

57608

YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI

PÜSKÜRTME YÖNTEMİYLE $\text{SnO}_2/\text{CuInSe}_2$
İNCE FİLM GÜNEŞ PİLLERİ YAPIMI

Arş. Gör. Abuzer YAMAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

57608

Danışman: Prof. Dr. Remzi ENGİN

VAN - 1996

0111

00000001

YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI

PÜSKÜRTME YÖNTEMİYLE SnO₂/CuInSe₂
İNCE FİLM GÜNEŞ PİLLERİ YAPIMI

Arş. Gör. Abuzer YAMAN

Yüksek Lisans Tezi

JÜRİ ÜYELERİ

BAŞKAN

R. Engin

Prof. Dr. Remzi ENGİN

ÜYE

B. Guliyev

Prof. Dr. Bahşeli GULİYEV

ÜYE

R. Karapınar

Yrd. Doç. Dr. Rıdvan KARAPINAR

TEZ KABUL TARİHİ

(28 / 03 / 1996)

ÖZET

Bu çalışmada, püskürtme yöntemiyle SnO_2 ve CuInSe_2 ince filmleri çeşitli alttaban sıcaklıklarında hazırlandı. Her ikisinin optik ve elektriksel özellikleri incelendi. SnO_2 'nin optik geçirgenliğinin görünür bölgede % 80-98 arasında, CuInSe_2 'nin ise % 0.2-15 arasında olduğu gözlemlendi. Böylece CuInSe_2 'nin çok iyi bir soğurucu olduğu görüldü. SnO_2 ve CuInSe_2 ince filmlerinin elektriksel özellikleri dört nokta ölçer aleti ile ölçüldü. SnO_2 'nin özdirenci $0.9-91.7 \Omega\cdot\text{cm}$, direnci $0.79\times 10^2-79.6\times 10^2 \Omega$, katman direnci de $0.36\times 10^3-36.1\times 10^3 \Omega/\square$ olarak bulundu. CuInSe_2 'nin özdirenci $0.01-72.0 \Omega\cdot\text{cm}$, direnci $0.96-9.7\times 10^3 \Omega$ ve katman direnci ise $0.04\times 10^2-438.4\times 10^2 \Omega/\square$ olarak saptandı. Özdirençler ayrıca Van der Pauw yöntemiyle de ölçüldü ve SnO_2 'nin özdirenci $0.12\times 10^{-2}-40.9\times 10^{-2} \Omega\cdot\text{cm}$, CuInSe_2 'nin özdirenci ise $0.76\times 10^{-3}-2.02\times 10^{-3} \Omega\cdot\text{cm}$ olarak bulundu.

SnO_2 ve CuInSe_2 ince filmlerinden heterokavşaklı $\text{SnO}_2/\text{CuInSe}_2$ ince film güneş pilleri oluşturuldu. Bu ince film güneş pillerine gümüş boyası ile kontaklar yapılarak açık devre gerilimleri ve kısa devre akımları ölçüldü. Açık devre geriliminin 2-3 mV arasında, kısa devre akımının ise 1-2 μA arasında olduğu görüldü. Bu değerlerin düşük olması nedeniyle I-V eğrisi çizimi yapılamadı.

SUMMARY

In this work, thin films of SnO_2 and CuInSe_2 were prepared at different substrate temperature by spray pyrolysis. Optical and electrical properties of each film were investigated. In the visible region the optical transmittance of SnO_2 was observed as 80-98 % while the optical transmittance of CuInSe_2 films were varied between 0.2-15 %. Thus, CuInSe_2 was seen as a good absorber. The electrical properties of SnO_2 and CuInSe_2 thin films were measured by four point probe device. The resistivity of SnO_2 0.9 - $91.7 \Omega\cdot\text{cm}$, resistance 0.79×10^2 - $79.6\times 10^2 \Omega$, and sheet resistance 0.36×10^3 - $36.1\times 10^3 \Omega/\square$ were found. The resistivity of CuInSe_2 0.01 - $72.0 \Omega\cdot\text{cm}$, resistance 0.96 - $9.7\times 10^3 \Omega$ and sheet resistance 0.04×10^2 - $438.4\times 10^2 \Omega/\square$ were found. Resistivities were also measured by the Van der Pauw method, and the resistivity of SnO_2 was 0.12×10^{-2} - $40.9\times 10^{-2} \Omega\cdot\text{cm}$, and that of CuInSe_2 was 0.76×10^{-3} - $2.02\times 10^{-3} \Omega\cdot\text{cm}$.

The heterojunction $\text{SnO}_2/\text{CuInSe}_2$ thin film solar cells were formed from SnO_2 and CuInSe_2 thin films. The contacts were made to these thin film solar cells with silver paint, and the open circuit voltages and short circuit currents were measured. The short circuit current and open circuit voltage were determined between 1 - $2 \mu\text{A}$ and 2 - 3mV , respectively. Because of low values of these quantities the I-V curve has not been drawn.

TEŞEKKÜR

Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum "Püskürtme Yöntemiyle SnO₂/CuInSe₂ İnce Film Güneş Pilleri Yapımı" adlı bu çalışma, değerli hocam Sayın Prof. Dr. Remzi Engin'in yönetiminde gerçekleştirildi.

Çalışmalarım boyunca yardımlarını esirgemeyen, bana değerli fikirleriyle yön veren yüksek lisans tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Remzi Engin'e teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca yardımlarını gördüğüm bölümümüz öğretim üyelerinden Sayın Yrd. Doç. Dr. Rıdvan Karapınar'a, Kimya bölümünden Öğr. Gör. Dr. Fevzi Kılıçel'e, Arş. Gör. Salih Ağırtaş'a, Arş. Gör. Aycan Gür'e, deneyler esnasında yardımlaştığımız bölümümüz araştırma görevlilerinden Arş. Gör. Abdullah Özkartal, Arş. Gör. Murat Avşar ve Arş. Gör. Mustafa Özduvan'a teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

| | Sayfa |
|--|-------|
| ÖZET | i |
| SUMMARY | ii |
| TEŞEKKÜR | iii |
| İÇİNDEKİLER | iv |
| SİMGELER DİZİNİ | vi |
| ŞEKİLLER DİZİNİ | vii |
| ÇİZELGELER DİZİNİ | ix |
| BÖLÜM 1: GİRİŞ | 1 |
| 1.1. Geçmişten Günümüze Güneş Enerjisi | 1 |
| 1.2. Güneş Enerjisinin Elektrik Enerjisine Dönüşümü | 2 |
| 1.3. Güneş Pilleri ve Yapıları | 2 |
| 1.4. Güneş Pillerinin Kullanım Alanları | 4 |
| BÖLÜM 2: LİTERATÜR BİLDİRİŞLERİ | 6 |
| BÖLÜM 3: MATERYAL VE METOD | 9 |
| 3.1. Püskürtme Yöntemi | 9 |
| 3.1.1. Püskürtme Yönteminde Damlacık Büyüklüğünün Etkisi | 11 |
| a) Çok İri Damlacık Büyüklüğü | 12 |
| b) Orta Büyüklükte Damlacık | 12 |
| c) İdeal Damlacık Büyüklüğü | 12 |
| d) Çok Küçük Damlacık | 12 |
| 3.2. Cam Alttabanların Temizlenmesi | 13 |
| 3.3. Çözeltiye Katılacak Miktarların Hesaplanması | 13 |
| 3.3.1. Kimyasal Maddelerin Katı Olması Durumu | 13 |
| 3.3.2. Kimyasal Maddelerin Sıvı Olması Durumu | 15 |
| 3.4. SnO ₂ İnce Filmlerinin Püskürtme Yöntemiyle Elde Edilmesi | 15 |
| 3.5. CuInSe ₂ İnce Filmlerinin Püskürtme Yöntemiyle Elde Edilmesi | 18 |
| 3.6. İnce Filmlerin Kalınlıklarının Bulunması | 19 |
| 3.7. Özdirenç Ölçümü | 20 |
| 3.7.1. Dört Nokta Ölçer Yöntemi | 20 |
| 3.7.2. Van der Pauw Yöntemi | 21 |
| 3.8. Optik Geçirgenlik Ölçümü | 21 |
| 3.9. n – SnO ₂ /p – CuInSe ₂ Heterokavşaklı İnce Film Güneş Pilleri Yapımı | 22 |
| 3.10. Güneş Pili Karakteristik Eğrisi ve Verim Hesabı | 22 |
| BÖLÜM 4: BULGULAR | 27 |
| 4.1. SnO ₂ İnce Film Kalınlıkları | 27 |

| | |
|---|----|
| 4.2. CuInSe ₂ İnce Film Kalınlıkları..... | 28 |
| 4.3. SnO ₂ İnce Filmlerinin Optik ve Elektriksel Özellikleri..... | 29 |
| 4.3.1. Elektriksel Özellikler..... | 29 |
| 4.3.2. Optik Özellikler..... | 35 |
| 4.4. CuInSe ₂ İnce Filmlerinin Optik ve Elektriksel Özellikleri..... | 37 |
| 4.4.1. Elektriksel Özellikler..... | 37 |
| 4.4.2. Optik Özellikler..... | 39 |
| 4.5. SnO ₂ /CuInSe ₂ İnce Film Güneş Pilleri..... | 41 |
| BÖLÜM 5: SONUÇLAR VE TARTIŞMA..... | 42 |
| KAYNAKLAR..... | 44 |
| ÖZGEÇMİŞ..... | 47 |



SİMGELER DİZİNİ

| | |
|----------|---|
| η | Dönüştürme verimi |
| I_{sc} | Kısa devre akımı |
| V_{oc} | Açık devre gerilimi |
| R | Direnç |
| P_m | Maksimum güç |
| FF | Dolum faktörü |
| E | Elektrik alanı |
| I_m | Maksimum güce karşılık gelen akım |
| V_m | Maksimum güce karşılık gelen gerilim |
| P_{in} | Pil üzerine gelen güneş enerjisi |
| T_a | Alttaban sıcaklığı |
| k | Boltzmann sabiti |
| d | İnce film kalınlığı |
| d_d | Dört nokta ölçerden okunan kalınlık |
| d_t | Tartım yöntemiyle bulunan kalınlık |
| m_1 | Cam alttabanın film oluşturulmadan önceki kütlesi |
| m_2 | Cam alttabanın film oluşturulduktan sonraki toplam kütlesi (cam + film) |
| m | Filmin kütlesi |
| ρ | İnce filmin yoğunluğu, öz direnç |
| a | İnce filmin eni |
| b | İnce filmin boyu |
| V | hacim |
| M | Molarite |
| n | Mol sayısı |
| M_A | Çözeltiye katılan maddenin molekül ağırlığı |
| R_1 | V_{AB}/I_{CD} oranı olarak Van der Pauw direnci |
| R_2 | V_{BC}/I_{DA} oranı olarak Van der Pauw direnci |
| t_p | Püskürtme süresi |
| ρ_d | Dört nokta ölçerden okunan öz direnç |
| ρ_v | Van der Pauw yöntemiyle ölçülen öz direnç |
| σ | İletkenlik |
| KO | Kalay oksit örneklerini temsil eder |
| CIS | CuInSe ₂ örneklerini temsil eder |

ŞEKİLLER DİZİNİ

| | Sayfa |
|---|-------|
| Şekil 1.1. Tek kristal silisyum güneş pili..... | 3 |
| Şekil 1.2. Bir güneş pili yapısının temel kesimleri..... | 4 |
| Şekil 3.1. Püskürtme yönteminde yaygın olarak kullanılan bazı başlık tipleri..... | 10 |
| Şekil 3.2. Damlacık büyüklüğü ile film oluşumu arasındaki ilişki..... | 11 |
| Şekil 3.3. Havaya ve neme karşı hassas olan maddelerin kullanıldığı kapalı inert atmosfer otamı..... | 14 |
| Şekil 3.4. Film hazırlamada kullanılan alttaban ısıtıcısı sıcaklığının zamanla eğişi mi..... | 16 |
| Şekil 3.5. Püskürtme yöntemiyle kalay oksit ince filmi hazırlamada kullanılan deney düzeneği..... | 17 |
| Şekil 3.6. Püskürtme yöntemiyle CuInSe ₂ ince filmlerini hazırlamada kullanılan deney düzeneği..... | 19 |
| Şekil 3.7. Dört nokta ölçer yöntemiyle ince filmlerde özdirenç ölçümü..... | 20 |
| Şekil 3.8. Van der Pauw yöntemiyle özdirenç ölçümü devresi..... | 21 |
| Şekil 3.9. SnO ₂ /CuInSe ₂ ince film güneş pillerinin şematik gösterimi..... | 22 |
| Şekil 3.10. Farklı ışın kaynaklarının spektral dağılımı..... | 23 |
| Şekil 3.11. Güneş simülatörleri ile yapılan ölçümlerde kullanılan deney düzeneği..... | 24 |
| Şekil 3.12. Bir güneş pilinin karakteristik eğrisi..... | 24 |
| Şekil 3.13. Bir güneş pilinin karakteristik I-V eğrisi ve parametreleri..... | 25 |
| Şekil 4.1. SnO ₂ ince filmlerinde tartım yöntemiyle bulunan kalınlığın farklı püskürtme sürelerine göre değişimi..... | 27 |
| Şekil 4.2. CuInSe ₂ ince filmlerinin tartım yöntemiyle bulunan kalınlıklarının püskürtme süresine göre değişimi..... | 29 |
| Şekil 4.3. Bazı SnO ₂ ince filmlerinde özdirencin alttaban sıcaklığına göre değişimi..... | 30 |
| Şekil 4.4. Bazı SnO ₂ ince filmleri özdirencinin çözeltiye katılan SnCl ₄ oranına göre değişimi..... | 31 |
| Şekil 4.5. Van der Pauw yöntemi ile ölçülen SnO ₂ ince filminin özdirencinin alttaban sıcaklığıyla değişimi..... | 32 |
| Şekil 4.6. SnO ₂ ince filmi iletkenliğinin kalınlıkla değişimi..... | 33 |
| Şekil 4.7. KO-10 nolu SnO ₂ ince filminin ölçülen özdirençlerinin konumdan konuma değişimi (T _a =390 °C)..... | 34 |

| | |
|---|----|
| Şekil 4.8. KO-15 nolu SnO ₂ ince filminin ölçülen öz dirençlerinin konumdan konuma değişimi (T _a =315 °C)..... | 34 |
| Şekil 4.9. Değişik SnO ₂ ince filmleri optik geçirgenliklerinin dalga boyuna göre değişimi | 36 |
| Şekil 4.10. Değişik SnO ₂ ince filmleri optik geçirgenliklerinin dalga boyuna göre değişimi..... | 36 |
| Şekil 4.11. Değişik SnO ₂ ince filmleri optik geçirgenliklerinin dalga boyuna göre değişimi..... | 37 |
| Şekil 4.12. Bazı CuInSe ₂ ince filmleri öz direncinin kalınlığa göre değişimi | 39 |
| Şekil 4.13. Bazı CuInSe ₂ ince filmlerinin optik geçirgenliklerinin dalga boylarına göre değişimi..... | 40 |



ÇİZELGELER DİZİNİ

| | Sayfa |
|---|-------|
| Çizelge 3.1. SnO ₂ ince filmlerinin hazırlanmasında kullanılan deney parametreleri | 17 |
| Çizelge 3.2. CuInSe ₂ ince filmlerini hazırlamada kullanılan deney parametreleri | 18 |
| Çizelge 4.1. Bazı SnO ₂ ince filmlerinin farklı püskürtme sürelerine göre kalınlık değerleri | 27 |
| Çizelge 4.2. Bazı CuInSe ₂ ince filmlerinin farklı püskürtme sürelerine göre kalınlıkları..... | 28 |
| Çizelge 4.3. Bazı SnO ₂ ince filmlerinin elektriksel özelliklerinin SnCl ₄ oranına ve alttaban sıcaklığına göre değişimi | 30 |
| Çizelge 4.4. Bazı SnO ₂ ince filmlerinin özdirenç, iletkenlik ve kalınlık değerleri..... | 32 |
| Çizelge 4.5. Farklı sıcaklıklarda hazırlanan KO-10 ve KO-15 nolu SnO ₂ ince filmlerinin değişik konumlarda ölçülen özdirençleri | 33 |
| Çizelge 4.6. Çeşitli SnO ₂ ince filmleri % optik geçirgenliklerinin çeşitli dalgaboylarındaki değerleri | 35 |
| Çizelge 4.7. Hazırlanan bazı CuInSe ₂ ince filmlerinin özdirençleri ve iletkenlikleri ve iletkenlik tipleri | 38 |
| Çizelge 4.8. Bazı CuInSe ₂ ince filmlerinin özdirenç ve kalınlık değerleri..... | 38 |
| Çizelge 4.9. CuInSe ₂ 'nin bazı optik ve elektriksel özellikleri..... | 39 |
| Çizelge 4.10. Bazı CuInSe ₂ ince filmlerinin ölçülen dalgaboylarında % olarak optik geçirgenlikleri | 40 |

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Güneş pilleri, yapı itibariyle güneşten aldığı enerjiyi (ışınları) doğrudan elektrik enerjisine dönüştürme özelliğine sahiptirler. Bu yüzden, evvela güneş enerjisinden yararlanmanın tarihi serüvenine kısaca bir göz atmakta fayda vardır.

