görüldüğü gibi bakır ve sülfür oranı azaldıkça hücrelerin doluluk oranları ve verimliliklerinin arttığı görülmektedir. Galyum oranı azalırken açık-devre gerilimi azalmakta ve arttığında ise sülfür ve bakır oranının azalmasıyla açık-devre geriliminin arttığı saptanmıştır. Tablo 4.2'den de görüldüğü gibi bakır. sülfür ve galyum oran değişimlerinin hücrenin elektriksel parametrelerini önemli ölçüde değiştirdiği söylenebilir.

4.3. Yasak Enerji Aralığının Saptanması

Çalışmada kullanılan güneş hücrelerinin soğurucu katmanlarının yasak enerji aralığı değerleri kuantum verimlilikleri ölçülerek tayin edilmiştir. AM 1,5 ışıma altında 300-1300 nm değerleri arasındaki dalga boyuna bağlı olarak kuantum verimlilikleri ölçülmüş ve bu veriler yardımıyla hücrelerin soğurucu tabakasının yasak enerji aralığı değerleri $(Qhv)^2 - hv$ grafikleri yardımıyla saptanmıştır. Kuantum verimliliği ölçümlerinde 900-1300 nm arasındaki bölgede kalan alan soğurucu tabakasına karşılık gelmektedir. Diğer taraftan 320-400nm arasındaki keskin artış ZnO'in yasak bant enerji aralığına. 450-550nm arasındaki artma CdS tabakasının yasak bant enerji aralığına karşılık gelmektedir. Şekil 4.2 de incelenen hücrelerin kuantum verimliliği grafikleri görülmektedir. Tablo 4.3'de ise incelenen güneş hücrelerin hesaplanan yasak enerji aralığı değerleri verilmektedir.



Şekil 4.2. ZnO/CdS/Cu(In.Ga)(S.Se)₂ heteroeklem güneş hücrelerinin farklı dalga boylu ışınımlar altındaki kuantum verimlilikleri.

	E _g (eV)
FE-01	1,35
FE-02	1,28
FE-03	1,29

Tablo 4.3. Ölçümlerde kullanılan güneş hücrelerinin soğurucu tabakasının yasak enerji aralığı değerleri.

Tablo 4.3.'de görüldüğü gibi ZnO/CdS/Cu(In.Ga)(S.Se)₂ güneş hücrelerinin soğurucu tabakasının yasak enerji aralığı değerleri 1,28 eV ile 1,35 eV arasında değişmektedir. Görüldüğü gibi bakır ve sülfür oranı azaldıkça hücrelerin yasak enerji aralığı değeri azalmaktadır. Yine galyum oranı azalırken yasak enerji aralığı değeri azalmakta ve arttığında ise sülfür ve bakır oranının azalmasıyla artmaktadır.

4.4. Sıcaklığa Bağımlı Akım-Gerilim Ölçümleri

Genel olarak. ısısal uyarılma sonucu oluşan akım-iletim mekanizmalarının baskın olduğu durumlarda (Hall 1981; Scheer 2011; Wilhelm et al. 2011);

* $\log J\alpha \frac{qV}{AkT}$ şeklinde değişmekte ve A idealite değerleri baskın olan akım-iletim mekanizması ve eklemi oluşturan katkı yoğunluklarına göre 1 ile 2 değerleri arasında değişmektedir.

* log $j_0 - 1/T$ değişimi doğrusal olarak değişmektedir.

Eğer tünelleme mekanizması etkin rol oynuyor ise (Hwang et al. 1980);

* $\log J - V$ değişimlerinin eğimleri sıcaklıktan bağımsız olup, idealite sabiti neredeyse sabittir.

* log $j_0 - T$ değişimi doğrusal olarak değişmektedir.

Karanlık altında 200-360 K arasında elde edilen ölçümler neticesinde $\log j_0 - 1/T$ grafikleri Şekil 4.3'te görüldüğü gibidir. Şekil 4.3'te görüldüğü gibi düşük sıcaklıklarda doyum akım yoğunluğu sıcaklık ile doğrusal olarak değişirken yüksek sıcaklıklarda bu doğrusallık kaybolmaktadır. Burada akım-iletim mekanizmasının düşük sıcaklıklarda ısısal uyarılmanın baskın ve yüksek sıcaklıklarda da tünellemenin etkin olduğunu söyleyebiliriz.



