

**Yüksek Verimliliğe Sahip Çok İnce CdTe Güneş
Hücrelerinin Geliştirilmesi**

Program Kodu: 2551

Proje No: 114F518

Proje Yürütücüsü:
Y. Doç. Dr. Selçuk YERCI

Araştırmacı:

Doç. Dr. H. Emrah ÜNALAN

Danışman:

Prof. Dr. Raşit TURAN

ARALIK 2016

ANKARA

114F518 projesi Final raporu EK-1

Önsöz

Bir yıl süre ile TÜBİTAK 2551 - British Council ile İkili İşbirliği Programı çerçevesinde sadece seyahatler için desteklenen (projede araştırma bütçesi bulunmamaktadır) projenin final raporunun araştırma sonuçları aşağıda verilmektedir.

TÜBİTAK'a, projeyi yazma konusunda bize motivasyon sağladığı için şükranlarımı sunuyorum. İngiltere ekibi proje sayesinde kendi kurumlarından aldıkları destek ile projenin birçok önemli aşamasını tamamlamışlardır. Ayrıca Orta Doğu Teknik Üniversitesi'ne ve özellikle de GÜNAM'a bütçesi olmayan bir projeye altyapı kullanım desteği vermesi dolayı teşekkürlerimi sunarım. Projeye iki doktora ve üç yüksek lisans öğrencisi zaman zaman destek vermiştir. Bu öğrencilere de maddi beklenti içerisine girmeden yaptıkları özverili çalışmalar için teşekkürü borç bilirim. Sonuç olarak 2 tane konferans bildiri ve 1 uluslararası indeksli makale çıktısı emeklerinin karşılığı olacaktır.

Bu projenin amacı çok ince soğurucu CdTe kullanarak yüksek verimliliğe sahip güneş hücreleri üretmektir. Bu, CdS/CdTe ince yarıiletken p-n eklemleri ile kaplanmış şeffaf iletken oksit (transparent conductive oxide, TCO) nanoyapıları (Alüminyum-katkılı ZnO nanotel) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Nanoyapılı şeffaf iletken oksit üretimi ve bu ve CdS/CdTe kaplanmış nanoyapılardaki ışık etkileşimleri (soğurma ve saçılma) Orta Doğu Teknik Üniversitesi Güneş Enerjisi Araştırma ve Uygulama Merkezi (ODTÜ-GÜNAM) ekibi tarafından gerçekleştirilmiştir. Yarıiletken malzemelerin Alüminyum katkılı ZnO nanoyapıları üzerine metalorganik kimyasal buhar biriktirmesi (MOCVD) ile biriktirilmesi ve aygıt üretimi North Glyndwr Üniversitesi Güneş Enerjisi Araştırma Merkezi (Center for Solar Energy Research, CSER) ekibi tarafından yapılmıştır. MOCVD metodu ile üretilen yarıiletkenlerin nanotel gibi yoğun nanoyapıların yüzeyini çok iyi sarması açısından avantajlıdır. Bunun yanı sıra, MOCVD atmosfer basıncı altında katılama yapma ve alaşım oluşturma konularında da esneklik sağlar. Bu projede, MOCVD sayesinde nanotellerin üzerine yarıiletken malzemeleri üretirken katkılayarak ve alaşım oluşturarak daha önce başarıya ulaşamamış olan verimli, çok ince CdTe soğurucu tabakası olan güneş hücreleri üretmeyi planlanmıştır. İngiltere ve Türkiye'nin güneş enerjisi alanında çalışmalar yapan öncü iki araştırma merkezinin beraber gerçekleştirdiği bu proje (özellikle Horizon 2020 çağrılarında) yeni projelerde işbirliğine dönüşmesi açısından önemli olmuştur. Ekip ortak olarak bu yıl bir proje başvurusu yapmıştır.

Projede nanoteller üzerine yapılan CdS biriktirmesinin düz yüzeye göre çok hızlı gerçekleştiği gözlemlenmiştir. ZnO nanotellerin ışığı saçırma özelliği incelenmiş optik benzetimler ile oldukça uyumlu deneysel sonuçlar elde edilmiştir. Nanoteller ve düz yüzeyler üzerine üretilmiş olan güneş hücrelerinde benzer verimler elde edilmiştir. Nanoteller üzerine üretilmiş olan hücrelerde CdS kalınlığının daha fazla olmasından dolayı kısa devre akımını daha azdır. Işık kapanlama etkisine bağlı olarak kuantum verimliliğindeki artış benzer verim elde edilmesinin nedenidir. Bu kısa sürede gerçekleştirilen projede elde edilen olumlu sonuçlar bizi nanoteller kullanarak çok ince CdTe tabakasına sahip CdTe hücre üretimi konusunda heveslendirdi.

Projede hedeflenen tüm iş paketleri başarıyla tamamlanmış, bir konferans bildirisi yapılmış, bir bildiri yapılmak üzereyiz ve bir makale halen hazırlık aşamasındadır.

İçindekiler

Önsöz	ii
İçindekiler.....	iv
Tablo ve şekil listeleri.....	iv
Proje Türkçe Özeti	v
Abstract.....	vi
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ	1
3. GEREÇLER VE YÖNTEMLER.....	2
3.1 AZO Nanotellerin İndiyum Katkılı Kalay Oksit (ITO) Kaplı Camların Üzerine Üretimi....	2
3.2 ZnO Nanotellerin Optik Benzetimleri.....	4
3.3 MOCVD ile Cd(Zn)S Pencere ve CdTe Tabakalarının Üretilmesi.....	5
4. BULGULAR VE SONUÇLAR.....	8
4.1 ZnO Nanotellerin Üretilmesi ve Geçirgenlik Ölçümlerinin Optik Benzetimler ile Karşılaştırılması.....	8
4.2 Cd(Zn)S Pencere Tabakasının Optik Benzetimler ile Optimizasyonu.....	9
4.3 Çok İnce CdTe:As Tabakasının Optik Benzetimler ile Optimizasyonu	10
4.4 Güneş Hücrelerinin Üretimi.....	12
4.5 Öneriler ve Gelecek Çalışmalar	13
5. KAYNAKLAR.....	14

Tablo ve şekil listeleri

Tablo 1. CdTe tabanlı 1 boyutlu fotovoltaik performans karşılaştırması	2
Şekil 1. Ortalama 750 nm yüksekliğe sahip ZnO nanotellerin SEM ile (a) düşük çözünürlükte tepe, (b) yüksek çözünürlükte tepe ve (c) yüksek çözünürlükte yan kesit görüntüsü.....	3
Şekil 2. Ortalama 1400 nm yüksekliğe sahip ZnO nanotellerin SEM ile (a) düşük çözünürlükte tepe, (b) yüksek çözünürlükte tepe ve (c) yüksek çözünürlükte yan kesit görüntüsü.....	4
Şekil 3. Benzetimlerde kullanılan ITO, ZnO, CdS ve CdTe n ve k değerleri	5
Şekil 4. Cd(Zn)S kaplı düz referans yüzeyinin ve ZnO nanotellerin optik mikroskop görüntüsü	5

Şekil 5. CdZnS kaplı ZnO nanotelin HRTEM görüntüsü (solda) ve tepeden SEM görüntüsü (sağda).....	6
Şekil 6. ZnO nanotelin ve CdZnS tabakasının HRTEM görüntüleri	6
Şekil 7. CdS tabaka kaplı ZnO nanotelinin geçirgen elektron mikroskopu (TEM) görüntüsü ve yan kesit Zn (açık mavi), O (mor), Cd (yeşil) ve S (kırmızı) miktarları	7
Şekil 8. CdZnS üzerine CdTe:As kaplanmış ZnO nanotellerin yan kesit SEM görüntüleri.....	7
Şekil 9. ITO ve ZnO kaplı ITO geçirgenlik ve yansıma deneysel sonuçları ve benzetim sonuçları	8
Şekil 10. ZnO nanotel uzunluğunun soğurmaya etkisi	9
Şekil 11. ZnO nanotellerin arasındaki mesafenin CdS kaplı ZnO tellerin soğurmasına olan etkisi.....	10
Şekil 12. CdTe tabakası içerisinde soğrulan ışık miktarının CdTe tabakasının kalınlığı ile değişimi.....	11
Şekil 13. Farklı dalga boylarındaki fotonların CdTe (100 nm) / CdS (20 nm) / ZnO (40 nm) nanotel yapısındaki soğrulma şiddetleri. Kırmızı ve mavi bölgeler sırasıyla ışığın daha fazla ve daha az soğrulduğunu göstermektedir.....	11
Şekil 14. ZnO nanoteller üzerine üretilmiş CdTe güneş hücresinin optik görüntüsü	12
Şekil 15. Planar ve ZnO nanotel yapısındaki CdTe güneş hücrelerinin EQE grafikleri	12
Şekil 16. ZnO nanotel yapısındaki CdTe güneş hücrelerinin karanlık ve AM 1.5 ışığı altındaki I-V grafikleri.....	13