1.1. Geçmişten Günümüze Güneş Enerjisi

Dünyada bugün, çok değişik enerji kaynakları kullanılmaktadır. Bunları iki grupta toplamak mümkündür: Tabii haldeki enerji kaynakları ve dıştan beslemeli enerji santralleri. Petrol, kömür, odun, doğal gaz, güneş enerjisi, rüzgar enerjisi, jeotermal enerji v.s. birinci gruba, kömürle işleyen termik santraller, çekirdek enerjilerinden elde edilen nükleer fisyon ve nükleer füzyon, kaynağı su olan hidroelektrik santrallerden elde edilen enerji v.s. ise ikinci gruba örnek olarak verilebilir. Günlük hayatın enerji ihtiyacının tamamı bu saydığımız kaynaklardan sağlanmaktadır.

Dünya nüfusunun sürekli artması ve teknolojik gelişmeler, beraberinde artan bir enerji talebi de getirmektedir. Bundan dolayı, doğal enerji kaynakları ihtiyaçlara cevap verememekte, dıştan beslemeli enerji kaynaklarının üretimine gidilmektedir. Kurulan bu sistemler pahalıya mal olmakta, çevreyi kirletmekte (Gökova Termik Santrali çevre kirliliği yaptığı gerekçesiyle tepkilere sebep olmuş ve hala çalışmaz vaziyette bekletilmektedir) ve hayatı olumsuz yönde etkilemektedir (Çernobil faciası tüm canlılar üzerinde olumsuz etki meydana getirmiştir). Bu olumsuzluklar, bilim adamlarını daha değişik enerji kaynakları üzerinde kafa yormaya yöneltmektedir.

İşte, alternatif bir enerji kaynağı olarak, petrol ve mevcut diğer enerji kaynaklarına göre kıyaslanamayacak kadar uzun ömürlü ve bitmek tükenmek bilmeyen bir kaynak olan *güneş enerjisi* insanlığın hizmetine hazır bulunmaktadır. Dünyanın ilk yaratılmasından bu yana var olan, insanlık tarihinde enerji kaynağı olarak değişik şekillerde kullanılan bu kaynağın tarihi seyrine kısaca göz atalım.

Yapılan araştırmalara göre, ilk defa Sokrat (M.Ö. 400), evlerin güney yönüne fazla pencere koyarak güneş ışığının içeri girmesinin sağlanabileceğini ve kuzey tarafını yüksek yaparak rüzgarın önlenmesi gerektiğini belirtmiştir. Archimed'in (M.Ö. 250) iç bükey aynalar kullanarak güneş ışığını Sirakuza'yı kuşatan gemiler üzerinde odaklaştırdığı ve bu sayede gemileri yaktığı ileri sürülmektedir. Güneş enerjisi konusundaki çalışmalar 1600 yılında Galileo'nin merceği bulmasıyla artmıştır. 1725 yılında Fransa'da ilk defa Belidor tarafından, güneş enerjisi ile çalışan bir pompa yapılmıştır. 1839 yılında, bir elektrolite daldırılan iki elektrot arasında ışığa bağlı bir

gerilim oluşumu gözlenmiştir. Katı bir sistem olan selenyumda aynı olaya 1876 yılında rastlanmıştır. Güneş enerjisi ile ilgili ilk kitap ise 1869 yılında, Mouchot (Muşo) tarafından “La Chaleur Solarie et Ses Applications Industrielles (Güneş Enerjisi ve Sanayide Kullanımları)” adı altında yayınlanmıştır. Mouchot, 1878 yılında, yine ilk defa güneş enerjisi ile çalışan bir soğutucuda, bir buz bloku elde etmiştir. 1913 yılında Shuman ve Boys, güneş enerjisinden faydalanarak, parabolik aynalar yardımı ile bir buhar üreticisi yapmışlardır.

Birinci Dünya Şavaşı ve sonrasında petrol çeşitli taşıt araçlarında ve enerji üretiminde kullanıldığından önem kazandı. Bundan dolayı, güneş enerjisi ile ilgili yapılan çalışmalar 1954 yılına kadar araştırma düzeyinde kalmıştır. Araştırmalarla ilgili ilk önemli toplantı 1954 yılında Yeni Delhi’de yapılmış ve bu toplantıda “Uluslararası Güneş Enerjisi Derneği (International Solar Energy Society)” adı altında bir dernek kurulması kararlaştırılmıştır.

Yukarıda görüldüğü gibi, güneş enerjisinden yararlanma çalışmaları oldukça eski olmasına rağmen, bundan elektrik enerjisi elde etmeye yönelik araştırmalar, içinde bulunduğumuz yüzyılda, özellikle son çeyrek yüzyıl içerisinde hız kazanmıştır.

1.2. Güneş Enerjisinin Elektrik Enerjisine Dönüşümü

Ülkemiz, güneş enerjisi yönünden zengin bir konuma sahiptir. 36° - 42° enlemleri arasında yer alması ve bir bölümünün “*güneş kuşağı*” adı verilen bir bölgede bulunması, ülkemizde güneş enerjisinden elektrik enerjisi elde etme çalışmalarına itici bir sebep olmuştur.

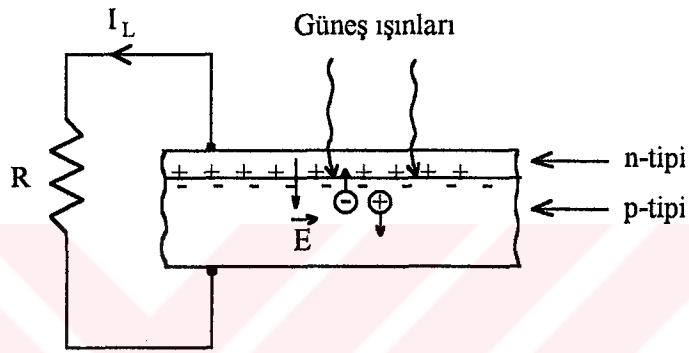
Yapılan araştırmalar neticesinde güneş enerjisini elektrik enerjisine dönüştürebilen, *güneş pilleri* olarak adlandırılan aygıtlar bulundu. Bu güneş pilleri sayesinde, ucuz ve temiz bir şekilde elektrik enerjisi elde edilebilmektedir. Güneş pilleri güneşten aldığı ışınları (enerjiyi), yapısında meydana gelen bazı olaylarla, doğrudan elektrik enerjisine dönüştürme özelliğine sahiptirler. Bu da tükenme eğilimi gösteren diğer enerji kaynaklarına göre, güneş enerjisinin bir üstünlüğüdür. Dünya var oldukça, onunla beraber aynı sistemin bir parçası olan güneş de insanlığın hizmetinde bulunmaya devam edecektir.

1.3. Güneş Pilleri ve Yapıları

Güneş enerjisinin (ışınlarının) elektrik enerjisine dönüştürülmesini sağlamak için geliştirilmiş aygıtlara *güneş pili* adı verilir.

Güneş pili basit olarak şöyle anlatılabilir: Bir güneş pili, bir yarı iletken, örneğin silisyumda n ve p tipi bölgeler oluşturmakla yapılabilir. Oluşturulan bu n ve p bölgelerinin

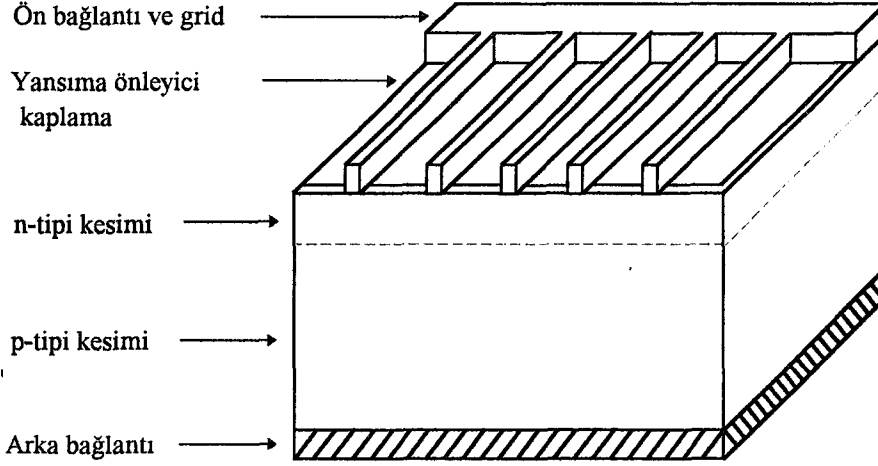
kavşak kesiminde doğal olarak bir elektrik alanı kurulur. Güneş ışınları bu kavşakta veya kavşağa yakın yerlerde elektron-deşik çiftleri oluşturduğunda, kavşaktaki elektrik alanı elektronların n-bölgesine, deşiklerin de p-bölgesine geçmesini sağlar. Sonuçta, başlangıçta nötr olan n ve p-bölgeleri sırasıyla negatif ve pozitif yüklenmiş gibi olur (Engin 1995). Yapının iki ucu bir dış devreye bağlandığında bu yükler akarak elektrik akımı oluşur (Şekil 1.1). Oluşan bu akım doğru akım olup güneş ışınları pil yüzeyine düştüğü sürece meydana gelmeye devam eder. Elde edilen doğru akıma fotovoltaik akım, bu akımı oluşturan olaya da fotovoltaik olayı denilmektedir. Bir güneş pili yapısının şematik gösterimi Şekil 1.2’de verilmiştir.



Şekil 1.1. Tek kristal silisyum güneş pili.

Güneş pilleri homokavşaklı ve heterokavşaklı olmak üzere iki tür yapıdadır. p-n kavşağının her iki yanı aynı yarı iletkenlerden oluşan, yalnız katkılama tipi değişen güneş pili yapılarına homokavşaklı (örneğin Si güneş pilleri), kavşağın her iki yanı farklı iki yarı iletkenlerden oluşan yapılara ise heterokavşaklı güneş pili denir ($\text{SnO}_2/\text{CuInSe}_2$, $\text{CdS}/\text{Cu}_2\text{S}$, $\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{S}$ vb. gibi).

Bugün kullanılan güneş pillerinin çoğu tek kristal silisyumdan yapılan homokavşaklı Si güneş pilleridir. Gerek silisyumun saflaştırılması, gerekse tek kristal silisyumun pil haline dönüştürülmesi pahalıya gelmektedir. Fakat bu pillerin verimleri yüksektir (yaklaşık % 15-20). Diğer taraftan verimi düşük ve maliyeti ucuza gelen polikristal (verimi yaklaşık % 15), amorf (verimi yaklaşık % 10) ve daha az saf Si güneş pilleri de tercih edilmektedir (Engin 1995).



Şekil 1.2. Bir güneş pili yapısının temel kesimleri.

Güneş pillerinin verimlerinin artırılabilmesi için; yarı iletkenin yasak enerji aralığı güneş spektrumunun tamamından yararlanmaya imkan sağlamalı, yarı iletkenin soğurma katsayısı yeterince büyük olmalı, p-n eklemi uygun derinliğe yerleştirilmeli ve yansımaları önlemek için uygun bir kaplama yapılmalıdır.

1980’li yılların başında güneş pilleri için yeni üretim yöntemleri geliştirilerek heterokavşaklı güneş pilleri de küçük çapta üretilmeye başlanmıştır. Bu üretim yöntemlerinden birisi de püskürtme yöntemi (spray pyrolysis) olup bu yöntemle ucuz ince film güneş pilleri yapılabilmektedir.

Güneş pillerinin, yeni yapım teknikleri geliştirilerek, bol miktarda yapılmasını sağlanmış, bu sayede fiyatları da gün geçtikçe azalmıştır. Bu gelişmelerin güneş pillerinin maliyetini gelecekte daha fazla düşüreceği tahmin edilmektedir.

1.4. Güneş Pillerinin Kullanım Alanları

Güneş pilleri, özellikle milli elektrik şebekesinin olmadığı yerleşim bölgelerinde veya ulaşımı zor olan yerlere elektrik enerjisi sağlamada kullanıldığında ekonomik olacak kapasitededir. Bu yüzden, bu bölgelerin güneş pilleriyle donatımı az da olsa dışa enerji bağımlılığımızı azaltacaktır.

Güneş pilleri 1958 yılından beri yapay uydulara elektrik enerjisi sağlamada kullanılmaktadırlar. 1970’li yılların başında ortaya çıkan petrol krizinden dolayı cazibesi artan güneş pilleri dünyanın çeşitli bölgelerinde değişik amaçlar için yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. 1970’li yılların sonuna gelindiğinde yeryüzü kullanımının uzay kullanımını oldukça geçtiği görülmektedir.

Güneş pillerinin kullanım alanları gün geçtikçe artmaktadır. Başlangıçta, yapay uydulara enerji kaynağı olarak düşünülen bu piller özellikle yerleşim merkezlerinden uzakta bulunan; deniz fenerleri, otomatik meteoroloji aletleri, demir yolları, karayolları geçitleri, orman gözetleme kuleleri ve yelkenli botlar gibi ilk akla gelebilecek yerlerde enerji kaynağı olarak kullanılmaktadırlar. Bunlara ek olarak telsiz, telefon, hesap makinası kol saati gibi az elektrik enerjisiyle çalışabilen cihazlarda da kullanılarak günlük hayatın bir parçası haline artan bir hızla gelmektedirler.

Bu çalışmada SnO_2 ve CuInSe_2 ince filmlerinin püskürtme yöntemiyle hazırlanması, optik ve elektriksel özelliklerinin incelenmesi ve bu filmlerden $\text{SnO}_2/\text{CuInSe}_2$ heterokavşaklı ince film güneş pilleri oluşturularak verimlerinin saptanması amaçlanmıştır.



BÖLÜM 2

LİTERATÜR BİLDİRİŞLERİ

Püskürtme yöntemi ilk olarak 1940 yılında optikçe geçirgen oksit filmlerin hazırlanması için ortaya atılmıştır. Bugün püskürtme yöntemi yaygın olarak CdO, SnO₂, In₂O₃, ZnO gibi oksit ince filmlerin eldesinde kullanılmaktadır.

SnO₂ geniş band aralıklı ($E_g > 3$ eV) bir yarı iletkenidir. Görünür bölgede yüksek optik geçirgenlik, yüksek elektrik iletkenlik, yansıma önleyici tabaka için uygunluk gösteren bir pencere materyalidir. Saydam ve iletken SnO₂ ince filmleri ilk kez 1942'de McMasters tarafından yoğun olarak araştırıldı. Son yıllarda SnO₂ ince filmleri fotovoltaiik teknolojisinde optikçe iletken ve elektrikçe iletken bir pencere gibi kullanılmaya başlanmıştır. Elektrikçe iletken SnO₂ metal-yarı iletken yapılarda metal elektrod gibi kullanılır, ayrıca bir toplayıcı gridin kullanılmasına gerek yoktur (Manificier ve ark. 1990).

SnO₂ ince filmleri geniş uygulama alanlarının olmasından dolayı yaygın olarak incelenmektedir. Uygulama alanlarından bazıları şunlardır:

- a) Foto-termal dönüşümlerde uygun bir ısı yansıtıcısı (Abass ve Mohammed 1986).
- b) Ucuz maliyetli heterokavşaklı güneş pillerinde saydam-iletken tabaka olarak kullanılması (Dubow ve ark. 1979; Sharman ve ark. 1980).
- c) SnO₂ yansıma indeksinin uygun olmasından dolayı GaAs ve Si üzerinde yansımayı önleyici katman olarak kullanılması (Abass ve ark. 1988).

Son yıllarda SnO₂ ince filmi güneş pili yapımında kullanılmaya başlanmıştır. Tek kristal Si üzerine püskürtmeyle SnO₂ oluşturulmasıyla meydana gelen SnO₂/n-Si güneş pilinin ölçülen verimi hava kütlesi bir (AM1) aydınlatılmasında % 12.3 ve yine polikristal Si üzerine püskürtmeyle SnO₂ oluşturulmasıyla meydana gelen SnO₂/n-Si güneş pilinin verimi (AM1) % 10.1'dir (Feng ve ark. 1979). Closed-Spaced Vapor Transport (CSVST) yöntemiyle elde edilen n-SnO₂/n-CdTe ve SnO₂/p-CdTe güneş pillerinin verimi (AM1) sırasıyla % 6 ve % 10'dur (Calderer ve ark. 1981). Püskürtme yöntemi kullanılarak oluşturulan CuInS₂/SnO₂:F güneş pilinin verimi (AM1) % 3'tür (Tiwari ve ark. 1987).