Şekil 4.3. Sıcaklığa bağımlı karanlık altında doyum akım yoğunluğunun değişimi.

Ara yüzeyde tünellemenin yükselttiği yeniden birleşme mekanizması baskın ise diyot idealite faktörü;

$$\frac{1}{A} = 1 - \frac{E_{00}^2}{3(kT)^2} \tag{4.1}$$

şeklinde değişir. Boşaltılmış bölge içerisinde tünellemenin yükselttiği yeniden birleşme mekanizması baskın ise diyot idealite faktörü de

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{T}{T^*} - \frac{E_{00}^2}{3k^2 T^2} \right)$$
(4.2)

şeklinde değişmekte olup soğurucu tabakadaki tuzak seviyeleri etkin rol oynarlar ise

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{T}{T^*} \right) \tag{4.3}$$

şekline dönüşür.

Şekil 4.4'de ters idealite faktörünün sıcaklıkla değişimi görülmektedir. Literatürde diyot idealite sabitinin sıcaklığın fonksiyonu olarak değişmesi ve ayrıca 1'den büyük değerler almasının boşaltılmış bölgede ya da ara yüzeyde tünellemenin yükselttiği yeniden birleşme mekanizmasının etkin rol olduğu söylenmektedir (Nadenau et al. 2000). Yani akım-iletim mekanizması ısısal uyarılma ile gerçekleşmektedir.



Şekil 4.4. Sıcaklığa bağımlı ZnO/CdS/Cu(In.Ga)(S.Se)₂ heteroeklem güneş hücrelerinin ters idealite faktörünün değişimi.

Karanlık altındaki akım-iletim mekanizmalarını daha doğru tespit edebilmemiz için aktivasyon enerji değerleri bulunabilir. Doyum akım yoğunluğu,

$$j_0 = j_{00} \exp\left(-\frac{E_a}{AkT}\right) \tag{4.4}$$

denkleminden yola çıkarak.

$$A\ln j_0 = -\frac{E_a}{kT} + \ln j_{00}$$
(4.5)

denklemi yardımıyla $Alnj_0-1/kT$ grafiğindeki eğimi hesaplayarak aktivasyon enerji değerlerini bulabiliriz. Şekil 4.5'de güneş hücrelerinin $Alnj_0-1/kT$ grafiklerinin değişimleri görülmektedir.



Şekil 4.5. ZnO/CdS/Cu(In.Ga)(S.Se)₂ heteroeklem güneş hücrelerinin Alnj₀-1/kT değişimleri.

Aktivasyon enerjisi. soğurucu tabakanın yasak enerji aralığı değerine eşit ise $(E_a=E_g)$. boşaltılmış bölge içerisinde tünellemenin yükselttiği yeniden birleşme mekanizması daha etkintir. Şayet aktivasyon enerjisi soğurucunu tabakanın yasak enerji aralığı değerinden küçük ($E_a < E_g$) ya da ϕ_b^p değerine eşit ise ara yüzeyde tünellemenin yükselttiği yeniden birleşme mekanizması etkin olur (Pakma 2002; Turcu et al. 2002). Karanlık altında sıcaklığa bağımlı ölçümlerden hesaplanan aktivasyon enerji değerleri ile soğurucu tabakanın yasak enerji aralığı değerlerinin karşılaştırması Tablo 4.4'de verilmiştir. Bu durumda ölçümler sonucunda elde ettiğimiz aktivasyon enerji değerlerini yasak enerji aralığı değerleri ile karşılaştıracak olursak yüksek bakır ve sülfür oranına sahip hücrelerin aktivasyon enerji değeri yasak enerji aralığından küçük çıkmıştır. Buna göre karanlık altında. yüksek sülfür ve bakır oranına sahip ZnO/CdS/Cu(In.Ga)(S.Se)₂ güneş hücresinin akım-iletim mekanizmasının; CdS/Cu(In.Ga)(S.Se)₂ ara yüzeyinde tünellemenin yükselttiği yeniden birleşme mekanizmasının daha etkin olduğu söylenebilir. Ayrıca sülfür ve bakır oranı azaldıkça aktivasyon enerji değerlerinin soğurucu tabakanın yasak enerji aralığı değerlerine yaklaştığı görülmekte olup akım-iletim mekanizması soğurucu tabakanın boşaltılmış bölgede gerçekleşebileceğidir.