Proje Türkçe Özeti

Son zamanlarda, Kadmiyum Tellür (CdTe) tabanlı fotovoltaik güneş hücrelerinin performansında ciddi iyileşmeler görülmüştür. Kadmiyum Tellürün kullanımının ve üretiminin artmasıyla birlikte zaten sınırlı olan tellür kaynaklarının bu teknoloji için ciddi bir sıkıntı oluşturma ihtimali vardır. Bu yüzden, tellürün kullanımını azaltmak için yüksek soğurmaya sahip çok ince CdTe yapıları kullanılabilir. CdTe güneş hücrelerinin verimliliğini azaltmadan bu amaca ulaşılması durumunda üretim maliyetlerinin de azaltılması mümkün olacaktır. Mevcut yüksek verimlilikli CdTe güneş hücrelerin soğurucu kalınlıkları 2-10 mikron kalınlıklarındadır ve bu rakamın 1 mikronunun altına indirilme çalışmaları bugüne kadar genelde performansta artma değil azalmaya sebep olmuştur.

Bu projenin amacı çok ince soğurucu CdTe kullanarak yüksek verimliliğe sahip güneş hücreleri üretmektir. Bu, kadmiyum sülfür (CdZnS)/CdTe ince yarıiletken p-n eklemleri ile kaplanmış şeffaf iletken oksit (transparent conductive oxide, TCO) nanoyapıları (Alüminyum-katkılı ZnO nanotel) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Nanoyapılı şeffaf iletken oksit üretimi ve bu ve CdZnS/CdTe kaplanmış nanoyapılardaki ışık etkileşimleri (soğurma ve saçılma) Orta Doğu Teknik Üniversitesi Güneş Enerjisi Araştırma ve Uygulama Merkezi (ODTÜ-GÜNAM) ekibi tarafından gerçekleştirilmiştir. Yarıiletken malzemelerin Alüminyum katkılı ZnO nanoyapıları üzerine metalorganik kimyasal buhar biriktirmesi (MOCVD) ile biriktirilmesi ve aygıt üretimi North Glyndwr Üniversitesi Güneş Enerjisi Araştırma Merkezi (Center for Solar Energy Research, CSER) ekibi tarafından yapılmıştır. MOCVD metodu ile üretilen yarıiletkenlerin nanotel gibi yoğun nanoyapıların yüzeyini çok iyi sarması açısından avantajlıdır. Bunun yanı sıra, MOCVD atmosfer basıncı altında katılama yapma ve alaşım oluşturma konularında da esneklik sağlar. Bu projede, MOCVD sayesinde nanotellerin üzerine yarıiletken malzemeleri üretirken katkılayarak ve alışımla oluşturularak daha önce başarıya ulaşamamış olan verimli, çok ince CdTe soğurucu tabakası olan güneş hücreleri üretmeyi başarmış bulunmaktayız. ZnO nanotellerin ışığı saçırma özelliği optik benzetimler ile oldukça uyumludur. Nanoteller ve düz yüzeyler üzerine üretilmiş olan güneş hücrelerinde benzer verimler elde edilmiştir. Nanoteller üzerine üretilmiş olan hücrelerde CdS kalınlığının daha fazla olmasından dolayı kısa devre akımını daha azdır. Işık kapanlama etkisine bağlı olarak kuantum verimliliğindeki artış benzer verim elde edilmesinin nedenidir. Bu kısa sürede gerçekleştirilen projede elde edilen olumlu sonuçlar bizi nanoteller kullanarak çok ince CdTe tabakasına sahip CdTe hücre üretimi konusunda heveslendirdi.

Projenin başarıyla bitirilmesi British Council'in İngiltere ekibine verdiği finansal destek ve ODTÜ'de akademisyen, doktora ve yüksek lisans öğrencilerinin öz verili çalışmaları sayesinde gerçekleştirilmiştir. TÜBİTAK'a bizi bu işbirliğine oluşturdukları ikili işbirliği çağrılısı ile motive etmesi nedeniyle teşekkür ederiz.

Anahtar Kelimeler: CdTe, güneş hücresi, çok ince soğurucu, nanotel, ışık kapanı, ZnO

Abstract

The performance of thin film photovoltaic (PV) solar cells based on cadmium telluride (CdTe) has recently witnessed significant improvements. With its increased utilization/production, it is expected that the currently limited supply of Te will become a serious concern for this

technology. Thus, there is need to find routes to reduce the use of Te, for example, by using an extremely thin absorber (eta) of CdTe. If this target can be achieved without losing on conversion efficiency, the production costs would also come down significantly. Current high efficiency CdTe devices use an absorber of 2-10 micron thickness; attempts to reduce it to/below 1 micron have so far resulted in significant performance drops. With this proposal our goal is to find a feasible route to achieving high efficiency CdTe solar cells with an extremely-thin absorber. This will be enabled by the use of a nanostructured transparent-conducting-oxide, made out of Al-doped ZnO (AZO) nanorods, coated with a thin (CdS/CdTe) semiconductor p-n junction. The nanostructured TCO will be prepared and light interaction (absorption and scattering) with CdS/CdTe coated ZnO nanostructures will be modelled by the Turkish partners of the project, at the Middle East Technical University (METU), Ankara, Turkey. The semiconductors will be deposited by metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD) and device fabrication performed by the UK partner institution, Center for Solar Energy Research (CSER), OpTIC Glyndwr, in North Wales. The MOCVD method is capable of delivering good surface coverage over materials with high aspect ratio (such as nanorods) and offers flexibility with doping and alloying at atmospheric pressure.

In this project, we were able to fabricate solar cells with ultrathin CdTe absorber layer thanks to MOCVD which was not possible with any other method before. We found that ZnO nanowires scatters the light efficiently as expected by our optical simulations. We obtained similar efficiencies for solar cells fabricated on planar surfaces and nanowires. Solar cells fabricated on nanowires exhibit low short circuit current values due to relatively thick CdS layers. On the other hand, we achieved similar efficiencies in both structures thanks to enhanced quantum efficiency for solar cells fabricated on nanowires due to light trapping. In relatively short time (one year), we are encouraged by the results obtained in this project that high efficiency solar cell using ultrathin CdTe can be realized.

This project finalized successfully thanks to support of TUBITAK and British Council and two Ph.D. and three M.S. students who devoted their free times from other project to this one.

Keywords: CdTe, solar cell, extremely thin absorber, nanowire, light trapping, ZnO

1. GİRİŞ

CdTe tabanlı fotovoltaik ulaşmış olduğu %22.1 hücre ve %18.6 modül verimi ile silisyuma alternative teknolojilerin başında gelmektedir. Bunun sonucu olarak FirstSolar firması dünya hücre ve panel üretimi yapan dev firmalardan birisi olma özelliğini korumaktadır (Green vd.,2016; Plotnikov vd, 2011). CdTe'in bant aralığı olan 1.5 eV'tan daha fazla enerjiye sahip fotonların %95'inden fazlasını soğurmak için 1 µm kalınlığa sahip CdTe yeterli iken, günümüzde kullanılan CdTe hücrelerinde soğurucu tabaka genellikle 2 µm'den daha kalındır. CdTe kalınlığının azaltılabilmesi için ışığı CdTe tabakası içerisinde hapsedecek bir ışık kapanı yapısına ihtiyaç vardır.