Antonaia ve ark. polikristal kalay oksit filmlerinin yapısal, optik ve elektriksel özelliklerini incelemiştir. Mobiliteyi 30-70 cm²/V·s arasında bulmuşlar, öz direncin

filmdeki F/Sn yüzde oranına göre üstel olarak azaldığını görmüşlerdir (Antonaia ve ark. 1992).

Çabuk püskürtme yöntemiyle $\text{SnO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ ince film güneş pillerini hazırlamış, SnO_2 ince filmlerinin optik geçirgenliğinin % 80-97 arasında olduğunu bulmuştur (Çabuk 1992).

CuInSe_2 'nin yüksek soğurma katsayısından ($10^4 - 10^5 \text{ cm}^{-1}$) ve uygun band aralığından ($\sim 1 \text{ eV}$) dolayı chalcopyrite yapıdaki CuInSe_2 ince filmlerinin güneş pili uygulamaları üzerine yoğun çalışmalar sürdürülmektedir. Stokiyometrik CuInSe_2 yarı iletken özellik göstermekle birlikte CuInSe_2 filmlerinin elektriksel özellikleri film yapısına oldukça bağlıdır (Kohiki ve ark. 1994).

Mooney ve Lamoreaux, püskürtme yöntemiyle CuInSe_2 filmleri hazırlamışlardır. Termodinamik hesaplamalardan CuInSe_2 'nin CuCl_2 , InCl_3 ve N,N-dimetilselenüre (N,N-dimethylselenourea) sıvı çözeltisinden hazırlanabildiğini tespit etmişlerdir. CuCl , InCl_3 ve N,N-dimetilselenüre çözeltilerinin karışımından yaklaşık 30 dakika sonra tortu oluştuğunu tespit etmişlerdir (Mooney ve Lamoreaux 1986).

Brown ve Bates, kimyasal püskürtme yöntemiyle $\text{CuInSe}_2/\text{CdS}$ güneş pillerini hazırlamış, bu pillerin katmanlarını oluşturan CuInSe_2 ve CdS ince filmlerinin oluşumu esnasında meydana gelen kimyasal reaksiyonlar arasındaki benzerlikleri incelemişlerdir. Öz direnci p- CuInSe_2 için $\sim 0.01 \Omega \cdot \text{cm}$, n- CuInSe_2 için $10-10000 \Omega \cdot \text{cm}$ bulmuşlardır (Brown ve Bates 1990).

Tomar ve Garcia, $\text{CuInSe}_2/\text{CdS}(\text{In})$ güneş pilleri üzerine çalışmışlardır. $\text{SnO}_2/\text{In}_2\text{O}_3$ kaplanmış cam üzerine CuInSe_2 hazırlamışlar ve oluşturdukları güneş pilinin fotovoltaj verimini % 0.8-1.2 bulmuşlardır. Aynı araştırmacılar püskürtme yöntemiyle $\text{ZnO}/\text{p-CuInSe}_2$ ince film güneş pilleri hazırlamışlar ve bu güneş pilleri veriminin % 2'yi geçtiğini belirtmişlerdir (Tomar ve Garcia 1982).

Bates ve ark. püskürtme yöntemiyle $\sim 1 \mu\text{m}$ kalınlığında ve değişik alttaban sıcaklıklarında CuInSe_2 filmleri hazırlamışlar ve bu filmlerin fotovoltaj uygulamalar için ısı davranışını incelemişlerdir. Püskürtme hızının 2.5 mL/dak , CuCl , InCl_3 ve N,N-dimetilselenüre karışımından oluşan çözelti konsantrasyonunun 0.001 M olduğunu, iletkenlik tipini p, öz direnci $0.1 \Omega \cdot \text{cm}$, soğurma katsayısını $10^5 - 10^6 \text{ cm}^{-1}$ ve band aralığını yaklaşık 1.0 eV olarak bulduklarını rapor etmişlerdir (Bates ve ark. 1982).

Haba ve ark., kimyasal püskürtme yöntemiyle hazırladıkları CuInSe_2 'nin elektriksel ve yapısal özellikleri üzerine In_2O_3 'in etkisini incelemişlerdir. Çeşitli film örneklerinde, In_2O_3 'in azalmasıyla öz direncin (öz direnç $0.008-30 \Omega \cdot \text{cm}$ arasında değişmekte) ve mobilitenin (mobilite $0.09-0.9 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ arasında değişmekte) arttığını,

taşıyıcı tipinin p olduğunu, taşıyıcı konsantrasyonunun azaldığını (taşıyıcı konsantrasyonu 8.7×10^{21} - $2.3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ arasında değişmekte) rapor etmişlerdir (Haba ve ark. 1988). Aynı araştırmacılar, püskürtme yöntemiyle hazırladıkları CuInSe_2 'de In_2O_3 'ün varlığında olan yapısal kusurların karakterizasyonu üzerine çalışmışlar, bu kusurların elektriksel özdirenç, Hall mobilitesi ve optik soğurma ile ayırt edilebileceğini belirtmişlerdir. Optik soğurma katsayısını 1.02 eV'ta 10^4 - 10^5 cm^{-1} arasında ölçmüşlerdir (Haba ve ark. 1990).

Damaskinos ve ark., CuInSe_2 -(CdZn)S güneş pillerini buharlaştırma yöntemiyle hazırlamışlardır. (CdZn)S filmini CuInSe_2 üzerine oluşturarak pil oluşturmuşlardır. Zn'nin (CdZn)S'de bulunma oranına göre elde edilen verim incelenmiş, açık devre gerilimini Zn % 0 iken 394 mV, % 12 iken 400 mV, % 25 iken 414 mV olarak, kısa devre akımını ise Zn % 0 iken 31.1 mA/cm^2 , % 21.9 iken 32.6 mA/cm^2 , % 25.6 iken 33.8 mA/cm^2 olarak bulmuşlardır. Hazırlanan bu güneş pilleri verimlerinin ise % 10'dan büyük olduğunu rapor etmişlerdir (Damaskinos ve ark. 1989).

Subbaramiah ve Raja, p-CuIn($\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$)₂/n-CdZnS:I ince film güneş pillerini tamamen püskürtmeyle hazırlamışlar ve incelemişlerdir. 100 mW/cm^2 'lik bir ışık kaynağı altında açık devre gerilimini 325 mV, kısa devre akımını 10.3 mA/cm^2 , dolun çarpanını 0.33 ve verimi % 1.1 olarak bulmuşlardır (Subbaramiah ve Raja 1994).

Bougnot ve ark. kimyasal püskürtme yöntemiyle CuInSe_2 ince filmlerini hazırlamışlar, özellikle alttaban sıcaklıklarına ve atomik oranlara göre bu filmlerin kristalografik, optik ve elektriksel özelliklerini incelemişlerdir. CuInSe_2 'nin 0.96-1.04 eV doğrudan band aralıklı, p-tipi bir yarı iletken olduğunu belirtmişlerdir. Özdirençin; alttaban sıcaklığıyla arttığını, Cu:In oranına göre ise azaldığını, yine optik geçirgenliğin alttaban sıcaklığıyla arttığını tespit etmişlerdir. Görünür bölgede α soğurma katsayısının, 300°C 'de, 10^5 cm^{-1} olduğunu bulmuşlardır (Bougnot ve ark. 1986).

BÖLÜM 3

MATERYAL ve METOD

3.1. Püskürtme Yöntemi

Püskürtme yöntemi ilk olarak 1940 yılında saydam oksit filmlerin hazırlanması için ortaya atılmıştır. Bu yöntem, kolay, ucuz ve pratik olduğundan en yaygın şekilde kullanılan film hazırlama tekniklerinden birisidir.

Bu yöntemi ilk olarak Chamberlin ve Skarman (1966) sülfid ve selenit ince filmlerini hazırlamada kullanmışlardır. Bu bilim adamları daha sonra bu yöntemden yararlanarak verimi % 2 olan $CdS/Cu_{2-x}S$ ince film güneş pilleri hazırladılar. Stanford Üniversitesi'nde Bube ve arkadaşları bu yöntemi geliştirerek bir çok bileşik yarı iletkenlerin eldesinde kullandılar (Bube 1976). Bu grup $Zn_xCd_{1-x}S$ ve Cd_xS_{1-x} filmlerinin hazırlanmasında da aynı yöntemi başarılı bir şekilde kullandılar. Adı geçen grup daha sonraları, $ZnCdS$ filmleri, p-tipi tek kristal $CdTe$ tabakalar üzerinde elde ederek, % 6-8 verimli güneş pilleri oluşturmuşlardır.

Bube'nin çalışmalarına paralel olarak, Montpellier Üniversitesi'ndeki bir grup bilim adamı 1978 yılında, II-VI bileşiklerinin, özellikle CdS ve Cu_2S 'in püskürtme yöntemiyle çökeltilmesi üzerinde çalışmalarını yoğunlaştırdılar. Ayrıca 1980 yılında, bu yöntemle hazırlanan CdS/Cu_2S yapıların verimlerinin artırılması ve kararlılıklarının düzeltilmesi amacıyla bir program başlatıldı.

Hindistan Teknoloji Enstitüsü'nde, Chopra ve ark. tarafından, püskürtme yöntemi üzerinde yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Bu bilim adamları $Zn_xCd_{1-x}S$ ince filmlerin hazırlanması ve bu filmlerin üzerine Cu_2S büyütülmesi konusunda araştırmalarda bulunmaktadır. Aynı enstitüde püskürtme yöntemi kullanılarak I-III-VI ternary (üçlü) yarı iletkenleri (örneğin $CuInSe_2$) hazırlanmıştır (Şafak 1989).

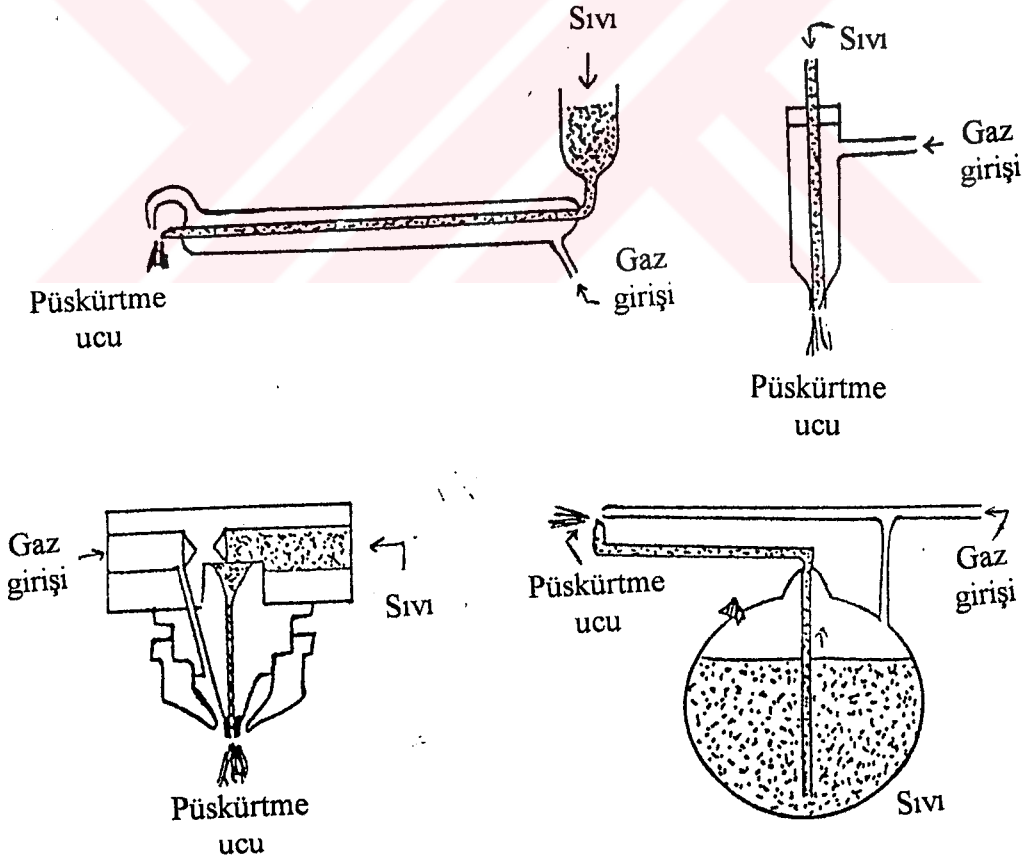
Fransa'da, Vedel yönetimindeki bir grub bilim adamı CdS ve $CdZnS$ ince filmlerin daha yüksek bir çökeltme hızı ile hazırlanması için, "havasız püskürtme yöntemi tekniği" geliştirdiler. Diğer taraftan Siefert (1984), metal oksitlerin çökeltme hızını iyileştirmek için "korana (corona) püskürtme yöntemi" olarak adlandırılan yeni bir kaplama tekniği ortaya atmıştır. Bu teknik, In_2O_3 ve SnO_2 'de çökeltme hızını % 80 civarında artırmıştır.

Texas, El Paso'da "Photon Power Inc." şirketinde, püskürtme yöntemi ile Cu_xS/CdS ince film güneş pillerin hazırlanması için yoğun çalışmalar yapılmakta ve 1983

yılında üretim hızı olarak, $1-6 \times 10^6$ feet/yıl'a ulaşmış bulunmaktadır. Bu, geniş olabilecek pazar gereksinimlerini karşılayamasa da önemli büyük bir gelişme ve ileri çalışmalar için bir ümit ışığıdır.

Püskürtme yöntemi, basit olarak, belli konsantrasyonlarda ince şekilde atomize edilmiş sulu çözeltinin, uygun bir sıcak alttabana püskürtülmesi işlemidir. Püskürtülecek çözeltide bulunan kimyasal maddeler şu koşulları sağlamalıdır: a) Isıl çözülmede, çözelti içindeki kimyasal maddeler, aktif kimyasal reaksiyonlara girebilecek, istenen ince film malzemesini oluşturabilecek köklere ve komplekslere sahip olmalıdır. b) Taşıyıcı sıvıyı içeren çözeltideki diğer bileşenler, alttaban sıcaklığında kolayca buharlaşabilmelidir.

Püskürtme yönteminde alttaban sıcaklığı, çökeltme işlemi için oldukça önemlidir ve çökeltilecek filmin gerek yapısı gerekse özellikleri üzerinde çok etkilidir. İstenecek sıcaklığın altında veya üstünde olduğu zaman cam alttaban yüzeyinde film oluşmamaktadır. Çökeltme işleminde püskürtme hızı, püskürtülen parçacıkların büyüklüğü ve püskürtme deseni, püskürtme başlığının geometrisine sıkı bir şekilde bağlıdır. Şekil 3.1'de yaygın olarak kullanılan bazı püskürtme başlıkları verilmiştir.

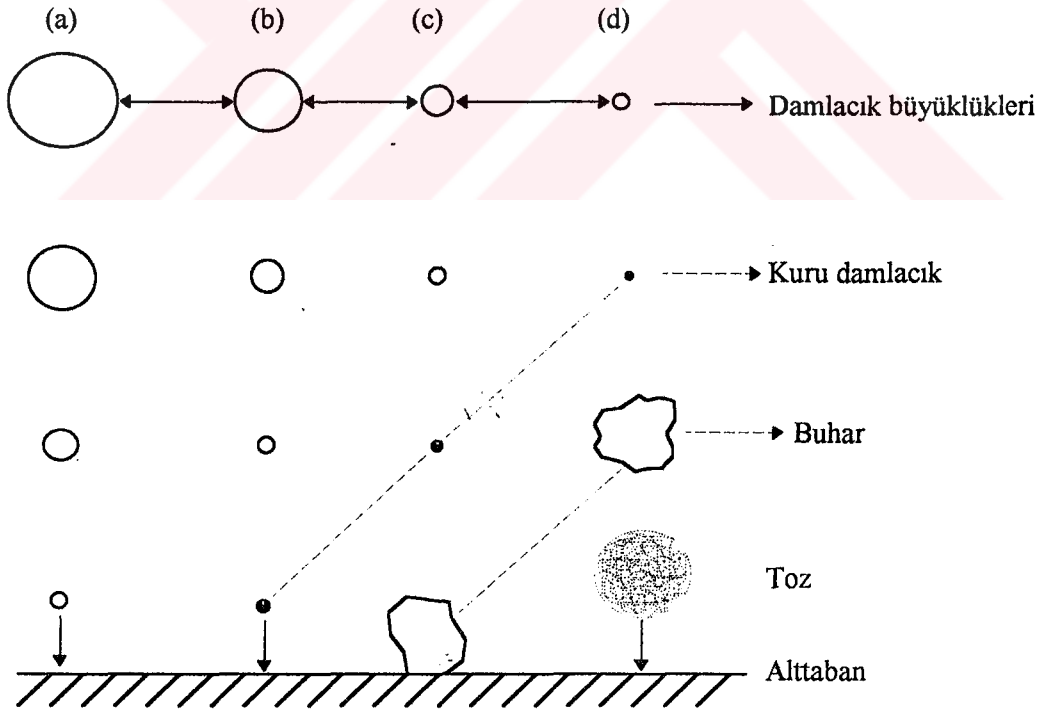


Şekil 3.1. Püskürtme yönteminde yaygın olarak kullanılan bazı başlık tipleri.