Tablo 4.4. ZnO/CdS/Cu(In.Ga)(S.Se)₂ heteroeklem güneş hücrelerinin soğurucu tabakasının yasak enerji aralığı değerleri ile karanlık altında hesaplanan aktivasyon enerji değerlerinin karşılaştırması.

Hücre No	S/(S+Se)	Ga/(Ga+In)	Cu/(Ga+In)	E _g (eV)	E _a (eV)
FE-01	0,434	0,287	0,948	1,35	1,324
FE-02	0,264	0,190	0,813	1,28	1,315
FE-03	0,250	0,220	0,685	1,29	1,312

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, günümüz fotovoltaik teknolojilerinden ince film güneş hücrelerinden olan ve kısaca CIS diye tabir edilen güneş hücrelerinin bir komposizyonu olan Cu(In,Ga)(S,Se)₂ hücreleri incelenmiştir. Çalışmada farklı oranlarda bakır, indiyum, galyum, sülfür ve selenyum oranlarına sahip 3 farklı hücrenin oda sıcaklığında ve 200-360 K sıcaklıkları arasındaki akım-gerilim analizleri yapılmıştır. Çalışma neticesinde oranların hücre verimliliğine etkisi ve akım-iletim mekanizmasındaki değişiklikler saptanmaya çalışılmıştır.

Oda sıcaklığında, 100 mW/cm²'lik ışıma altında yapılan akım-gerilim ölçümleri sonucunda; güneş hücrelerinin verimliliklerinin malzeme oranlarına bağlı olarak değiştiği gözlenmiştir. Düşük bakır ve sülfür oranına sahip güneş hücrelerinin doluluk faktörlerinin ve verimliliklerinin yüksek çıktığı gözlenmiştir.

Yapılan kuantum verimliliği ölçümlerinden güneş hücrelerinin soğurucu tabakalarının yasak bant aralıklarının 1,28-1,35 eV arasında değiştiği saptanmıştır. Buradan da düşük bakır ve sülfür oranına sahip hücrelerin yasak enerji aralıklarının düştüğünü görmekteyiz.

Karanlık altında sıcaklığa bağımlı akım-gerilim ölçümlerinden güneş hücrelerinin akımiletim mekanizmalarının belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu ölçümlerden doyum akım yoğunluğunun sıcaklık ile değişimi incelenip yeniden birleşme mekanizmalarının daha etkin rol oynadığı saptanmıştır. Ters idealite faktörünün sıcaklık ile değişimleri incelendiğinde; literatürdeki modeller ile uyum içerisinde olduğu gözlenmiş ve hesaplanan aktivasyon enerji değerlerinin aydınlık altında hesaplanmış olan değerler ile örtüştüğü saptanmıştır. Buna göre karanlık altında ZnO/CdS/Cu(In,Ga)(S,Se)₂ güneş hücrelerinin akım-iletim mekanizmalarının tünellemenin yükselttiği yeniden birleşme mekanizmasının daha etkin olduğu ve bakır, sülfür oranı azaldıkça mekanizmanın soğurucu tabakanın boşaltılmış bölgesindeki akım-iletim mekanzimasına doğru kayacağı söylenebilir.

Sonuç olarak: soğurucu katmandaki bakır ve sülfür oranı azaldıkça güneş hücrelerinin verimlilikleri artmaktadır. Bu tür güneş hücrelerinde baskın olan akım-iletim mekanizması tünellemenin yükselttiği yeniden birleşme mekanizması olduğu anlaşılmaktadır. Eğer CIS yapılı güneş hücreleri fotovoltaik alanında kullanılması istendiğinde verimi daha yüksek olan düşük bakır oranlı yapılar tercih edilmelidir. Ayrıca güneş hücrenin kısa-devre akımı değiştirilmesi gerekirse güneş hücrenin soğurucu tabakasını farklı oranlarda sülfür katkılanmalıdır.