Bu çalışmada İngiltere'de bulunan CSER merkezi ile beraber ZnO nanotellerinin ışık kapanı olarak kullanıldığı %4 verime sahip CdTe güneş hücresi yapılarını geliştirmeyi başardık. ZnO tohum ve nanotel üretimi ile optik benzetimler ODTÜ ekibi tarafından, CdS, CdTe kaplama ve elektriksel karakterizasyonlar CSER ekibi tarafından yapılmıştır.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

Elektriksel olarak iletken olan ZnO nanotel dizileri üst tabakası CdTe olan çok ince soğurucu güneş hücreleri için ilginç bir ön kontakt oluşturmaktadır. Yarıiletken eklemine iyileştirilmiş alan yoğunluğu (biriktirme için nanotel dizilerinin geniş yüzey alanına sahip olmasından ötürü) ve bu tip nanoyapılarda gözlemlenebilen ışık kapanı etkilerinin (Kelzenberg vd., 2010) birleşmesiyle birlikte fotoakımın ve spektral tepkinin artması beklenmektedir. Ancak, nanotel dizileri içeren güneş hücreleriyle alakalı literatür incelemesi (Tablo 1) göstermektedir ki bu pozitif etkiden yararlanmak pek kolay değildir. Pratikte, malzeme özellikleri ve biriktirmedeki düzensizliklerden kaynaklanan ve zayıf, hatta fonksiyonel olmayan, 1 boyutlu fotovoltaik yapılarla sonuçlanan birçok teknik sorun bulunduğu görülmektedir. En iyi sonuç, CdTe tabakasının kimyasal buhar biriktirme metoduyla delikli anodik alüminyum bir nanoşablondan dışarı sarkan CdS nanosütunlarının üzerine biriktirilmesiyle elde edilmiştir (Fan vd., 2009). Ancak, bu süreç çok karmaşıktır ve çok fazla üretim aşaması içermektedir. Atomik tabaka biriktirmesi (atomic layer deposition - ALD), MOCVD ve ardışık iyonik tabaka adsorpsiyonu ve reaksiyonu (successive ionic layer adsorption and reaction - SILAR) gibi çok konformal biriktirme yöntemleriyle basitleştirilmiş yapıları biriktirmek, 1 boyutlu CdTe fotovoltaik alanında gelişim sağlamak için ilgi çekmektedir.

Tablo 1. CdTe tabanlı 1 boyutlu fotovoltaik performans karşılaştırması

Alttaş	Yapı	Emici		J_{sc} (mA·cm ⁻²)	η (%)	Kaynak
		Büyütme	Kalınlık (μ m)			
Çeşitli	Sütunlu CdTe TF	MS	0.1	0.04	-	Luo vd., 2012
FTO/cam	ZnO/CdTe NR	CSS	0.05-0.1	0.35	0.01	Consonni vd., 2014
ITO/cam	ZnO/CdTe NR	ED	~0.1	5.9	-	Wang vd., 2010
FTO/cam	ZnO/CdS/CdTe NR	LbL Chem	~0.2	~8	0.7	Zhang vd., 2014
Mo/cam	CdTe/CdS/ZnO/ITO NR	VLS (CSS yoluyla)	0.05-0.2	13.9	2.49	Williams vd., 2014
AAO/Al	CdS/CdTe NR	CVD	1	21	6	Fan vd., 2009

TF, İnce Film; NR, Nanotel; ITO, İndiyum Kalay Oksit; FTO, Flor Katkılı Kalay Oksit; Mo, Molibden; AAO, Anodik Alüminyum Oksit; Al, Alüminyum; MS, Magnetron Saçtırma; ED, Elektro-kimyasal Biriktirme; CSS, Yakın Mesafe Süblimleştirme; LbL Chem, Tabaka-tabaka Kimyasal Sentez; CVD, Kimyasal Buhar Biriktirme

3. GEREÇLER VE YÖNTEMLER

3.1 AZO Nanotellerin İndiyum Katkılı Kalay Oksit (ITO) Kaplı Camların Üzerine Üretimi

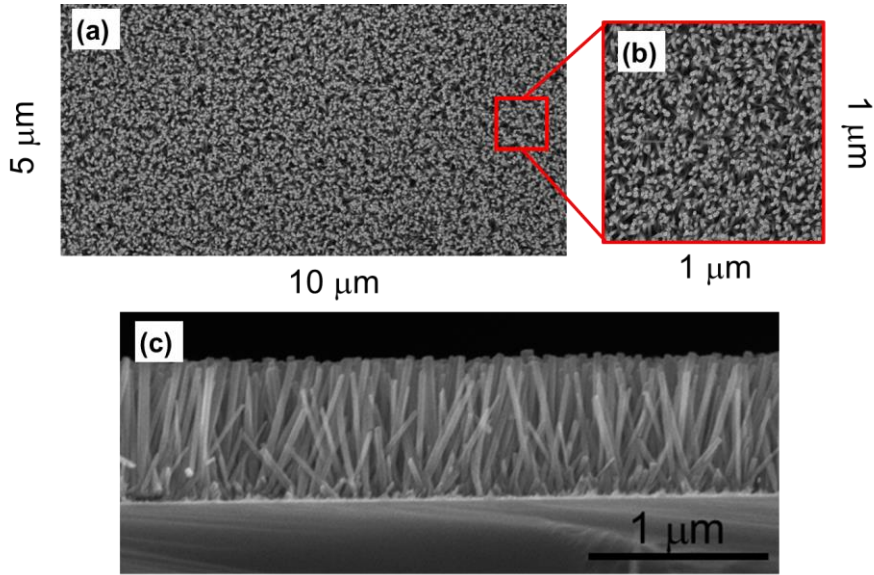
Çinko oksit (ZnO) nanotellerin alttaş üzerinde hizalı şekilde üretiminde hidrotermal yöntem kullanılmıştır. Nanoteller indiyum kalay oksit (ITO) kaplı cam alttaşlar üzerinde üretilmiştir (Delta Technologies, 4-8 Ω /sq düzlemsel direnç ve 550 nm dalgaboyunda %83 optik geçirgenlik). Ticari olarak temin edilen ITO kaplı camlar öncelikle temizlenmiştir. Temizleme amacı ile altlıklar ultrasonik temizleyici ile sırasıyla aseton (%99.8 saflık), isopropanol (%99.8 saflık) ve saf su (18.3 M Ω direnç) içerisinde 10' ar dakika bekletilmiştir. Ardından altlıklar azot gazı ile kurutulmuştur. Temizlenmiş altlıkların üzerine sonrasında ZnO çekirdek tabakası kaplanmıştır. Çekirdek tabakası için rf manyetron saçtırma sistemi ile ~10 nm kalınlığında ZnO ince filmler kaplanmıştır. Saçtırma işlemi sırasında şu parametreler kullanılmıştır.

- Ar akış hızı : 6 sccm

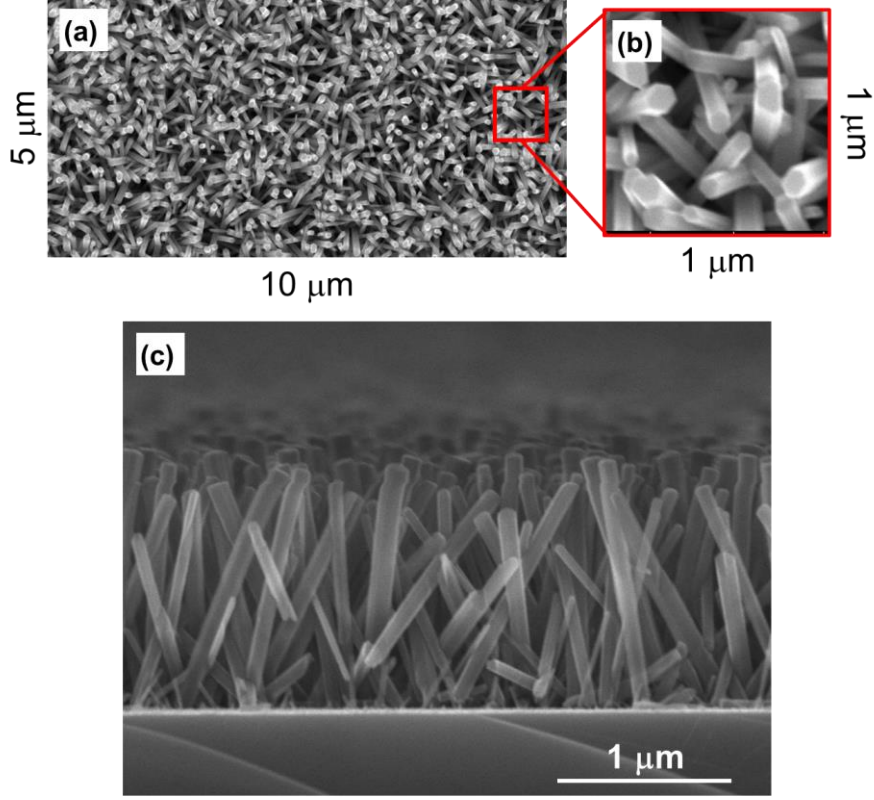
- RF gücü : 40 W
- Üretim basıncı : 25 mTorr

Çekirdek tabakası kaplanan alttaşlar daha sonra çözelti içerisinde alınarak ZnO nanoteller üretilmiştir. Üretim çözeltisi sulu 19 mM çinko asetat dihidrat, 1 mM alüminyum asetat ve 20 mM hekzametil tetraamin (HMTA) içermektedir. Çözelti kapalı kaptaki 80 °C'deki yağ banyosunda 45, 90 ve 180 dakika tutulmuştur. Bu sürelerin sonunda alttaşlar çözelti içerisinde çıkarılarak saf su ile yıkanmış azot gazı ile kurutulmuştur. Üretilen ZnO nanoteller 0001 yönelimine sahip olup 002 doğrultusunun kristal yapısı ve 0.26 nm olan örgü aralığı Şekil 6'da gösterilmektedir.