Geniş b6lgele 6keltmelerde, d6zenli bir film elde etmek için, p6sk6rtme başlığı veya alttaban belirli hızla d6nd6r6l6r ve 6keltilecek y6zey taranır. P6sk6rtme hortumunun ucundan, hazırlanan p6sk6rtme 6zeltisinin akışı sağlanır ve bu akışa sıkıştırılmış gaz p6sk6rt6lerek istenilen koşullarda atomizasyon sağlanır.

3.1.1 P6sk6rtme Y6nteminde Damlacık B6y6kl6đ6n6n Etkisi

P6sk6rtme y6nteminde dikkat edilmesi gereken 6nemli şartlardan birisi de p6sk6rt6len damlacık b6y6kl6đ6n6n ideal olmasıdır. Sıkıştırılmış gaz yardımıyla yukarıda anlatıldığı şekilde atomizasyon işleminden sonra gaz akışı, k66k damlacıkları ısıtılmış alttabana taşır. Damlacık b6y6kl6đ6, p6sk6rtme başlığının alttabana uzaklığı ve p6sk6rtme hızı ile orantılıdır. Uzaklığın ideal şartlarda seçimi, damlacık b6y6kl6đ6n6n alttabana ulaşması esnasında, film oluşması için 6nemli bir etkindir. Bu durumda p6sk6rtme 6zeltisi uygun sıcaklıktaki alttabana p6sk6rt6ld6đ6nde, oluşması istenen filmin bileşenleri dışındakilerin buharlaşarak uçması sağlanır. Damlacık b6y6kl6đ6 ile film oluşumu arasındaki ilişki şekil 3.2’de verilmiştir. 6keltme işlemi ile damlacık b6y6kl6đ6 arasındaki ilişki şu şekilde 6zetlenebilir:



şekil 3.2. Damlacık b6y6kl6đ6 ile film oluşumu arasındaki ilişki. (a) ok iri damlacık. (b) Orta b6y6kl6kte damlacık. (c) İdeal damlacık. (d) ok k66k damlacık.

a) Çok İri Damlacık Büyüklüğü

Bu durumda damlacığın, alttabana gidişi sırasında, damlacığın çevresinden alacağı ısı enerjisi, ısınmış alttabana ulaşmadan önce içerdiği çözeltideki malzemenin buharlaşmasına yeterli olmayabilir. Bu ise buharlaşmadan alttabana gelen çözeltinin buradan buharlaşmasına ve alttabanda yöresel nokta kusurları oluşturarak film kalitesinin düşmesine sebep olur.

b) Orta Büyüklükte Damlacık

Damlacıktaki çözeltinin tümü alttabana ulaşmadan hemen önce buharlaşarak geriye buharlaşmadan sonra arta kalan ve reaksiyona girebilecek parçacıklar bırakır. Bu artık maddeler alttabana çökerek burada erir ve sonuçta yine kusurlar oluşarak film kalitesinin düşmesine sebep olur.

c) İdeal Damlacık Büyüklüğü

Bu durumda çözeltide reaksiyon sonucu ortaya çıkan kimyasal maddelerden bir kısmı alttabana ulaşmadan önce tamamen buharlaşır. Daha sonra oluşması istenen filmin bileşenleri difüzyon yoluyla alttaban yüzeyine nüfuz ederler. Burada reaksiyona giren moleküller soğularak tabanda büyütme işlemine yol açarlar. Artık işe yaramayan ürünler ise buharlaşarak yüzeyden uzaklaşır.

d) Çok Küçük Damlacık

Damlacıklar püskürtme ucundan alttabana hareketleri sırasında tamamen buharlaşarak tüm reaksiyonun bitmesine yol açar. Bu durumda, ürün moleküller, mikrokristaller şeklinde yoğunlaşabilir ve alttaban üzerinde toplu bir çökelti oluşturur.

Görüldüğü gibi püskürtülen damlacıkların büyüklüğünün filmin kalitesi üzerinde büyük etkisi vardır. Aeresol (hava) akışı içerisinde bir elektrik alanının bulunması, çökeltme işlemi daha iyi bir duruma getirir. Siefert, akış içerisinde oluşturulan bir elektrik alanı ile, çökeltme veriminin % 80'e kadar çıkartılabileceğini göstermiştir. Bu işlemde hava damlacıkları, corona akımından dolayı yüklenir ve elektrik alan çizgileri boyunca, elektrot olarak davranan alttabana doğru hızlanır. Bu durumda alttabana doğru olan damlacık akışı daha kolay kontrol edilebilir ve özellikle çökeltme hızı artırılır (Corona Püskürtme Yöntemi).

Püskürtme hızını arttırmanın bir başka yolu havasız (vakumda) püskürtme yöntemidir. Bu teknikte, atomizasyon işlemi, çözeltiyi özel olarak hazırlanmış bir delikten yüksek basınç altında zorla püskürtmeyle gerçekleştirilir. Püskürtme ucundan çıkan damlacıklar, doğrudan alttabana ulaşabilecek yeterli hıza sahiptir. Yüksek miktarlarda

çözelti kullanılabilir ve taşıyıcı gazın alttabanda oluşturduğu soğutma gibi etkiler de ortadan kaldırılmış olur.

3.2. Cam Alttabanların Temizlenmesi

Film hazırlamada kullanılan alttabanların hazır hale getirilmesi üzerinde ilk detaylı çalışma Capers ve White tarafından yapıldı. Daha sonra Dinno çalışmalarında bu konuya daha fazla açıklık getirdi. Bu araştırmacılar cam alttabanları iyonik deterjan içerisinde ultrasonik olarak temizleyip saf su ve alkolden geçirip daha sonra kurutmuşlardır.

Bu çalışmada 2.5×7.5 cm boyutundaki camlar alttaban olarak kullanıldı. Cam temizleme işlemi düzgün ve sistemli bir şekilde yapıldı. Çünkü elde edilecek filmin özelliği ve kalitesi cam alttabanların temiz olmasına sıkı bir şekilde bağlıdır. Camların temizlenmesi ve hazır hale getirilmesi şu aşamalarda yapıldı: a) Camlar önce deterjanlı suda yıkandı. b) Daha sonra saf su ile yıkandı. c) Üzerinde olabilecek yağ lekelerinin ve organik maddelerin yok edilmesi için 3 dakika metil alkolde bekletilip kurutuldu. d) Son olarak izopropil alkolde 3 dakika tutularak kurutuldu.

3.3. Çözeltiye Katılacak Miktarların Hesaplanması

SnO₂ ve CuInSe₂ ince filmlerinin oluşması için gerekli olan kimyasal maddelerin her biri ayrı özelliktedirler. CuInSe₂ ince filmini oluşturan kimyasal maddeler katı, SnO₂'in ki ise sıvı halde olduklarından çözeltiye katılma miktarları katı ve sıvı olma durumlarına göre aşağıdaki gibi iki şekilde bulunur.

3.3.1 Kimyasal Maddelerin Katı Olması Durumu

M, molarite; n, mol sayısı; V, hacim olmak üzere,

$$M = \frac{n}{V} \quad (3.1)$$

fomülünden, molaritesi verilmiş bir maddenin mol sayısı bulunup çözeltiye katılma miktarı tayin edilebilir. CuInSe₂ ince filminin oluşması için gerekli olan (a) Bakır (II) klorür dihidrat (CuCl₂·2H₂O), (b) İndiyum klorür (InCl₃) ve (c) Dimetilselenüre (NH₂(CH₃)₂NCSe) maddelerinden oluşan karışımı hazırlamak istiyoruz. Bu üç madde aynı kapta, aynı anda karıştırıldığında çok kısa sürede reaksiyona uğrayıp çözelti özelliğini kaybettiğinden iki ayrı çözelti hazırlandı. Bunlardan (a) ve (b) maddeleri aynı kapta, (c) maddesi ise ayrı bir kapta hazırlandı. Örneğin, molaritesi 0.02 M olan 100 mL (= 0,1 L) çözelti hazırlamak için (a) ve (b) maddelerinin çözeltiye katılma miktarları, m

$$0,02 = \frac{n}{0,1} \text{ ve } n = 0,002 \text{ mol} \quad (3.2)$$

ve

$$n = \frac{m}{M_A} \text{ ve } m = nM_A \quad (3.3)$$

bağıntılarından, tayin edilebilir. M_A ilgili maddenin bir molünün kütlesidir. Buna göre karışıma katılan (a) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve (b) InCl_3 miktarları,

$$\begin{aligned} m_{(a)} &= (0,002)(170,4828) = 0,3409656 \text{ g} \\ m_{(b)} &= (0,002)(221,179) = 0,442358 \text{ g} \end{aligned} \quad (3.4)$$

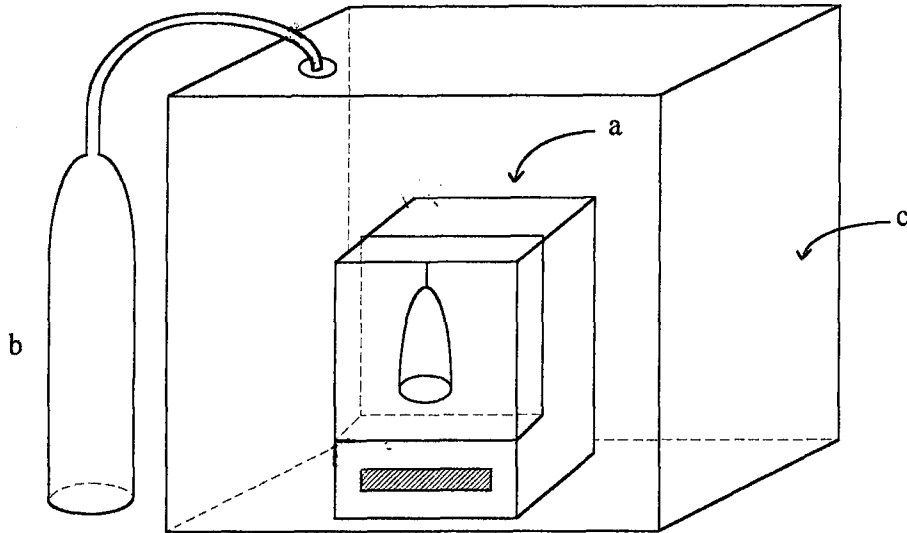
olur. (c) $\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2\text{NCSe}$ maddesinden de 0.02 M lık 100 mL'lik çözelti için katılacak madde miktarı aynı yoldan

$$m_{(c)} = (0,002)(151,0704) = 0,3021408 \text{ g} \quad (3.5)$$

olarak bulunur.

Adı geçen bu püskürtme çözeltisi bileşenleri bir kaba konulduktan bir süre sonra reaksiyona girdiklerinden, püskürtme iki çözültiden aynı miktar alınarak hazırlanan karışım bekletilmeden alttabanlara püskürtülerek CuInSe_2 ince filmleri elde edildi.

CuInSe_2 ince filmi oluşumunda kullanılan dimetilselenüre ($\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2\text{NCSe}$) maddesi ısıya, ışığa, neme ve havaya karşı hassas bir maddedir. İçerdiği Se atomu, d orbitali dolu olmadığından, bu boşluğu havadaki oksijen ile doldurup doyuma ulaşır. Yani Se atomu oksitlenerek SeO oluşur. Ayrıca havada su buharı bulunduğundan selenyum nem kaparak oksitlenme yapabilir. Bunun için dimetilselenürenin tartılması Şekil 3.3'te gösterilen bir düzenlemeyle azotlu bir ortamda yapıldı. Böylece adı geçen maddenin havayla ve nemle etkileşmesi önlendi.



Şekil 3.3. Havaya ve neme karşı hassas olan maddelerin tartımının yapıldığı kapalı inert atmosfer odası. (a) Terazî, (b) azot tüpü, (c) dış ortamdan yalıtım çeperi.

$\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2\text{NCSe}$ (Dimetilselenüre) maddesinin hassasiyetinden dolayı tartım işlemleri yukarıda değinildiği gibi inert atmosfer ortamında yapıldı. Tartımın kısa sürede bitmesi gerektiğinden yukarıda hesaplanan miktarlara yakın olması kaydıyla çözeltiye katılacak madde miktarı (m) tartılarak yanda hazır bulunan V hacimli çözücü sıvıya koyuldu. M, çözeltinin molaritesi; M_A , maddenin molekül kütlesi olmak üzere, (3.1) ve (3.3) bağıntıları birleştirilerek,

$$V' = \frac{m}{M_A M} \quad (3.6)$$

bağıntısı yardımıyla çözelti miktarı (hacmi) hesaplandı. $V'-V =$ sıvı miktarı, V'ye eklenecek istenen molaritede çözelti elde edildi.

3.3.2 Kimyasal Maddelerin Sıvı Olması Durumu

Molaritesi ve derişik çözelti yüzdesi verilen sıvı haldeki bir maddenin, hazırlanmak istenen bir çözeltiye katılım miktarı ise

$$M = \frac{1000 (\% x) V_M \rho}{V_H M_A} \quad (3.7)$$

bağıntısı yardımıyla bulunabilir. Burada M, molarite; % x, katılım miktarı hesaplanmak istenen sıvının (derişik çözeltinin) verilen saflık yüzdesi; V_M , kullanılmak istenen sıvı maddeden alınması gereken miktar (Bu miktar daha sonra saf su ile hazırlanmak istenen hacme (V_H) tamamlanır.); ρ , o maddenin yoğunluğu; V_H , hazırlanması istenen çözeltinin hacmi; M_A , o maddenin molekül kütlesidir. V hacimleri mL cinsinden alınıyorsa 1000 ile, litre cinsinden alınıyorsa 1 ile çarpılır. Örneğın, derişik çözelti yüzdesi % 37 olan HCl için 0,1 M lık 100 mL çözelti hazırlanmak istendiğinde;

$$0,1 = \frac{1000 \cdot 0,37 \cdot V_M \cdot 1,19}{100 \cdot 36,461} \text{ ve } V_M = 0,8281 \text{ mL} \quad (3.8)$$

olarak bulunur. Bu miktar daha sonra saf su ile 100 mL'ye tamamlanır. SnO_2 ince filmini oluşturmak için gerekli olan diğerkimyasallar SnCl_4 ve CH_3OH sıvı olduklarından 0.1 M'lık 100 mL çözeltileri aynı yolla hesaplanır.

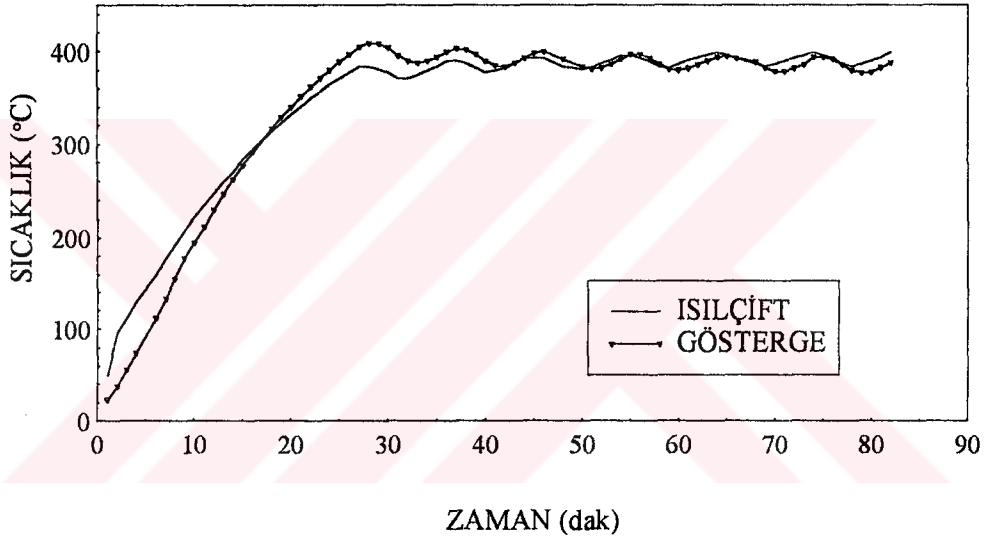
3.4. SnO_2 İnce Filmlerinin Püskürtme Yöntemiyle Elde Edilmesi

SnO_2 (kalay oksit) ince filminin özellikleri, kullanılan büyütme yöntemlerine ve filmin kalınlığına bağlıdır. Kalay oksit ince filmlerinin oluşturulması için farklı film büyütme yöntemleri kullanılmaktadır. Bunlardan bazıları şunlardır: Buharlaştırmayla oluşturulan kalay tabakasının oksitlenmesi, SnO_2 'nin inert atmosferde sputtering yoluyla çöktürülmesi, kalayın sputtering yöntemiyle çöktürülerek oksitlenmesi ve kimyasal buhar

çökeltmesiyle, buharlaştırma yoluyla SnO_2 'nin elde edilmesi. Bu çalışmada ise kimyasal püskürtme yöntemi kullanıldı.