KAYNAKLAR

Contreras, MA., Egaas, B., Ramanathan, K., Hiltner, J., Swartzlander, A., Hasoon, F., Noufi, R., "Progress toward 20% efficiency in Cu(In,Ga)Se₂ polycrystalline thin-film solar cells", Prog. Phovolt.: Res. Appl., 7: 311-316, 1999.

Cook, M., Bilmann, L., Adcock, R., "Photovoltaic Fundementals", Solar Technical Information Programme for Department of Energy USA, 1995.

Dimmler, B., Schock, HW., "Scability and pilot operation in solar cells of CuInSe₂ and their alloys", Prog. Photovolt.: Res. Appl., 6: 193-199, 1998.

Duda, A., "Properties of 19.2% efficiency ZnO/Cds/CuInGaSe₂ thin-film solar cells", Prog. Photovolt., Res. Appl. 11: 225-230, (2003).

German Solar Energy Society, Planning and installing photovoltaic systems: A guide for installer, architects and engineers, Abington: Roudletge, 2008.

Guillemoles, JF., "Stability of Cu(In,Ga)Se₂ solar cells: a thermodynamic approach", Thin Solid Films, 361-362: 338-345, 2000.

Herberholz, R., Nadenau, V., Rühle, U., Köble, C., Schock, HW., Dimller, B., "Prospects of wide-gap chalcopyrites fort hin film photovoltaic modules", Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 49: 227-237, 1997.

Hurkx, GAM., Klaasen, DBM., Gknovers, MP., "A new recombination model for device simulation including tunneling", IEEE Trans. Electron Devices, ED-39: 331, 1992. HWANG, H., YANG, ES., CARD, HC., WU, CM., Proc. 14th Photovoltaic SpecialistsConf., San Diego, CA, January 7-10, 1980, IEEE, New York, 404, 1980.

Jasenek, A., Rau, U., "Defect generation in Cu(In,Ga)Se₂ heterojunction solar cells by high-energy electron and proton irradiation", J. Appl. Phys., 90: 650-658, 2001.

Klenk, R., "Characterization and modelling of chalcopyrite solar cells", Thin Solid Films, 387: 135-140, 2001.

Markvart, T., "Solar Electricity", John Wiley&Sons Press, 1994.

Mitchell, KW., Liu, HI., "Device analysis of CuInSe₂ solar cells", 20th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, IEEE, New York, pp. 1461-1468, 1988.

Nadenau, V., Rau, U., Jasenek, A., Schock, HW., "Electronic properties of CuGaSe₂based heterojunction solar cells. Part I. Transport analysis", J. Appl. Phys., 87: 584, 2000.

Nishiwakİ, S., Kohara, N., Negami, T., Wada, T., "MoSe₂ layer formation at $Cu(In,Ga)Se_2/Mo$ interfaces in high efficiency $Cu(In_{1-x}Ga_x)Se_2$ solar cells", Jpn. J. Appl. Phys. (Part 2) 37: 71-73, (1998).

Özyurt Kuş, F., "Bakır Oksit/Çinko Oksit Heteroeklem Yapıların Elektriksel ve Optiksel Özelliklerinin İncelenmesi", Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara, 2010.

Padovani, FA., Stratton, R., "Field and thermionic-field emission in Schottky barriers", Solid State Electron., 9: 695, 1966.

Pakma, O., "ZnO/CdS/CuIn(S,Se)₂ Heteroeklem Güneş Pillerinde Admittans Spektroskopisi ve Akım-İletim Mekanizmaları", Yüksek Lisans Tezi, Muğla Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Muğla, 2002.

Phillips, JE., Birkmire, RW., McCandless, BE., Meyers, PV., Shafarman, WN., "Polycrystalline heterojunction solar cells: a device perspective", Phys. Stat. Sol. B., 194: 31-39, 1996.