Üretim süresi nanotellerin boyunu belirlemektedir. Üretilen nanotellerin boyları sırasıyla 500, 700 ve 1400 nm olarak belirlenmiştir. 700 nm ve 1400 nm ortalama yüksekliğe sahip ZnO nanotellerin yüzey ve yan kesit SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 1 ve Şekil 2'de verilmektedir.



Şekil 1. Ortalama 750 nm yüksekliğe sahip ZnO nanotellerin SEM ile (a) düşük çözünürlükte tepe, (b) yüksek çözünürlükte tepe ve (c) yüksek çözünürlükte yan kesit görüntüsü

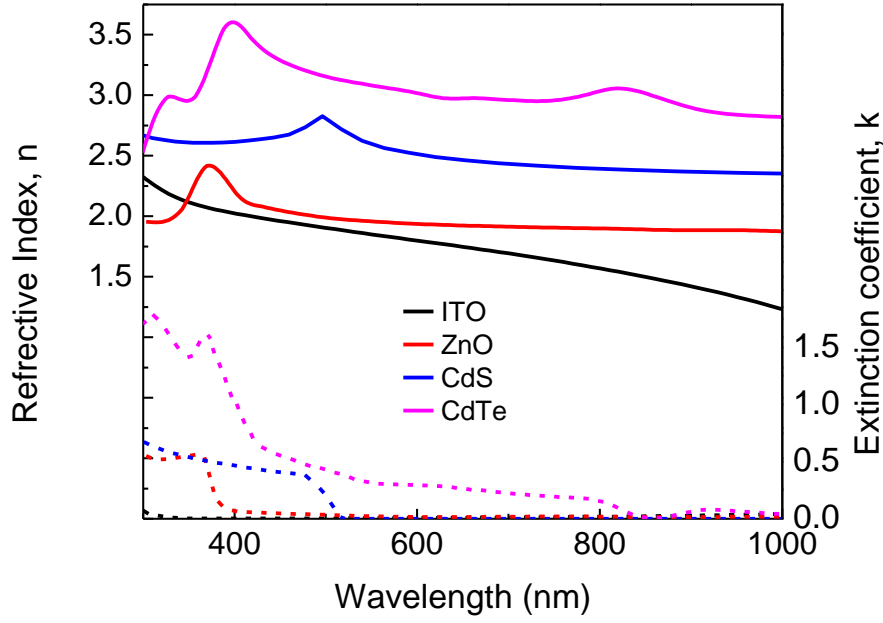


Şekil 2. Ortalama 1400 nm yüksekliğe sahip ZnO nanotellerin SEM ile (a) düşük çözünürlükte tepe, (b) yüksek çözünürlükte tepe ve (c) yüksek çözünürlükte yan kesit görüntüsü

3.2 ZnO Nanotellerin Optik Benzetimleri

ZnO nanotellerin ışığı saçırma özellikleri Lumerical ve S4 benzetim paket programları kullanılarak yapıldı. Işık deneye paralel olarak, polarize olmayan ışık yüzeye 8 derece yapacak şekilde camın olduğu yönden gönderilmiş ve arka yüzeyden geçen tüm ışıkların toplamı toplam geçirgenliği bulmak için hesaplanmıştır.

ITO, ZnO, CdS ve CdTe malzemelerinin kırılma indisi (n) ve sönmelenme sabiti (k , extinction coefficient) için Şekil 3'te tayfı verilen literatür değerleri kullanılmıştır (Refractive Index Database, 1965, 2014).



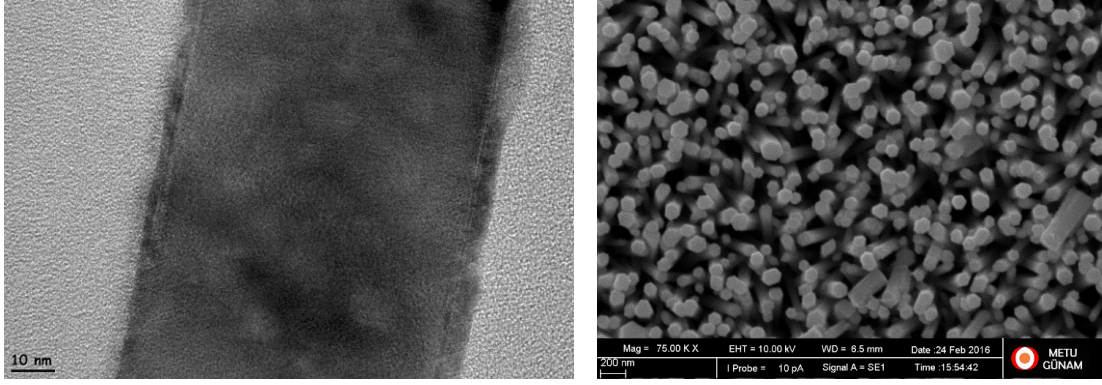
Şekil 3. Benzetimlerde kullanılan ITO, ZnO, CdS ve CdTe n ve k değerleri

3.3 MOCVD ile Cd(Zn)S Pencere ve CdTe Tabakalarının Üretilmesi

CdTe ve CdS tabakalarının üretimi standart yatay metal organik kimyasal buhar biriktirme (MOCVD) reaktöründe gerçekleştirilmiştir. n-tipi pencere tabakası olarak çok ince ($<0.2 \mu\text{m}$) CdS tabakası 315°C 'de veya $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$ (CdZnS) tabakası 360°C 'de ditertiarybutylsulphide, dimethylcadmium and diethylzinc organometallic precursorlar ve hidrojen taşıyıcı gazı kullanılarak üretilmiştir. Üretilen bir örneğin optik mikroskop görüntüsü Şekil 4'te gösterilmektedir. CdZnS kaplı ZnO nanotelin yüksek çözünürlüklü geçirgen elektron mikroskop (HRTEM) görüntüsü şekil 5'te gösterilmektedir.

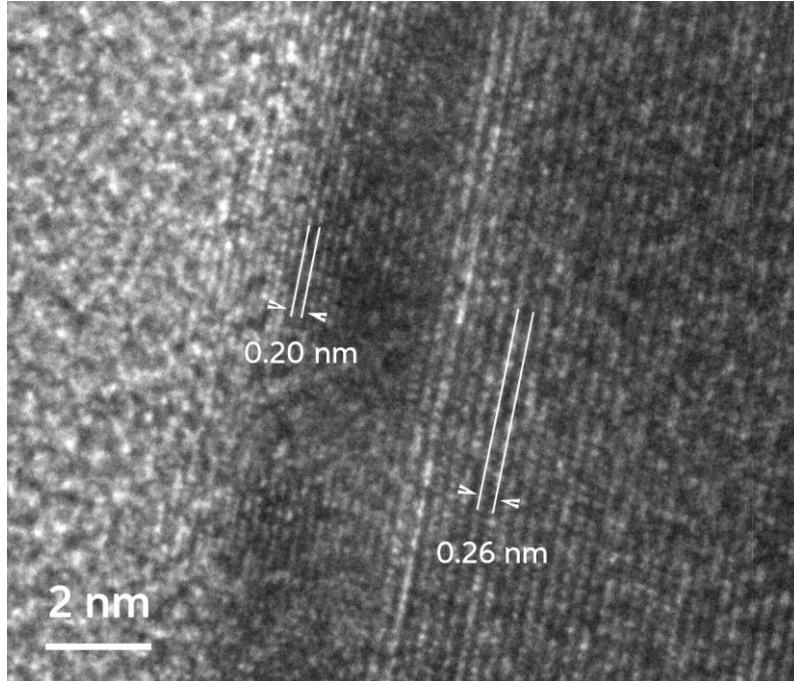


Şekil 4. Cd(Zn)S kaplı düz referans yüzeyinin ve ZnO nanotellerin optik mikroskop görüntüsü