Film kalitesi, alttaban sıcaklığı, püskürtme hızı ve film kalınlığı gibi deneysel parametrelerle ilgilidir. Aynı zamanda püskürtme başlığının çapı, püskürtme başlığının alttabandan uzaklığı, saf su oranı, çözeltideki metil alkol ve hidroklorik asit gibi deneysel parametrelerin iyi seçimi de iyi kalitede film elde edilmesinde önemlidir (Agashe ve ark. 1988).

Bu çalışmada, temizlenmiş camlar (bkz. Kesim 3.2) alttaban olarak, yaklaşık 400°C 'ye çıkabilen fırınlar da alttaban ısıtıcısı olarak kullanıldı. Bu alttaban ısıtıcısının sıcaklık-zaman değişimini gösteren grafiği Şekil 3.4'de verilmiştir.



Şekil 3.4. Film hazırlamada kullanılan alttaban ısıtıcısı sıcaklığının zamanla değişimi.

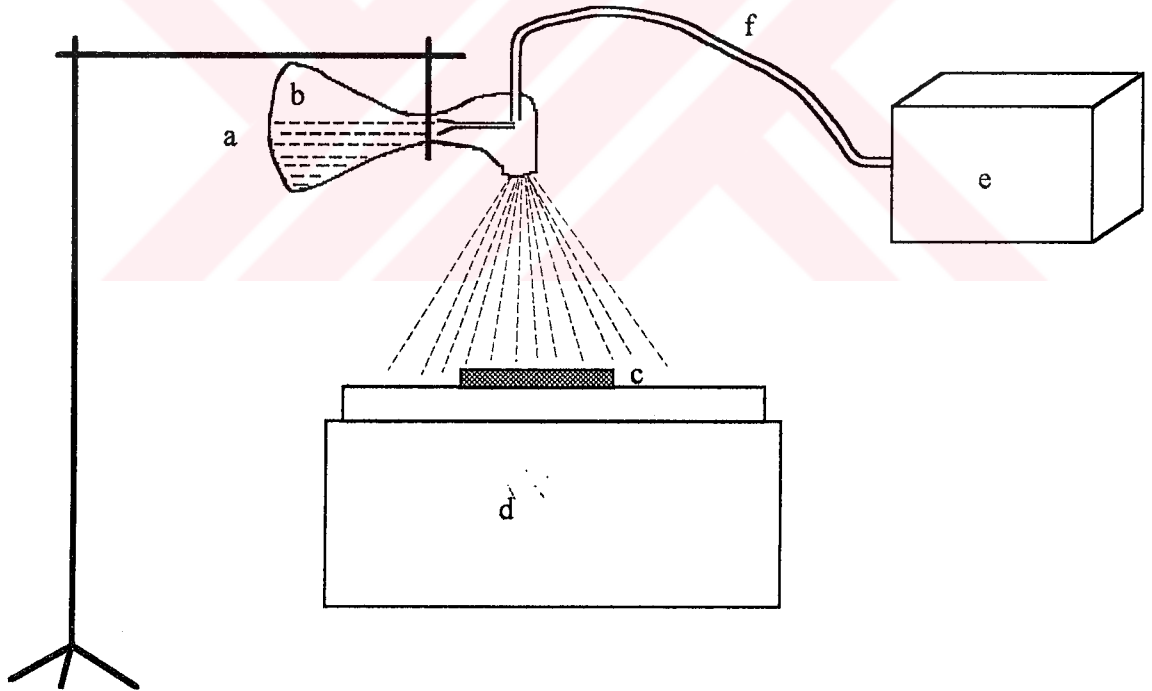
SnO_2 ince filmi hazırlamada kullanılan kimyasal maddeler sıvı halde olduklarından, herbirinden hacimce yüzde oranları şu şekilde alındı: SnCl_4 : % 2 - 5; H_2O : % 4 - 10; CH_3OH : % 83 - 91; HCl : % 3 - 8.

Çizelge 3.1'de verilen kimyasal bileşiklerin herbirinden değişik yüzde oranlarına göre alınarak hazırlanan çözelti, püskürtme kabına kondu; 300 ile 400°C arasında değişen sıcaklıklardaki cam alttaban üzerine 3-4 saniyelik periyotlarla püskürtülerek SnO_2 ince filmleri elde edildi. SnO_2 ince filmlerini oluşturmada kullanılan deney düzeneği Şekil 3.5'de gösterilmekte, deney parametreleri de Çizelge 3.1'de

verilmektedir. Bu filmlerin direnç, öz direnç, katman direnci ve kalınlık gibi özellikleri dört nokta ölçer (Four Point Probe) yardımıyla ölçüldü. Kalınlıklar ayrıca tartım yöntemiyle ölçüldü.

Çizelge 3.1. SnO₂ ince filmlerinin hazırlanmasında kullanılan deney parametreleri.

| | |
|--|--|
| Kimyasal bileşikler | SnCl ₄ , H ₂ O (Saf su), CH ₃ OH, HCl |
| Püskürtme başlığının çapı | 0,2 mm. |
| Püskürtme başlığının alttabana uzaklığı | 30 cm. |
| Cam alttaban sıcaklığı (T _a) | 300-400 °C |
| Püskürtme hızı | 5-10 mL/dak |



Şekil 3.5. Püskürtme yöntemiyle kalay oksit ince filmi hazırlamada kullanılan deney düzeneği. a) Püskürtme kabı, b) Püskürtme çözeltisi, c) Cam alttaban, d) Cam alttaban ısıtıcısı, e) Hava motoru, f) Hortum.

3.5. CuInSe₂ İnce Filmlerinin Püskürtme Yöntemiyle Elde Edilmesi

Şimdiye kadar yapılan araştırmalarda çeşitli yöntemlerle hazırlanan CuInSe₂ ince filmleri 0.1 ile 0.0005 M arasında değişen konsantrasyonlarda ve değişik püskürtme parametreleriyle oluşturulmuştur. Alttaban sıcaklıkları 150-400 °C arasında, püskürtme hızları ise dakikada 2-20 mL arasında değişmektedir. Bu çalışmada ise 0.02 M konsantrasyonla, 190±10 °C alttaban sıcaklığıyla ve Çizelge 3.2’de verilen püskürtme parametreleriyle CuInSe₂ ince filmleri hazırlandı.

CuInSe₂ ince filmi, üç element içerdiğinden, oluşması için üç kimyasal madde gerekmektedir. Bunlar, Cu için CuCl₂·2H₂O (Bakır (II) klorür dihidrat), In için InCl₃ (İndiyum klorür) ve Se için ise NH₂(CH₃)₂NCSe (N,N-dimethylselenourea) kimyasal maddeleridir.

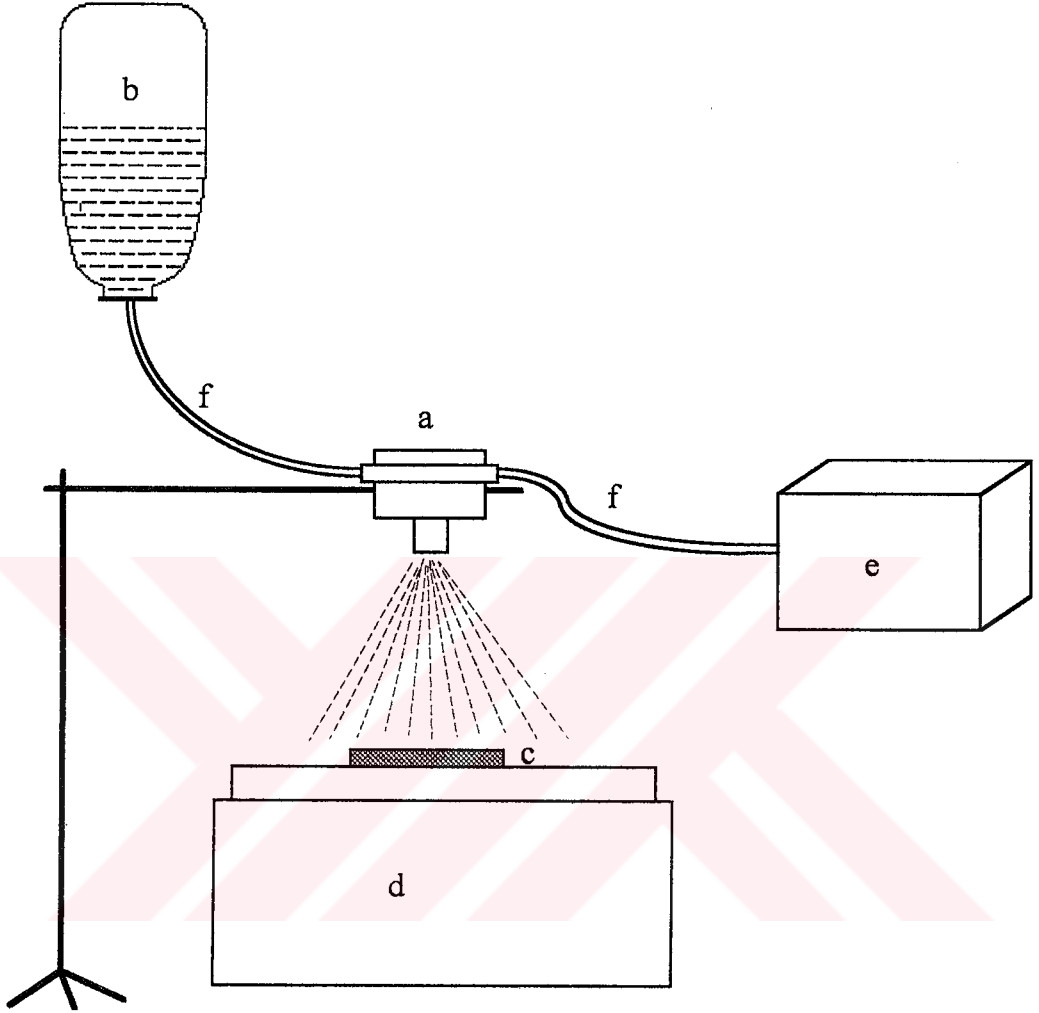
CuInSe₂ ince filmlerinin oluşması için kullanılan püskürtme çözeltisinin hazırlanması iki aşamada gerçekleştirildi. Çözücü olarak etil alkolün (CH₃CH₂OH) kullanıldığı çözeltilerden CuCl₂·2H₂O ve InCl₃ bir kaptaki, NH₂(CH₃)₂NCSe ise başka bir kaptaki 0.02 M konsantrasyonlu hazırlandı. Çünkü yukarıda adı geçen üç madde aynı kaptaki hazırlandığında, çok kısa sürede reaksiyona uğrayıp püskürtme çözeltisi bozunuma uğramaktadır. Bu nedenle iki ayrı çözelti hazırlamak zorunluluğu doğmuştur. Şekil 3.6’da CuInSe₂ filmlerinin hazırlanmasında kullanılan deney düzeneği görülmektedir.

Çizelge 3.2 CuInSe₂ ince filmlerini hazırlamada kullanılan deney parametreleri

| | |
|--------------------------------------|--|
| Kimyasal maddeler | CuCl ₂ ·2H ₂ O, InCl ₃ , NH ₂ (CH ₃) ₂ NCSe |
| Püskürtme çözeltisi | 0,02 M CuCl ₂ ·2H ₂ O + InCl ₃ + 0.02 M dimetilselenüre + etilalkol |
| Alttaban sıcaklığı (T _a) | 190 ± 10 °C |
| Başlık uzaklığı | 30 cm |
| Püskürtme çapı | 0.2 mm |
| Püskürtme hızı | 15 mL/dak |

Çizelge 3.2’de belirtilen kimyasal maddeler CuCl₂·2H₂O + InCl₃ + NH₂(CH₃)₂NCSe + CH₃CH₂OH şeklinde karıştırılıp cam alttabanlara püskürtüldüğü sırada, reaksiyon sonucu CuInSe₂, CO₂, (CH₃)₂NH, NH₃, HCl ve CH₃CH₂OH kimyasal maddeleri oluşmaktadır (Brown ve Bates). Bunlardan CuInSe₂ katı halde, diğerleri ise gaz halinde oluşmaktadır. CO₂ (karbondioksit), (CH₃)₂NH (dimetil amin),

NH_3 (amonyak), HCl (hidroklorik asit) ve $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (ethanol) vücut için zararlı olduğundan bu maddelerle çalışılırken dikkatli olmak zorunluluğu vardır.



Şekil 3.6. Püskürtme yöntemiyle CuInSe_2 ince filmlerini hazırlamada kullanılan deney düzeneği. (a) Püskürtme başlığı, (b) Püskürtme çözeltisi, (c) Cam alttaban, (d) Cam alttaban ısıtıcısı, (e) Hava motoru, (f) Hortum.

3.6. İnce Filmlerin Kalınlıklarının Bulunması

Hazırlanan SnO_2 ve CuInSe_2 ince filmlerinin kalınlıkları iki yolla bulundu. Tartım yöntemiyle ve dört nokta öz direnç ölçeriyle (FPP5000 FOUR POINT PROBE Veeco INSTRUMENTS INC).

Tartım yöntemiyle kalınlık hesabı yapıldığında şöyle bir yol izlendi: Cam alttaban kütlesi, film oluşturulduktan sonraki toplam kütlede çıkarıldı. Bu şekilde filmin kütlesi bulundu. Bunu formülize edersek, m_1 : Cam alttaban kütlesi, m_2 : Camın film oluşturulduktan sonraki toplam kütlesi (cam + film), m : Filmin kütlesi, olmak üzere

$$m = m_2 - m_1 \quad (3.9)$$

olur. Buna göre filmin kalınlığı (d); ρ : Filmin yoğunluğu ve $V = dab$: Filmin hacmi ise,

$$\rho = \frac{m}{V} \text{ veya } m = \rho V = \rho dab, \quad (3.10)$$

olmak üzere,

$$d = \frac{m}{\rho ab} \quad (3.11)$$

olarak bulunur. Burada a , cam alttaban üzerindeki filmin eni; b , filmin boyudur

Bu çalışmada tartım yöntemiyle film kalınlıkları bulunurken, gramdan sonra dört rakama dek duyarlı olan bir terazi kullanıldı. Kalınlıklar (3.11) bağıntısı yardımıyla hesaplandı.

3.7. Özdirenç Ölçümü

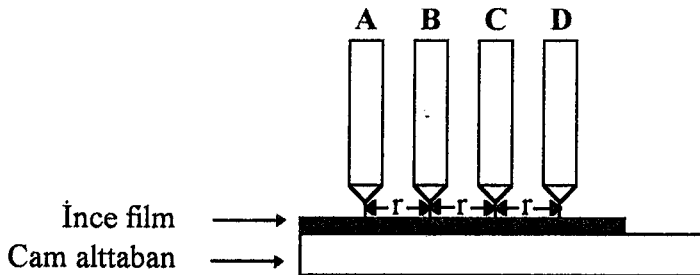
Bu çalışmada hazırlanan SnO_2 ve CuInSe_2 ince filmlerin özdirençlerinin ölçümünde iki yöntem kullanıldı. Bunlar dört nokta ölçer ve Van der Pauw yöntemleridir.

3.7.1. Dört Nokta Ölçer Yöntemi

Bu yöntemde göre Şekil 3.7'de görülen A ve D noktalarına küçük bir akım (I_{AD}) verilerek, B ve C noktaları arasındaki gerilim (V_{BC}) ölçülür. A ve B, B ve C, C ve D arasındaki mesafe aynı olmalıdır (r). Bu yöntemde göre,

$$\frac{1}{\rho} = \frac{I_{AD}}{2\pi V_{BC} \cdot r} \quad (3.12)$$

eşitliğinden yararlanarak özdirenç (ρ) hesaplanır. Burada film kalınlığı (d) r 'den büyük olmamalıdır.