Ramanathan, K., Contreras, MA., Perkins, CL., Asher, S., Hasoon, FS., Keane, J., Young, D., Romero, M., Metzger, W., Noufi, R., Ward, J., Hall, RN., "Silicon photovoltaic cells", Solid-State Electron, 24: 595, 1981.

Rau, U., "Tunneling-enhanced recombination in Cu(In,Ga)Se₂ heterojunction solar cells", Appl. Phys. Lett., 74: 111-113, 1999.

Rau, U., Schock, HW., "Electronic properties of Cu(In,Ga)Se₂ heterojunction solar cellsrecent achievements, current understanding, and future challenges" Appl. Phys. A, 69: 131-147, 1999.

Rau, U., Jasenek, A., Schock, HW., Engelhardt, F., Meyer, T., "Electronic loss mechanisms in chalcopyrite based heterojunction solar cells", Thin Solid Films, 361-362: 298, 2000.

Rau, U., Schock, HW., "Cu(In,Ga)Se₂ solar cells", Clean Electricity from Photovoltaics, pp. 277-292, Imperial College Press, London, 2001.

Rhoderick, ER., Williams, RH., Metal-Semiconductor Contacts, 2nd Edition, Clarendon Pres, Oxford, 96, 1988.

Roy, M., Damaskinos, S., Phillips, JE., "The diode current mechanism in CuInSe₂/(CdZn)S heterojunctions", 20th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, IEEE, New York, pp. 1618-1623, 1988.

Santamaria, J., Martil, I., Iborra, E., Diaz, GG., Quesada, FS., "Electrical characterization of all-sputtered CdS/CuInSe₂ solar cell heterojunctions", Solar Cells, 28: 31-39, 1990.

Shafarman, WN., Phillips, JE., "Diode analysis of CuInSe₂ solar cells", 22nd IEEE Photovoltaic Specialists Conference, IEEE, New York, pp. 934-939, 1991.

Sharma, BL., Purohit, RK., "Semiconductor Heterojunctions", Pergamon Pres Ltd., 1974.

Shayy, JL., Wernick, JH., "Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties and Application", Pergamon Press, Oxford (1975).

Scheer, R., "Towards an electronic model for $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$ solar cells", Thin Solid films, 519: 7472-7475, 2011.

Siebentritt, S., "Wide gap chalcopyrites: material properties and solar cells", Thin Solid Films, 403-404: 1-8, 2002.

Sites, JR., "Seperation of voltage loss mechanisms in polycrystalline solar cells", 20th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, IEEE, New York, pp. 1604-1607, 1988.

Turcu, M., Pakma, O., Rau, U., "Interdependence of absorber composition and recombination mechanism in $Cu(In,Ga)(Se,S)_2$ heterojunction solar cells", Applied Physics Letters, 80: 2598-2600, 2002.

Walter, T., Menner, R., Köble, CH., Schock, HW., in Proceedings of the 12th European Photovoltaic Energy Conference, edited by R.Hill, W.Palz, P.Helm (Stephens, Bedford, Uk, 1994), p.1755, 1994.

Walter, T., Herberholz, R., Schock, HW., "Distribution of defects in polycrystalline chalcopyrite thin films", Solid State Phenom., 51-52: 309-316, 1996.

Wilhelm, H., Schock, HW., Scheer, R., "Interface recombination in heterojunction solar cells: Influence of buffer layer thickness", J. Appl. Phys., 109: 084514, 2011.

Yoo, JB., Fahrenbruch, AL., Bube, RH., "Transport mechanism in ZnO/CdS/CuInSe₂ solar cells", J. Appl. Phys., 68: 4694-4699, 1990.

ÖZGEÇMİŞ

1981 yılında Siirt İli Kurtalan İlçesinde doğdu, Evli ve 3 çocuk sahibi, İlk orta ve lise öğrenimini Batman'da tamamladı, 2005 yılında Harran Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik bölümünden mezun olarak lisans eğitimini tamamlamıştır. 2011 yılında Batman Üniversitesi-Bingöl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans eğitimine başladı,