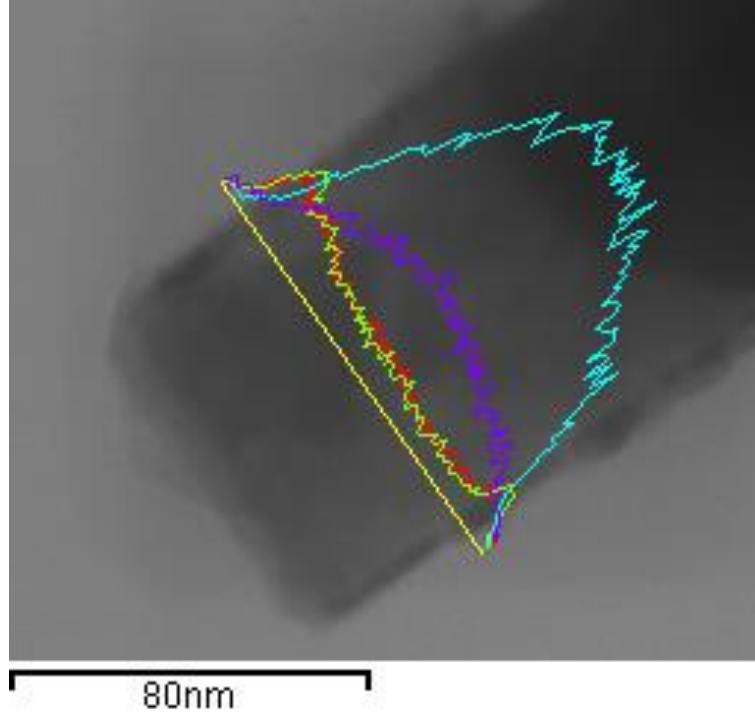
Şekil 5. CdZnS kaplı ZnO nanotelin HRTEM görüntüsü (solda) ve tepeden SEM görüntüsü (sağda)

Şekil 6'da ZnO nanotelin 002 doğrultusundaki örgü aralığı ve CdZnS tabakasının örgü aralığı HRTEM görüntüsünde gösterilmektedir.



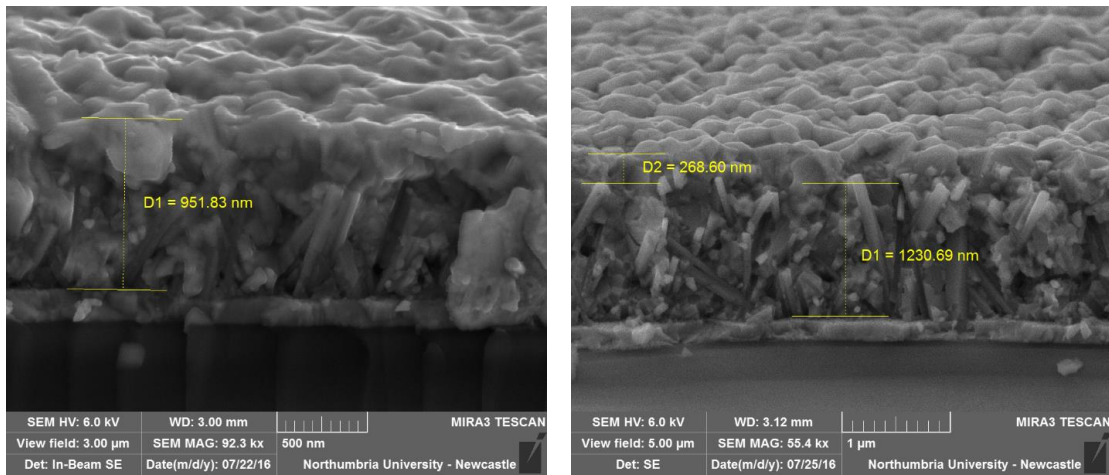
Şekil 6. ZnO nanotelin ve CdZnS tabakasının HRTEM görüntüleri

CdZnS tabakasının varlığı ve olası karışık difüzyonlar (interdiffusion) Şekil 7'de TEM ve üzerine bindirilerek verilmiş olan elektron kırılım x-ışını (EDX) sonuçlarında gösterilmiştir. Cd ve S elementlerinin ZnO nanotelin etrafında olduğu açıkça görülmektedir.



Şekil 7. CdS tabaka kaplı ZnO nanotelinin geçirgen elektron mikroskobu (TEM) görüntüsü ve yan kesit Zn (açık mavi), O (mor), Cd (yeşil) ve S (kırmızı) miktarları

CdTe:As tabakası 390°C'de 500 nm'den ince olacak şekilde üretilmiştir. As, Te'nin yerini alacak şekilde $\sim 10^{19}$ atoms \cdot cm $^{-3}$ mertebesinde katkılanmıştır. As ve Te için sırasıyla tris(dimethylamino)arsenic and diisopropyltelluride precursorları kullanılmıştır. Üretilen yapıların yan kesit SEM görüntüleri Şekil 8'de verilmektedir.



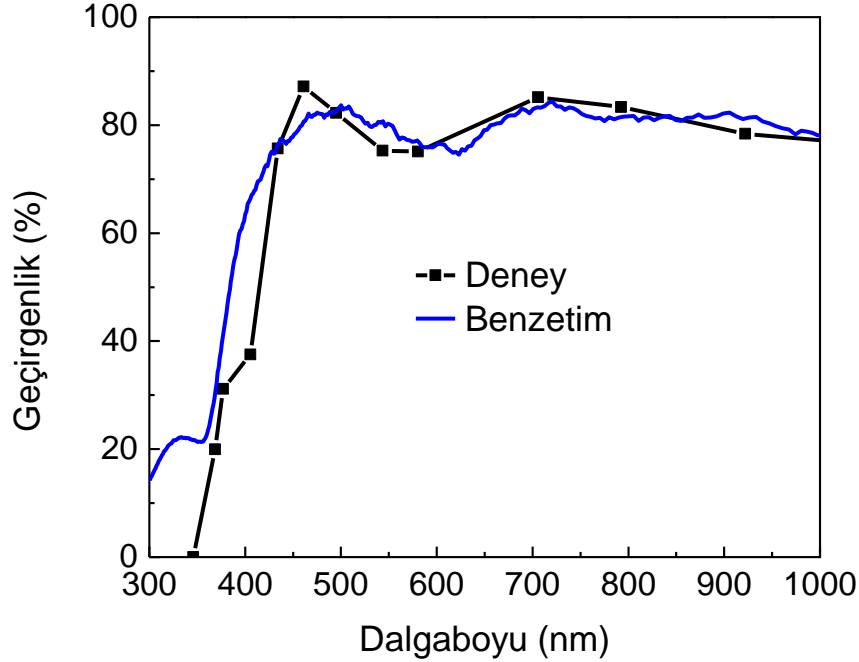
Şekil 8. CdZnS üzerine CdTe:As kaplanmış ZnO nanotellerin yan kesit SEM görüntüleri

Üretilen yapılarda CdTe kalınlığı benzetimler ile tahmin ettiğimiz kalınlığın üzerinde olmuştur. Bunun nedeni nanotel üzerine yapılan MOCVD üretiminin planar yüzeyler ile farklılık göstermesi ve kontrolünün çok zor olmasıdır. Şekil 11'de de görülecek üzere CdTe kaplaması nanotellerin etrafına ve üzerine bir katman olarak gerçekleşmiştir.