Şekil 3.7. Dört nokta ölçer yöntemiyle ince filmlerde özdirenç ölçümü.

Bu çalışmada hazırlanan SnO₂ ve CuInSe₂ ince filmlerinin öz dirençleri dört nokta öz direnç ölçeri (FPP5000 FOUR POINT PROBE Veeco INSTRUMENTS INC) ile bulundu. Elde edilen öz direnç değerleri Bölüm 4'te verilmektedir.

3.7.2. Van der Pauw Yöntemi

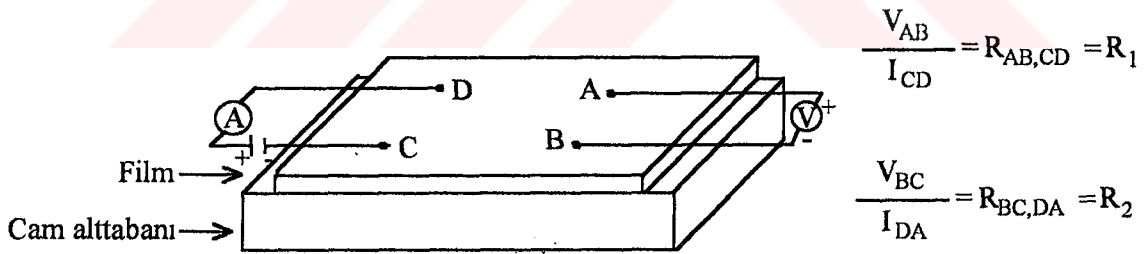
Van der Pauw yöntemiyle öz direnç ölçümü şöyle yapılır. d kalınlığındaki düzgün bir örneğe A, B, C, D gibi dört ohmmik bağlantı yapılır (Şekil 3.8). C ve D bağlantıları arasına bir I_{CD} akımı uygulandığı zaman A ve B bağlantıları arasında bir V_{AB} potansiyel farkı meydana gelir. V_{AB}/I_{CD} oranı $R_{AB,CD} = R_1$ direnci olarak tanımlanır. Benzer şekilde, saat yönünde bir dönüş yapıldığında $R_{BC,DA} = R_2$ direnci bulunabilir. B ve C bağlantıları arasında meydana gelen V_{BC} gerilim düşmesinin, D ve A bağlantılarından geçen I_{DA} akımına oranı R_2 yi verecektir. Bu yöntemle göre öz direnç (ρ),

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \frac{R_1 + R_2}{2} f(R_1, R_2) \quad (3.13)$$

$$f(R_1, R_2) = 1 - \left(\frac{R_1 - R_2}{R_1 + R_2} \right)^2 \frac{\ln 2}{2} - \left(\frac{R_1 - R_2}{R_1 + R_2} \right)^4 \left[\frac{(\ln 2)^2}{4} - \frac{(\ln 2)^3}{12} \right] \quad (3.14)$$

formülü ile hesaplanır. Burada d , film kalınlığıdır.

Hazırlanan değişik kalınlıktaki ince filmler üzerine gümüş boyası ile yapılan ohmmik bağlantılarla kurulan Şekil 3.8'deki Van der Pauw devresi ile öz dirençler ölçüldü.



Şekil 3.8. Van der Pauw yöntemiyle öz direnç ölçümü devresi.

3.8. Optik Geçirgenlik Ölçümü

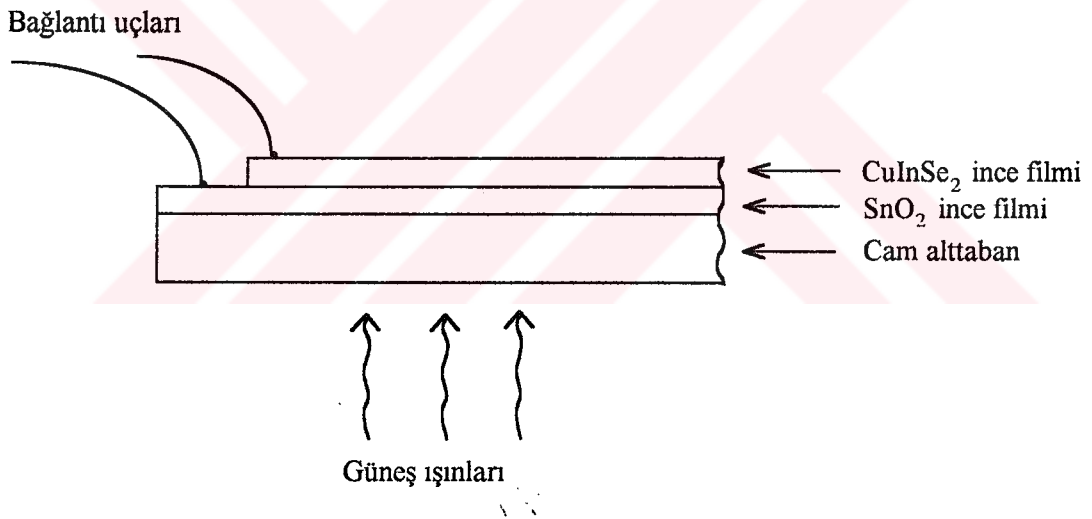
Hazırlanan SnO₂ ve CuInSe₂ ince filmlerinin optik geçirgenlikleri LKB BIOCHROM ULTROSPEC 4050 Spektrofotometresi ile ölçüldü. Spektrofotometrenin dalgaboyu aralığı 200 nm ile 900 nm arasında ve ışık kaynağı Halojen Tungsten + Deuterium Lambası'dır. Geçirgenlik ölçümleri alınırken alttaban olarak kullanılan camın optik geçirgenliği % 100 olarak alındıktan sonra cam+ince filmin optik geçirgenliği

ölçüldü. Bu şekilde hazırlanan ince filmlerin % optik geçirgenlikleri bulundu. Bu işlem, ölçümü alınan her dalgaboyu için tekrarlandı.

3.9. n – SnO₂/p – CuInSe₂ Heterokavşaklı İnce Film Güneş Pilleri Yapımı

SnO₂/CuInSe₂ ince film güneş pilleri püskürtme yöntemiyle şöyle yapıldı: SnCl₄+CH₃OH+HCl+H₂O (Saf Su) karışımından oluşan çözeltinin ~ 300-400 °C’de ısıtılmış temiz bir cam alttaban üzerine püskürtülmesiyle SnO₂ ince filmi oluşturuldu. CuInSe₂ ince filmi ise, 0.02 M CuCl₂·2H₂O+InCl₃ ve yine 0.02 M dimetilselenüre (NH₂(CH₃)₂NCSe) çözeltilerinin karışımından meydana gelen çözeltinin, daha önce hazırlanmış olan, ~ 190±10 °C sıcaklıktaki SnO₂ ince filmi üzerine püskürtülmesiyle oluşturuldu. Böylece hazırlanan bir SnO₂/CuInSe₂ ince film güneş pilinin şematik gösterimi Şekil 3.9’da verilmektedir.

Hazırlanan bu güneş pillerinin açık devre gerilimleri ve kısa devre akımları, ışınım şiddeti sabit olan bir ışık kaynağı altında ölçüldü.



Şekil 3.9. Bir SnO₂/CuInSe₂ ince film güneş pilinin şematik gösterimi (yandan görünüş).

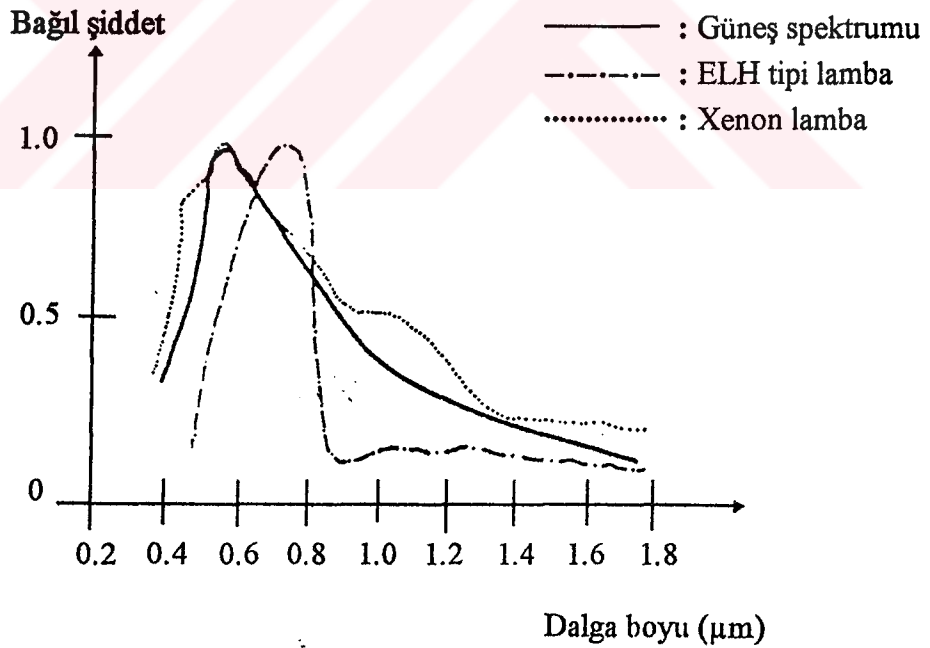
3.10. Güneş Pili Karakteristik Eğrisi ve Verim Hesabı

Güneş pilleri ile ilgili ölçümler alınırken ışık kaynağı olarak iki kaynaktan yararlanılır. Bu ölçümler, a) Doğal güneş ışığı altında, b) Güneş ışımaya denk ışımaya veren güneş simülatörleri altında yapılmaktadır.

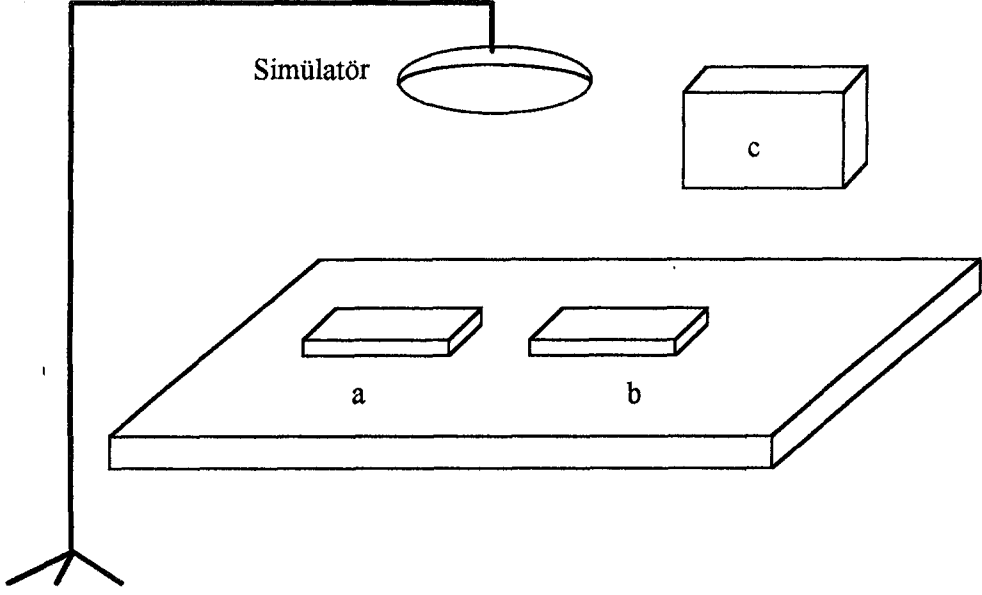
Doğal güneş ışığı altında yapılan ölçümlerde iyi bir akım gözleyebilmek için, güneş pilinin güneş ışınlarına dik olmasına dikkat edilmelidir. Aynı zamanda gelen güneş enerjisinin bilinmesi gerekmektedir.

Güneş simülatörleri ile yapılan ölçümlerde değişik ışın kaynakları kullanılmaktadır. Bunlar, kısa arklı Xenon lamba, uzun arklı Xenon lamba, ELH tipi Tungsten lamba olmak üzere üç kaynaktan oluşmaktadır (Chopra ve Das 1983). Bunların spektrumu güneşinkine oldukça yakındır (Şekil 3.10).

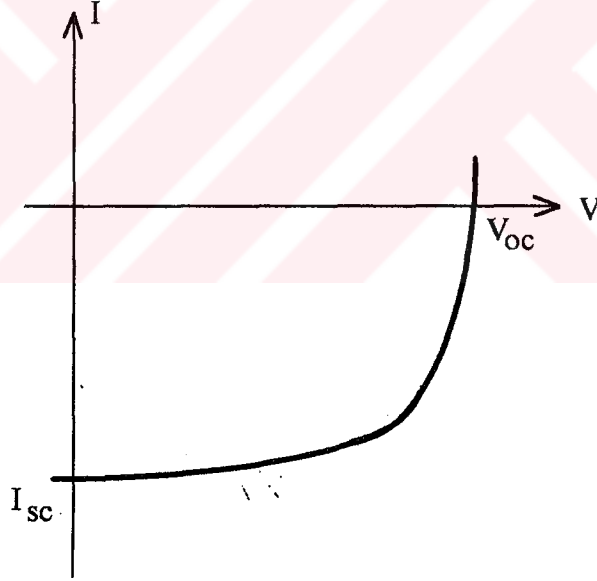
Güneş simülatörleri ile yapılan ölçümlerde önce ışık kaynağı açılır ve kararlı duruma getirilir. Işık kaynağının şiddeti 28 ± 2 °C'de tutulan referans pil üzerinde 1000 W/m^2 olacak şekilde ayarlanır. Daha sonra simülatör altına test pili yerleştirilir. Pillerin akım-gerilim değerleri kaydedilir. Güneş simülatörleri ile yapılan ölçümlerdeki deney düzeneği Şekil 3.11'de verilmiştir. Doğal güneş ışığı altında veya güneş simülatörleri ile yapılan ölçümler sonucu elde edilen akım-gerilim değerlerinin grafiği çizilirse bu eğri Şekil 3.12'deki gibi olur.



Şekil 3.10. Farklı ışın kaynaklarının spektral dağılımı



Şekil 3.11. Güneş simülâtörleri ile yapılan ölçümlerde kullanılan deney düzeneği. a) Test pili, b) Referans pili, c) Multimetre.



Şekil 3.12. Bir güneş pilinin karakteristik eğrisi.

Elde edilen I-V eğrisinden güneş pilinin verimi hesaplanabilir. Bu eğriden faydalanılarak pilin açık devre gerilimi (V_{oc}) ve kısa devre akımı (I_{sc}) belirlenebilir.

Bir güneş pilinin açık devre gerilimi, pilden geçen akımın sıfır olması durumunda pil uçlarından ölçülen gerilimdir. Pilin kısa devre akımı ise sıfır besleme geriliminde pilden geçen akımdır. Bu akım gelen ışığa şiddetine bağlıdır.

Karakteristik eğri üzerinde I - V çarpımlarının maksimum olduğu noktaya maksimum güç noktası (P_m) denir. Bu noktanın, akım-gerilim eksenleri üzerindeki izdüşümleri ise maksimum güce karşılık gelen akım (I_m) ve gerilim (V_m) değerleridir. Şekil 3.13'de bir pilin I - V eğrisi ile bu eğriden elde edilebilecek parametreler görülmektedir. Bu durumda pilden elde edilebilecek maksimum güç

$$P_m = I_m \cdot V_m \quad (3.15)$$

'dir.