4. BULGULAR VE SONUÇLAR

4.1 ZnO Nanotellerin Üretilmesi ve Geçirgenlik Ölçümlerinin Optik Benzetimler ile Karşılaştırılması

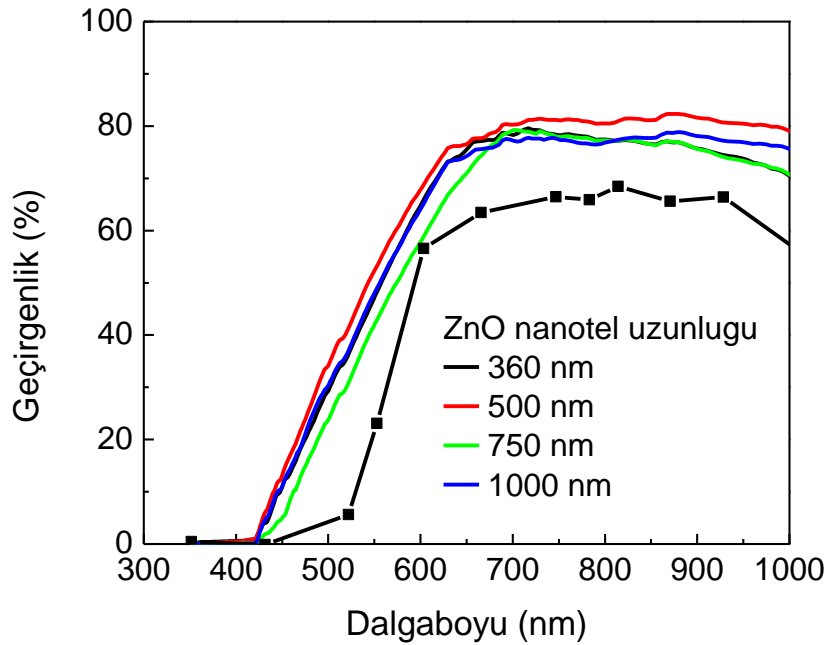
Şekil 9'da gösterildiği üzere ZnO kaplı ITO/cam örneğinin geçirgenlik ölçümü ve benzetim sonucu oldukça yakın bir şekilde uyuşmaktadır. Benzetimlerde ITO ve ZnO kalınlıkları sırasıyla 170 ve 70 nm olarak girilmiştir. ITO kalınlığı Şekil 13'te verilen SEM sonuçları ile oldukça uyumlu olsa da ZnO kalınlığı deneysel olarak beklenen değerin (~10 nm) üzerindedir. Bu aradaki farkın literatürdeki n ve k değerinin bizim ürettiğimizden farklı olmasından kaynaklandığını düşünmekteyiz.



Şekil 9. ITO ve ZnO kaplı ITO geçirgenlik ve yansıtma deneysel sonuçları ve benzetim sonuçları

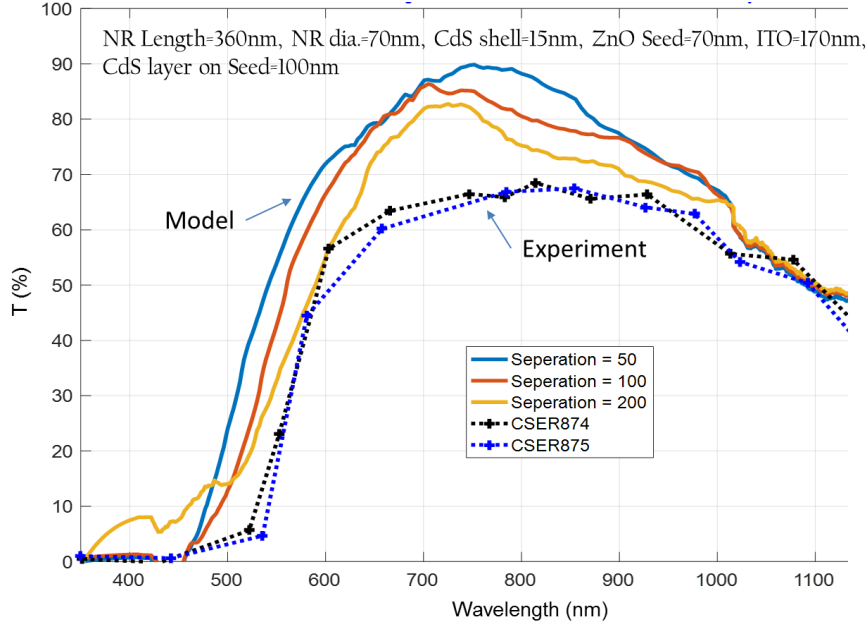
4.2 Cd(Zn)S Pencere Tabakasının Optik Benzetimler ile Optimizasyonu

Şekil 10'da sadece CdS kaplı ZnO nanotellerin uzunluğunun soğurmaya olan etkisinin çok kısıtlı olduğu optik benzetimler ile gösterilmektedir. Deney ile model arasında fark, modelde periyodik olan nanotel yapısının aslında rastgele bir geometride olmasından ve malzemenin kırılma indisinin literatürdeki değerlerden biraz farklı olmasından kaynaklanmaktadır. Daha önceki benzetimlere ve SEM görüntülerine uygun olarak ITO ve ZnO kalınlıkları sırasıyla 170 nm ve 70 nm olarak belirlendikten sonra ZnO nanotel uzunluğunun geçirgenliğe olan etkisinin benzetimleri yapılmıştır. CdS tabakasının kalınlığı 15 nm olarak alınmıştır. Genel eğilim benzer olsa da deneysel sonuçlarda daha düşük bir geçirgenlik gözlemlenmiştir. Benzetimler nanotel uzunluğunun toplam geçirgenliği fazla etkilemediğini göstermektedir. CdS tabakasının soğurmasının fazla olduğu 300-450 nm aralığında fotonların neredeyse tamamı tüm kalınlıklarda soğurulmaktadır.



Şekil 10. ZnO nanotel uzunluğunun soğurmaya etkisi

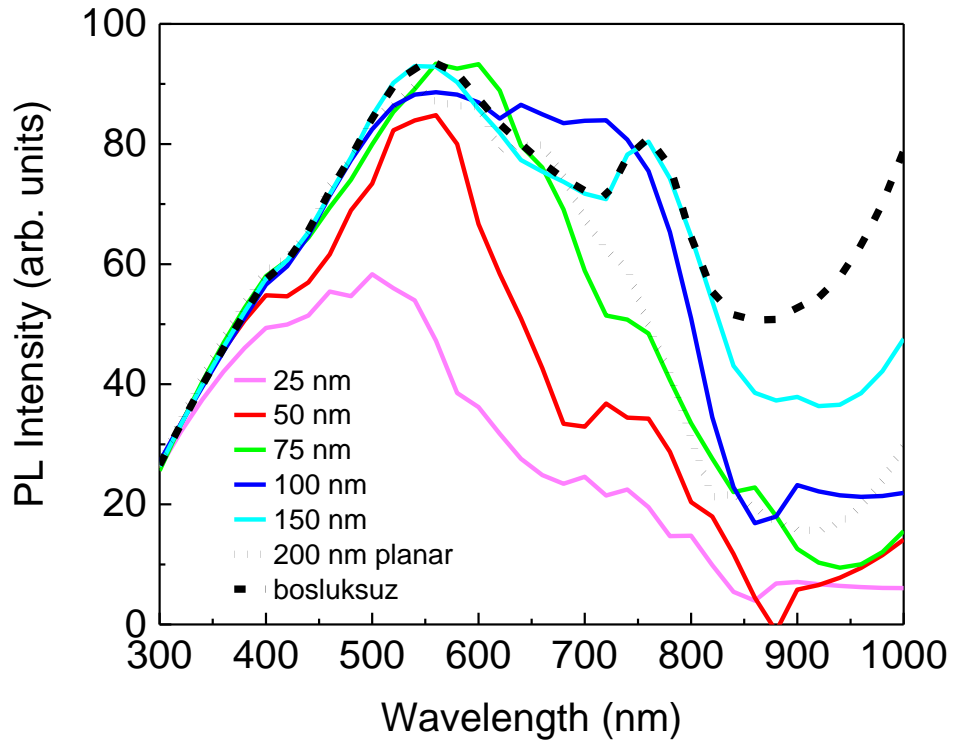
ZnO nanotellerin arasındaki mesafe ile soğurmanın azaldığı optik benzetimler ile gösterilmiştir (Şekil 11). Benzetimler periyodik yapıya sahip nanoteller için yapıldığından rastgele nanoteller ile karşılaştırmanın sağlıklı yapılabilmesi için periyodun geçirgenliğe olan etkisi de incelenmiştir (Şekil 11) ve geçirgenliğin ZnO nanotel mesafesi ile azaldığı gözlemlenmiştir.



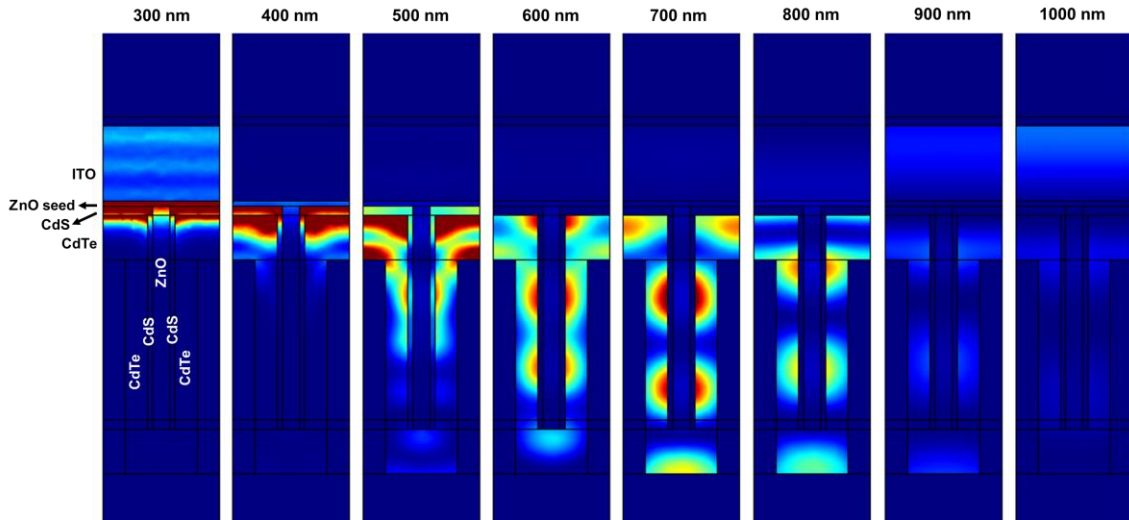
Şekil 11. ZnO nanotellerin arasındaki mesafenin CdS kaplı ZnO tellerin soğurmasına olan etkisi

4.3 Çok İnce CdTe:As Tabakasının Optik Benzetimler ile Optimizasyonu

Optik benzetimler CdS pencere tabakası kaplı ZnO nanotellerin üzerine üretilecek olan CdTe soğurucu tabakanın kalınlığı ile CdTe içerisindeki soğrulma miktarının arttığını göstermektedir (Şekil 12). Bu artış 40 nm çapındaki ZnO nanoteli ve 20 nm CdS pencere tabakası için 100 nm ve 150 nm için farklılık göstermemektedir. Şekilde ayrıca 200 nm kalınlığa ve düz yüzeye sahip (planar) CdTe içerisinde soğrulma miktarı verilmektedir. Şekilde ZnO nanotel üzerine kaplanmış 75 nm kalınlığındaki CdTe'in 200 nm planar CdTe kadar iyi soğrulma yaptığı açıkça görülmektedir. Farklı dalgalınlardaki ışığın ITO, ZnO tohum, ZnO nanotel CdS ve CdTe bölgelerindeki soğrulma şiddetlerinin yan kesit görüntüleri Şekil 13'te gösterilmiştir. 200 nm kalınlığında CdTe CdS kaplı ZnO nanotellerin üzerine arada boşluk bırakmayacak şekilde üretildiğinde kızılötesi bölgelerde soğurma olmasına karşın, 100 nm kalınlığa sahip CdTe göre güneşten gelen foton akısının fazla olduğu 600-800 nm aralığında yeterince yüksek soğurma gözlemlenmemektedir. ZnO ve CdS'in CdTe içerisine gömüldüğü bir geometri olarak algılanacak bu geometri de bu iki yapı ışığın saçılmasını sağlamaktadır.



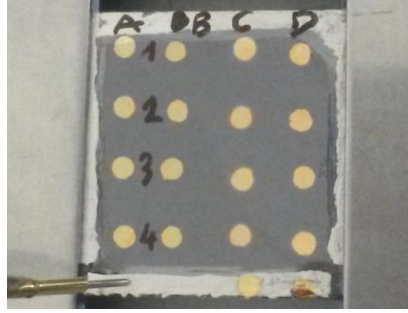
Şekil 12. CdTe tabakası içerisinde soğrulan ışık miktarının CdTe tabakasının kalınlığı ile değişimi



Şekil 13. Farklı dalga boylarındaki fotonların CdTe (100 nm) / CdS (20 nm) / ZnO (40 nm) nanotel yapısındaki soğrulma şiddetleri. Kırmızı ve mavi bölgeler sırasıyla ışığın daha fazla ve daha az soğrulduğunu göstermektedir

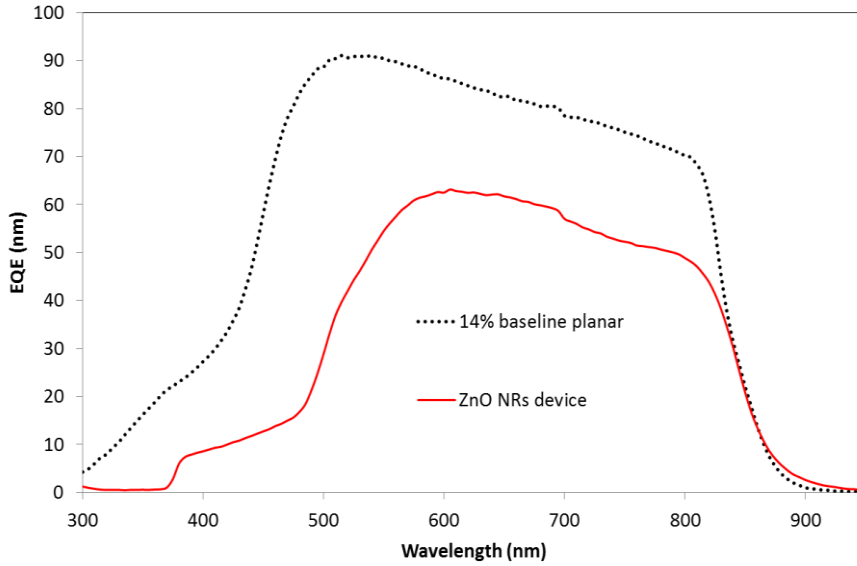
4.4 Güneş Hücrelerinin Üretimi

CdTe:As tabakanın üzerine 200°C'de CdCl₂ tabakası tertiarybutylchloride precursorunun Cl kaynağı kullanılarak üretilmiştir. Tüm tabakalar daha sonra 3-10 dakika arasında kullanılarak 420°C'de hidrojen ortamında ve 170°C'de 90 dakika hava ortamında tavlanmıştır. Son olarak 1 mm çapına veya 5 mm x 5 mm alanına sahip metal kontaklar üretilerek aygıt tamamlanmıştır. Üretilen aygıtlardan bir setin optik görüntüsü Şekil 14'te verilmektedir.

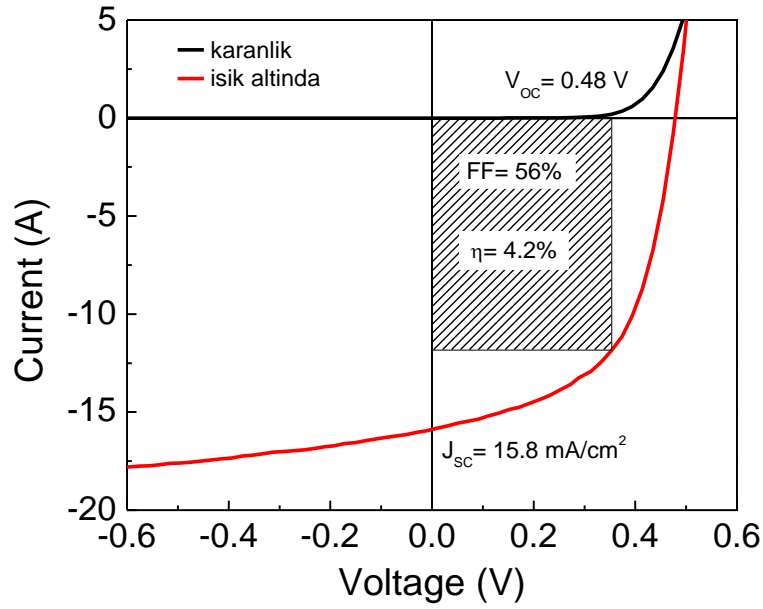


Şekil 14. ZnO nanoteller üzerine üretilmiş CdTe güneş hücresinin optik görüntüsü

Üretilen aygıtlara ait dış kuantum verimi (external quantum efficiency) ve akım-voltaj grafikleri sırasıyla Şekil 15 ve Şekil 16'te gösterilmektedir. Aygıtların çoğunluğundan yüzde 4'ün üzerinde bir akım değeri elde edilmiştir.