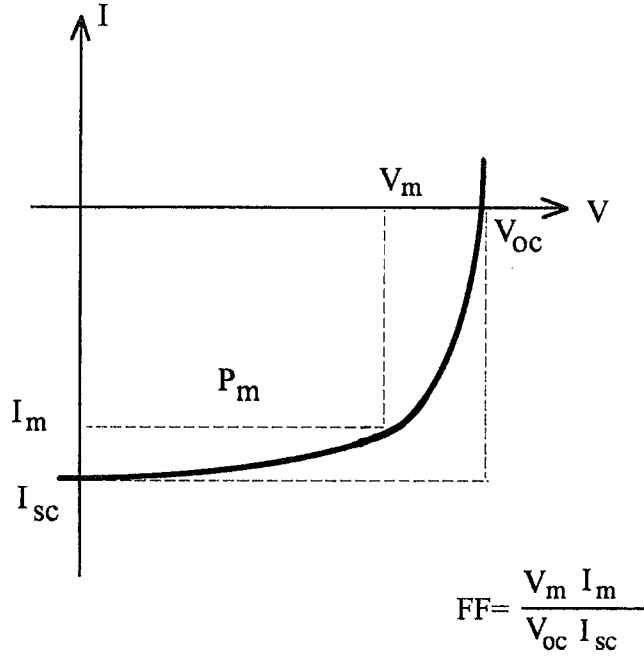
Açık devre gerilimi ve kısa devre akımı, deneysel olarak kolaylıkla ölçülebilen nicelikler olduğundan maksimum güç bu niceliklere bağlı olarak ifade edilebilir. Bu amaçla dolun çarpanı (FF)

$$FF = \frac{V_m I_m}{V_{oc} I_{sc}} \quad (3.16)$$

olarak tanımlanır. Dolun çarpanı, Şekil 3.13'den görüldüğü gibi, I_m - V_m alanının V_{oc} - I_{sc} alanına bir oranıdır ve güneş pili verimi hesaplanmasında temel parametrelerden biridir. Dolun çarpanı genelde açık devre geriliminin bir fonksiyonudur ve

$$FF = \frac{V'_{oc} - \ln(V'_{oc} + 0.72)}{V'_{oc} + 1} \quad (3.17)$$

bağıntısıyla hesaplanabilir. Burada $V'_{oc} = V_{oc}/(kT/q)$ 'dur. kT/q ise termal gerilim olarak bilinir. Dolun faktörü, açık devre gerilimi, kısa devre akımı ve pil üzerine gelen ışığa bilindiğinde, pilin üzerine düşen ışığın elektrik enerjisine dönüştürülme verimi (veya verim) bulunabilir.



Şekil 3.13. Bir güneş pilinin karakteristik I-V eğrisi ve parametreleri.

$$\frac{\text{Pilden sağlanan maksimum güç}}{\text{Pile gelen maksimum güç}} = \frac{P_m}{P_{in}} = \frac{V_m I_m}{P_{in}} \quad (3.18)$$

şeklinde tanımlanan verim (η), ölçülebilen niceliklere bağlı olarak,

$$\eta = FF \frac{V_{oc} \cdot I_{sc}}{P_{in}} \times 100 (\%) \quad (3.19)$$

şeklinde yazılabilir. Burada P_{in} pil yüzeyine gelen güneş enerjisidir.

Bu çalışmada hazırlanan güneş pillerinin açık devre gerilimleri ve kısa devre akımları ölçüldü. Bu akımların ve gerilimlerin düşük olması nedeniyle I-V eğrisi çizimi yapılmadı.

BÖLÜM 4

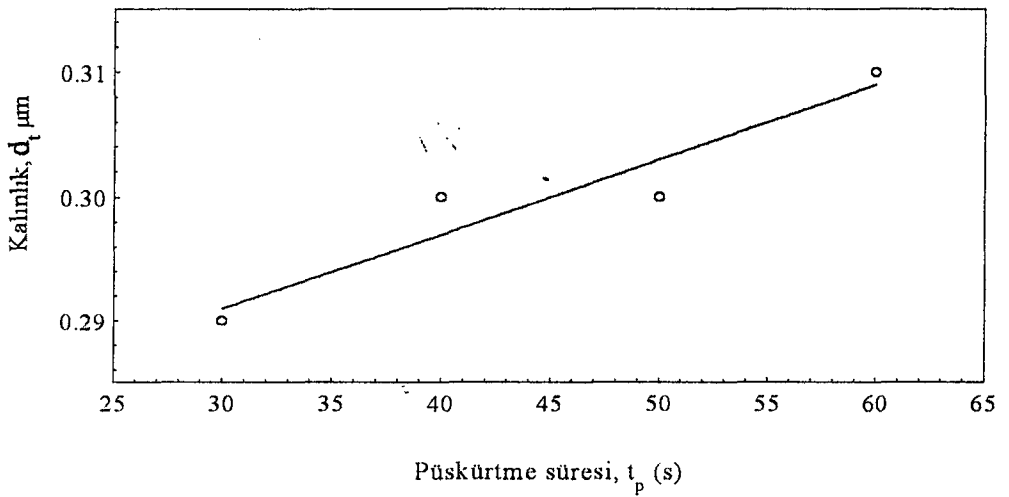
BULGULAR

4.1. SnO₂ İnce Film Kalınlıkları

SnO₂ ince filmlerinin kalınlığı, (3.11) bağıntısından yararlanılarak tartım yöntemiyle ve dört nokta öz direnç ölçeri yardımıyla bulundu. Aynı alttaban sıcaklığında hazırlanan bazı SnO₂ ince filmlerinin dört nokta ölçerden okunan (d_d) ve tartım yöntemiyle bulunan (d_t) kalınlık değerleri Çizelge 4.1'de verilmektedir. Çizelge 4.1'de görüldüğü gibi dört nokta ölçer ve tartımla bulunan kalınlık değerleri birbirleriyle uyuşmamaktadırlar. Farklı püskürtme sürelerine göre kalınlığın değişimini gösteren grafik Şekil 4.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.1. Bazı SnO₂ ince filmlerinin farklı püskürtme sürelerine göre kalınlık değerleri.

| Örnek No | Püskürtme süresi, t_p (s) | Kalınlık, d_d (μm) | Kalınlık, d_t (μm) |
|----------|--------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| KO-1 | 30 | 7.13 | 0.29 |
| KO-4 | 40 | 10.68 | 0.3 |
| KO-6 | 50 | 8.3 | 0.3 |
| KO-8 | 60 | 11.05 | 0.31 |



Şekil 4.1. SnO₂ ince filmlerinde tartım yöntemiyle bulunan kalınlığın farklı püskürtme sürelerine göre değişimi.

4.2. CuInSe₂ İnce Film Kalınlıkları

CuInSe₂ ince filmlerinin kalınlıkları dört nokta ölçer yardımıyla ve tartım yöntemiyle bulundu. Tartım yöntemiyle kalınlık bulunmasında, (3.11) bağıntısından görüleceği gibi, ince film malzemesinin yoğunluğu bilinmelidir. CuInSe₂ maddesinin yoğunluğuna, yapılan literatür taramasında, rastlanılmadı. Burada CuInSe₂'nin yoğunluğu şu şekilde hesaplandı. Cu, In ve Se'un, CuInSe₂'de bulunma oranları 1:1:2 olduğundan herbir elementin yoğunluğu (ρ),

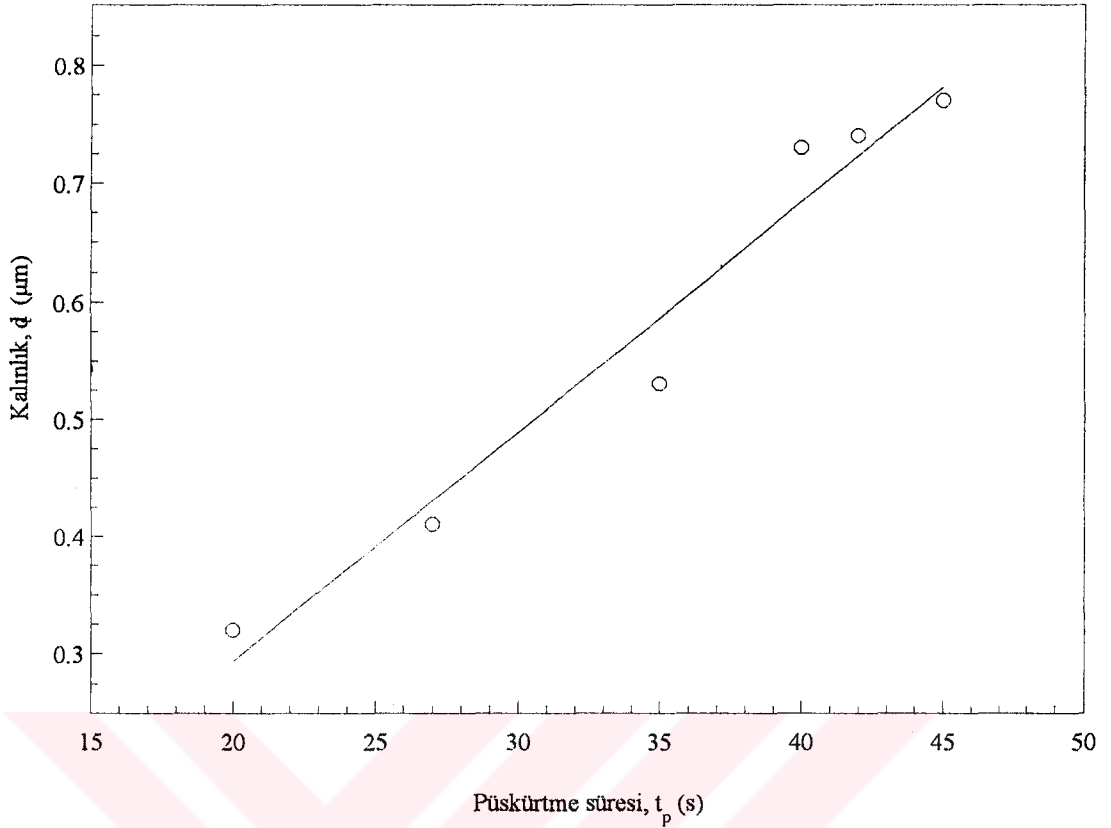
$$\rho_{\text{CuInSe}_2} = \frac{M_{\text{Cu}}}{M_T} \rho_{\text{Cu}} + \frac{M_{\text{In}}}{M_T} \rho_{\text{In}} + \frac{2M_{\text{Se}}}{M_T} \rho_{\text{Se}} \quad (4.1)$$

bağıntısında kullanılarak CuInSe₂'nin yoğunluğu 8.41 g/cm³ olarak hesaplandı. Burada M_{Cu} , M_{In} ve M_{Se} , sırasıyla Cu, In ve Se'un atom kütleleridir. M_T ise CuInSe₂'nin bir molünün kütlesidir. Çizelge 4.2'de tartım yöntemiyle ve dört nokta ölçeri ile bulunan bazı CuInSe₂ ince filmlerinin kalınlıkları verilmektedir. Gene iki kalınlık ölçüm yöntemiyle bulunan kalınlık değerleri arasında çok büyük farklar bulunmaktadır. Bu yüzden dört nokta ölçerinden bulunan kalınlıklar herhangi bir kalınlık değerlendirmesinde kullanılmadı.

Çizelge 4.2. Bazı CuInSe₂ ince filmlerinin farklı püskürtme sürelerine göre kalınlıkları.

| Örnek No | Püskürtme süresi, t_p (s) | Kalınlık, d_d (μm) | Kalınlık, d_t (μm) |
|----------|--------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| CIS-17 | 20 | 373 | 0.32 |
| CIS-18 | 27 | 286 | 0.51 |
| CIS-19 | 35 | 775 | 0.53 |
| CIS-20 | 45 | 929 | 0.77 |
| CIS-21 | 42 | 603 | 0.74 |
| CIS-22 | 40 | 866 | 0.73 |

Farklı püskürtme sürelerine göre kalınlıkların değişimini gösteren grafik Şekil 4.2'de verilmektedir.



Şekil 4.2. CuInSe_2 ince filmlerinin tartım yöntemiyle bulunan kalınlıklarının püskürtme süresine göre değişimi.

4.3. SnO_2 İnce Filmlerinin Optik ve Elektriksel Özellikleri

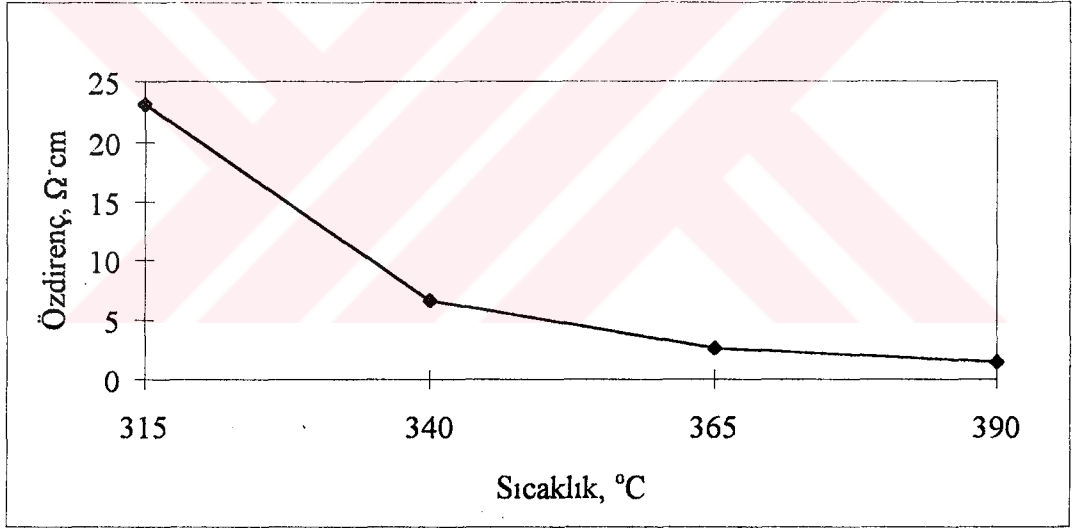
4.3.1. Elektriksel Özellikler

SnO_2 ince filmleri, çeşitli püskürtme parametrelerinde hazırlandı. Filmlerin elektriksel özelliklerinin bu parametrelerle nasıl değiştiğine bakıldı. Film hazırlamada kullanılan çözeltilerdeki SnCl_4 oranının ve alttaban sıcaklığının değişmesiyle özdirenç ve dirençlerde bir değişim olduğu gözlemlendi. Çizelge 4.3 değişik parametrelerde hazırlanan bazı SnO_2 ince filmlerinin, dört nokta ölçer aletinden okunan, direncini, özdirencini, katman direncini ve kalınlığını, vermektedir.

SnCl_4 oranının ve alttaban sıcaklığının artmasıyla özdirenç ve dirençlerde hızlı bir düşüş gözlemlendi. Deney boyunca püskürtme parametrelerinin sabit, sadece alttaban sıcaklığının değiştirilmesiyle, dört nokta ölçeri ile ölçülen özdirençlerdeki değişim Şekil 4.3'te, film hazırlamada kullanılan çözeltilerdeki konsantrasyonda SnCl_4 oranının artmasıyla özdirençteki değişim ise Şekil 4.4'te gösterilmektedir.

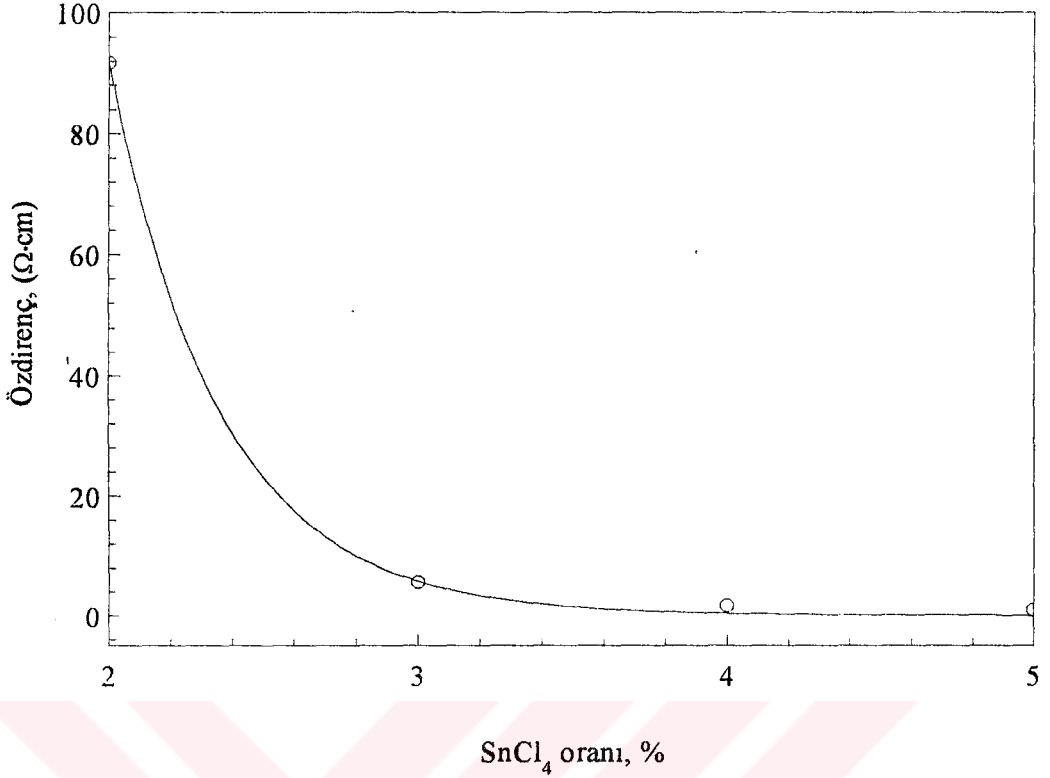
Çizelge 4.3. Bazı SnO₂ ince filmlerinin elektriksel özelliklerinin SnCl₄ oranına ve alttaban sıcaklığına göre değişimi (Dört nokta ölçer aletiyle ölçülmüştür).

| Örnek No | SnCl ₄ oranı, % | Alttaban sıcaklığı, °C | Direnç ($\times 10^2$), Ω | Katman direnci ($\times 10^3$), Ω/\square | Özdirenç, $\Omega \cdot \text{cm}$ | Kalınlık, μm |
|----------|----------------------------|------------------------|------------------------------------|--|------------------------------------|-------------------------|
| KO-17 | 2 | 390 \pm 10 | 79.6 | 36.1 | 91.7 | 0.35 |
| KO-19 | 3 | 390 \pm 10 | 4.52 | 2.05 | 5.65 | 5.03 |
| KO-9 | 4 | 390 \pm 10 | 1.31 | 0.57 | 1.51 | 16.9 |
| KO-22 | 5 | 390 \pm 10 | 0.79 | 0.36 | 0.90 | 28.1 |
| KO-15 | 4 | 315 \pm 10 | 20.2 | 9.15 | 23.2 | 1.09 |
| KO-14 | 4 | 340 \pm 10 | 10.7 | 4.86 | 6.71 | 5.33 |
| KO-11 | 4 | 365 \pm 10 | 2.31 | 1.05 | 2.66 | 9.56 |



Şekil 4.3. Bazı SnO₂ ince filmlerinde özdirencin alttaban sıcaklığına göre değişimi.