Şekil 15. Planar ve ZnO nanotel yapısındaki CdTe güneş hücrelerinin EQE grafikleri



Şekil 16. ZnO nanotel yapısındaki CdTe güneş hücrelerinin karanlık ve AM 1.5 ışığı altındaki I-V grafikleri

4.5 Öneriler ve Gelecek Çalışmalar

Bir yıllık ve araştırma bütçesi olmayan bir proje için oldukça tatmin edici bir verim değeri elde edilmiş olsa da CdTe tabakasının nanotellerin üzerinde de birikmesi en büyük sorun olarak karşımıza çıkmıştır. CdS tabakasının ZnO nanoteller üzerine düz yüzeylere göre çok daha hızlı büyümesi ise çok vaktimizi alan bir başka konu olmuştur. Projenin Türkiye ayağında ZnO üretimi ve benzetimler sorunsuz bir şekilde yapılmıştır. ZnO nanotellerin rastgale bir dağılım göstermesi benzetimler açısından en büyük zorluktur ancak yayına hazırladığımız makalenin kalitesini artırmak için yaptığımız çalışmalarda (bu hafta) bu zorluğu aşmanın da yolunu bulmak üzereyiz. Projenin İngiltere ayağı iki yıllıktır ve devam etmektedir.

Proje çerçevesinde iki ekip arasında oldukça iyi bir uyum ile deneyler ilerlemiştir. Ekipler yine aynı çağrıya bu kez bütçe isteyerek bir proje önerisi vermeyi ve bu çalışmayı daha da ileriye taşımayı planlamaktadır. Proje çerçevesinde şu ana kadar bir konferans sunumu gerçekleştirilmiştir. Bir konferans sunumu için ise başvuru yapılmıştır. Benzetim ve yapısal ve elektriksel karakterizasyonları içeren bir makale (Solar Energy and Solar Materials dergisine gönderilmek üzere) çalışması devam etmektedir.

5. KAYNAKLAR

- Consonni V., Renet S., Garnier J., Gergaud P., Artús L., Michallon J., Rapenne L., Appert E., Kaminski-Cachopo A. 2014. "Improvement of the physical properties of ZnO/CdTe core-shell nanowire arrays by CdCl₂ heat treatment for solar cells", *Nanoscale Research Letters*, 9, 222:1-13.
- Fan Z., Razavi H., Do J.W., Moriwaki A., Ergen O., Chueh Y.L., Leu P.W., Ho J.C., Takahashi T., Reichertz L.A., Neale S., Yu K., Wu M., Ager J.W., Javey A. 2009. "Three-dimensional nanopillar-array photovoltaics on low-cost and flexible substrates", *Nature Materials*, 8, 648-653.
- Green M.A., Emery K., Hishikawa Y., Warta W., Dunlop E.D. 2016. "Solar cell efficiency tables (version 48)", *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 24, 905-913.
- Kelzenberg M.D., Boettcher S.W., Petykiewicz J.A., Turner-Evans D.B., Putnam M.C., Warren E.L., Spurgeon J.M., Briggs R.M., Lewis N.S., Atwater H.A. 2010. "Enhanced absorption and carrier collection in Si wire arrays for photovoltaic applications", *Nature Materials*, 9, 239-244.
- Luo B., Deng Y., Wang Y., Tan M., Cao L. 2012. "Independent growth of CdTe nanorod arrays on different substrates with enhanced photoelectrical property", *Journal of Nanoparticle Research*, 14, 946:1-8.
- Plotnikov V., Liu X., Paudel N., Kwon D., Wieland K.A., Compaan A.D. 2011. "Thin – film CdTe cells: Reducing the CdTe", *Thin Solid Films*, 519, 7134-7137.
- Refractive Index Database. "Optical constants of ZnO (Zinc oxide)".
<http://refractiveindex.info/?shelf=main&book=ZnO&page=Bond-o>
Son erişim tarihi: 19 Aralık 2016.
- Refractive Index Database. "Optical constants of In₂O₃-SnO₂ (Indium tin oxide, ITO)".
<http://refractiveindex.info/?shelf=other&book=In2O3-SnO2&page=Konig>
Son erişim tarihi: 19 Aralık 2016.
- Wang X., Zhu H., Xu Y., Wang H., Tao Y., Hark S., Xiao X., Li Q. 2010. "Aligned ZnO/CdTe core-shell nanocable arrays on indium tin oxide: Synthesis and photoelectrochemical properties", *ACS Nano*, 4, 3302-3308.
- Williams B.L., Taylor A.A., Mendis B.G., Phillips L., Bowen L., Major J.D., Durose K. 2014. "Core-shell ITO/ZnO/CdS/CdTe nanowire solar cells", *Applied Physics Letters*, 104, 053907:1-5

- Zhang G., Jiang S., Lin Y., Ren W., Cai H., Wu Y., Zhang Q., Pan N., Luo Y., Wang X. 2014. "Improving the photovoltaic performance of solid-state ZnO/CdTe core-shell nanorod array solar cells using a thin CdS interfacial layer", *Journal of Materials Chemistry A*, 2, 5675-5681.

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje Yürütücüsü:	Yrd. Doç. Dr. SELÇUK YERCİ
Proje No:	114F518
Proje Başlığı:	Yüksek Verimliliğe Sahip Çok İnce Cdte Güneş Hücrelerinin Geliştirilmesi
Proje Türü:	Uluslararası
Proje Süresi:	12
Araştırmacılar:	HÜSNÜ EMRAH ÜNALAN
Danışmanlar:	RASİT TURAN
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:	ORTA DOĞU TEKNİK Ü. MÜHENDİSLİK F. ELEKTRİK-ELEKTRONİK MÜHENDİSLİĞİ B.
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:	01/06/2015 - 01/06/2016
Onaylanan Bütçe:	15100.0
Harcanan Bütçe:	0.0
Öz:	<p>Son zamanlarda, Kadmiyum Tellür (CdTe) tabanlı fotovoltaik güneş hücrelerinin performansında ciddi iyileşmeler görülmüştür. Kadmiyum Tellürün kullanımının ve üretiminin artmasıyla birlikte zaten sınırlı olan tellür kaynaklarının bu teknoloji için ciddi bir sıkıntı oluşturma ihtimali vardır. Bu yüzden, tellür kullanımını azaltmak için yüksek soğurmaya sahip çok ince CdTe yapıları kullanılabilir. CdTe güneş hücrelerinin verimliliğini azaltmadan bu amaca ulaşılması durumunda üretim maliyetlerinin de azaltılması mümkün olacaktır. Mevcut yüksek verimlilikli CdTe güneş hücrelerin soğurucu kalınlıkları 2-10 mikron kalınlıklarındadır ve bu rakamın 1 mikronunun altına indirilme çalışmaları bugüne kadar genelde performansta artma değil azalmaya sebep olmuştur. Bu projenin amacı çok ince soğurucu CdTe kullanarak yüksek verimliliğe sahip güneş hücreleri üretmektir. Bu, CdS/CdTe ince yarıiletken p-n eklemleri ile kaplanmış şeffaf iletken oksit (transparent conductive oxide, TCO) nanoyapıları (Alüminyum-katkılı ZnO nanoçubuk) kullanılarak gerçekleştirilecektir. Nanoyapılı şeffaf iletken oksit üretimi ve bu ve CdS/CdTe kaplanmış nanoyapılardaki ışık etkileşimleri (soğurma ve saçılma) Orta Doğu Teknik Üniversitesi Güneş Enerjisi Araştırma ve Uygulama Merkezi (ODTÜ-GÜNAM) ekibi tarafından gerçekleştirilecektir. Yarıiletken malzemelerin Alüminyum katkılı ZnO nanoyapıları üzerine metalorganik kimyasal buhar biriktirmesi (MOCVD) ile biriktirilmesi ve aygıt üretimi North Glyndwr Üniversitesi Güneş Enerjisi Araştırma Merkezi (Center for Solar Energy Research, CSER) ekibi tarafından yapılacaktır. MOCVD metodu ile üretilen yarıiletkenlerin nanoçubuk gibi yoğun nanoyapıların yüzeyini çok iyi sarması açısından avantajlıdır. Bunun yanı sıra, MOCVD atmosfer basıncı altında katılama yapma ve alaşım oluşturma konularında da esneklik sağlar. Bu projede, MOCVD sayesinde nanoçubukların üzerine yarıiletken malzemeleri üretirken katkılayarak ve alaşım oluşturarak daha önce başarıya ulaşamamış olan verimli, çok ince CdTe soğurucu tabakası olan güneş hücreleri üretmeyi planlamaktayız. İngiltere ve Türkiye'nin güneş enerjisi alanında çalışmalar yapan bu iki öncü araştırma merkezinin beraber gerçekleştireceği bu proje daha sonra (özellikle Horizon 2020 çağrılarında) yeni projelerde işbirliğine dönüşmesi açısından önemli olacaktır.</p>
Anahtar Kelimeler:	Çok ince soğurma tabakası, CdTe, güneş hücreleri
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?:	Hayır