Şekil 4.3'te görüldüğü gibi SnO₂ ince filmlerinin özdirenci alttaban sıcaklığının artmasıyla hızla düşmektedir. Bu da literatürde rastlanan çalışmalarla uyum içindedir. Burada, çözelti konsantrasyonu, püskürtme hızı, püskürtme başlığının uzaklığı, püskürtme süresi gibi püskürtme parametreleri sabit tutulmuş, sadece alttaban sıcaklığının değiştirilmesiyle filmlerin özdirençlerinin sıcaklığa karşı davranışı incelenmiştir.



Şekil 4.4. Bazı SnO₂ ince filmleri özdirençinin çözeltiye katılan SnCl₄ oranına göre değişimi.

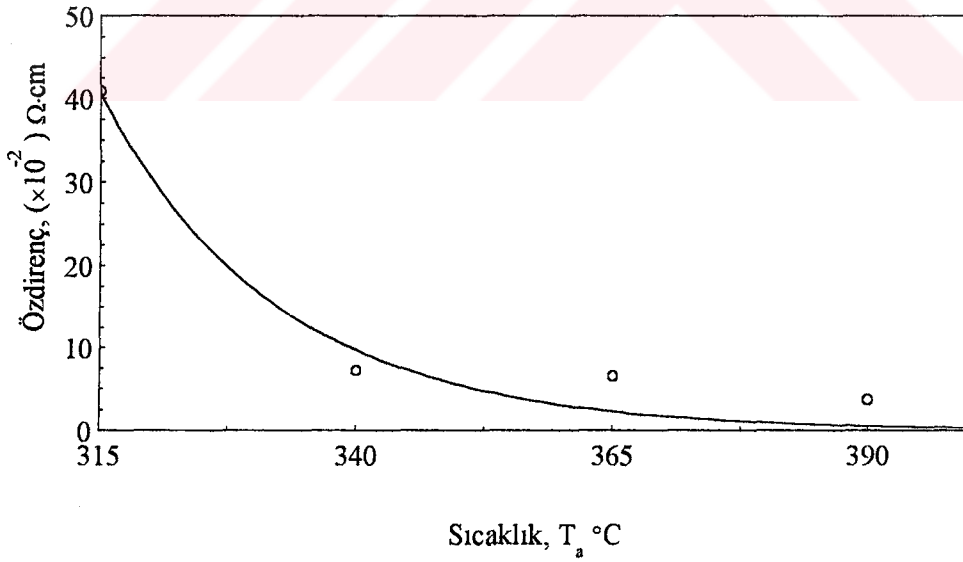
Şekil 4.4'ten görüldüğü gibi SnO₂ ince filmlerinde, film hazırlamada kullanılan çözeltiye katılan SnCl₄ yüzdesi arttıkça, özdirençte bir düşüş gözlenmektedir.

Ayrıca hazırlanan SnO₂ ince filmlerinin özdirençleri, Van der Pauw yöntemiyle de (Kesim 3.8.2) ölçülmüştür. Özdirenç değerleri, dört nokta ölçer aletinin verdiği özdirenç değerlerinden daha küçüktür. Van der Pauw yöntemiyle ölçülen özdirenç değerleri, literatür değerlerine daha yakın çıkmaktadır. Çizelge 4.4'te bazı SnO₂ ince filmlerinin Van der Pauw yöntemiyle ölçülen özdirenç ve iletkenlik değerleri verilmiştir.

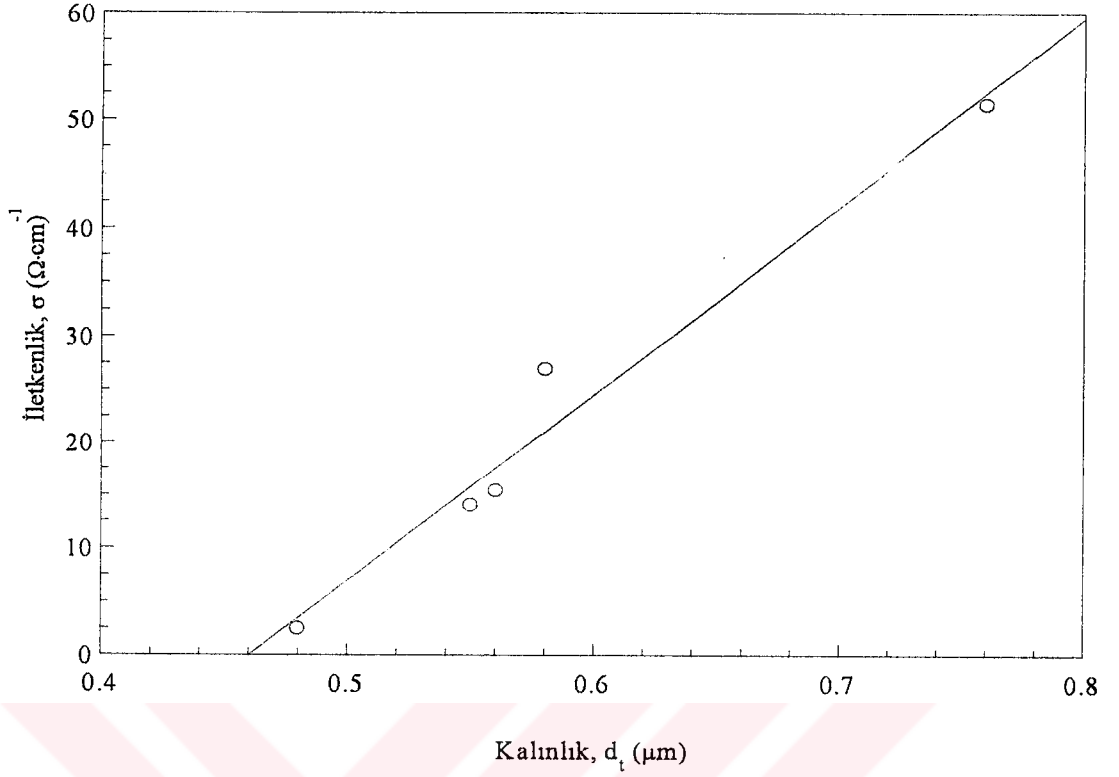
Van der Pauw yöntemiyle ölçülen SnO₂ ince filmi özdirenç değerlerinin sıcaklıkla değişimini gösteren grafik Şekil 4.5'de verilmiştir. Şekil 4.5'den görüleceği gibi SnO₂ ince filmi özdirenci alttaban sıcaklığı artışıyla küçülmektedir. Şekil 4.6'da ise SnO₂ ince filmi iletkenliğinin kalınlıkla artışı görülmektedir. Filmden filme özdirenç farklılık göstermekte, düşük sıcaklıkta hazırlanan SnO₂ ince filmlerinin özdirençleri, yüksek sıcaklıklarda hazırlanan filmlerin özdirençlerine göre daha büyük olmaktadır.

Çizelge 4.4. Bazı SnO₂ ince filmlerinin öz direnç, iletkenlik ve kalınlık değerleri. (Van der Pauw ve tartım yöntemi ile ölçülmüştür.)

| Örnek No | SnCl ₄ oranı, % | Alttaban sıcaklığı, °C | Özdirenç, ($\times 10^{-2}$) $\Omega \cdot \text{cm}$ | İletkenlik, ($\Omega \cdot \text{cm}$) ⁻¹ | Kalınlık, μm |
|----------|----------------------------|------------------------|---|--|-------------------------|
| KO-1 | 4 | 390 \pm 10 | 0.12 | 818.7 | 0.29 |
| KO-6 | 4 | 390 \pm 10 | 3.33 | 30.0 | 0.30 |
| KO-8 | 4 | 390 \pm 10 | 2.84 | 35.2 | 0.31 |
| KO-19 | 3 | 390 \pm 10 | 7.44 | 13.4 | 0.34 |
| KO-9 | 4 | 390 \pm 10 | 3.71 | 26.9 | 0.58 |
| KO-22 | 5 | 390 \pm 10 | 1.94 | 51.5 | 0.76 |
| KO-15 | 4 | 315 \pm 10 | 40.9 | 2.45 | 0.48 |
| KO-14 | 4 | 340 \pm 10 | 7.15 | 14.0 | 0.56 |
| KO-11 | 4 | 365 \pm 10 | 6.51 | 15.4 | 0.56 |



Şekil 4.5. Van der Pauw yöntemi ile ölçülen SnO₂ ince filminin öz direncinin alttaban sıcaklığıyla değişimi.

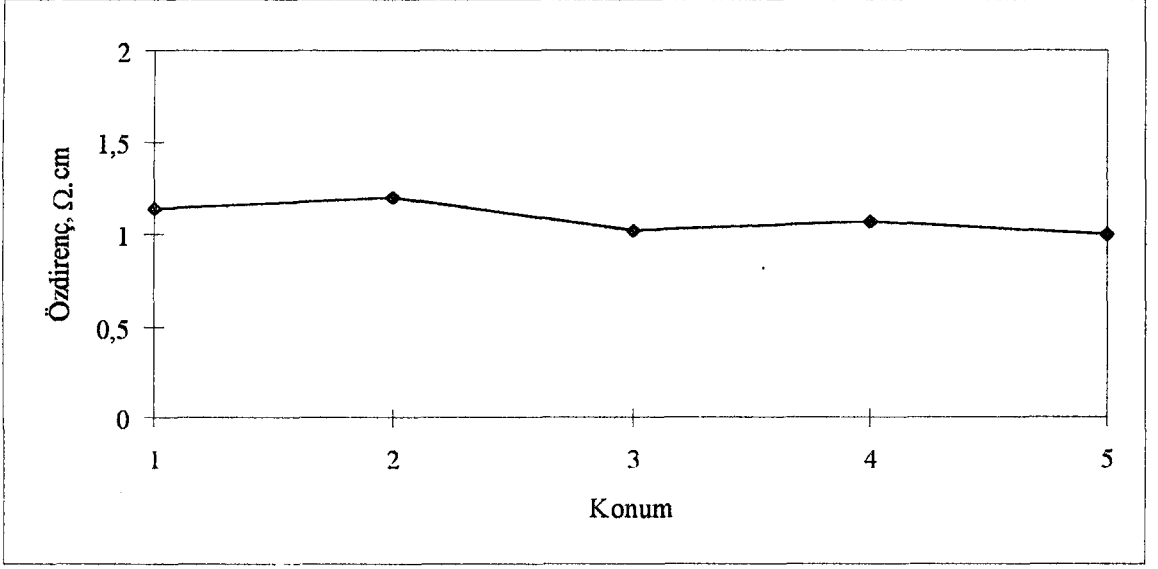


Şekil 4.6. SnO₂ ince filmi iletkenliğinin kalınlıkla değişimi.

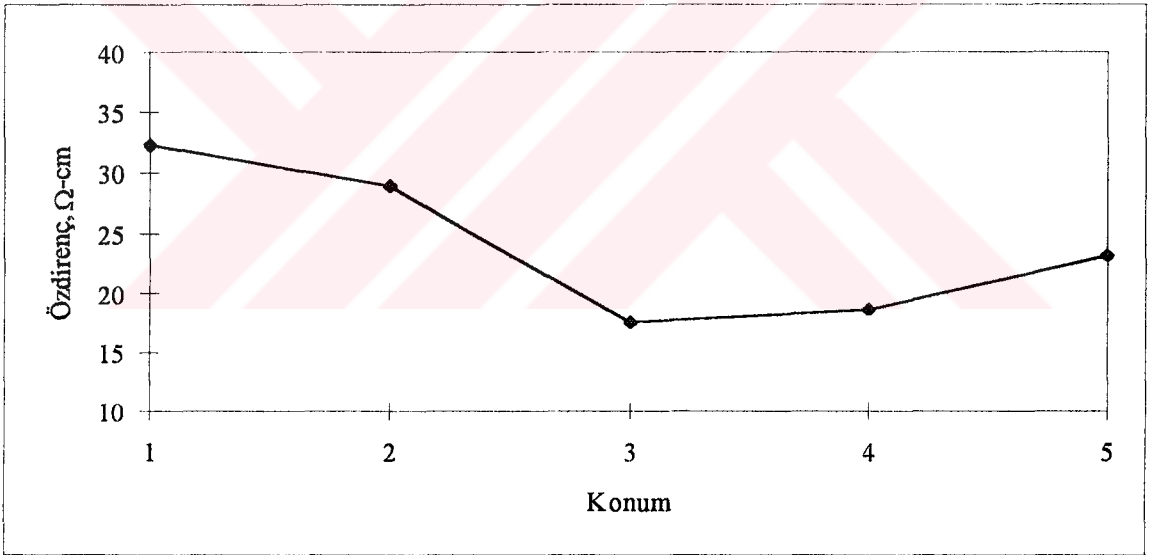
Sırasıyla 390°C ve 315°C alttaban sıcaklıklarıyla hazırlanan KO-10 ve KO-15 nolu SnO₂ ince filmlerinin dört nokta ölçer aletiyle farklı konumlarda ölçülen özdirenç değerleri Çizelge 4.5'te verilmektedir.

Çizelge 4.5. Farklı sıcaklıklarda hazırlanan KO-10 ve KO-15 nolu SnO₂ ince filmlerinin değişik konumlarda ölçülen özdirençleri.

| Örnek → Konum ↓ | KO-10 ($T_a=390^\circ\text{C}$) Özdirenç, $\Omega\cdot\text{cm}$ | KO-15 ($T_a=315^\circ\text{C}$) Özdirenç, $\Omega\cdot\text{cm}$ |
|-----------------------|---|---|
| 1 | 1.14 | 32.2 |
| 2 | 1.20 | 29.0 |
| 3 | 1.02 | 17.6 |
| 4 | 1.07 | 18.6 |
| 5 | 1.00 | 23.2 |



Şekil 4.7. KO-10 nolu SnO₂ ince filminin ölçülen özdirençlerinin konumdan konuma değişimi ($T_a=390$ °C).



Şekil 4.8. KO-15 nolu SnO₂ ince filminin ölçülen özdirençlerinin konumdan konuma değişimi ($T_a=315$ °C).

Şekil 4.7 ve 4.8’de iki ayrı SnO₂ ince filminin değişik konumlarda ölçülen özdirençleri gösterilmiştir. Şekillerden görüldüğü gibi özdirençlerde, düşük sıcaklıkta konumdan konuma değişim % 45’e kadar değişebilmektedir. Yüksek sıcaklıkta ise bu oran % 15 dolayındadır. Bu da filmlerin belki cam alttabanın her yerinde aynı özellikte olmadığını, diğer bir deyişle film oluşumunun düşük sıcaklıklarda tam olmadığını yüksek sıcaklıklarda ise film oluşumunun olduğunu belirtmektedir.

Püskürtmeyle hazırlanan SnO₂ ince filmlerinin literatürde rastlanan öz dirençleri 10⁻³ Ω·cm büyüklüğündedir. ~400°C'de hazırlanan SnO₂ filmlerinin öz dirençleri literatür değerlerine yakın olmakla birlikte düşük sıcaklıklarda hazırlananların öz direnci literatür değerlerine göre yüksek olmaktadır. Bu sonuç gene filmlerin anılan düşük sıcaklıklarda tam olarak oluşmadığını belirtmektedir.

4.3.2. Optik geçirgenlik

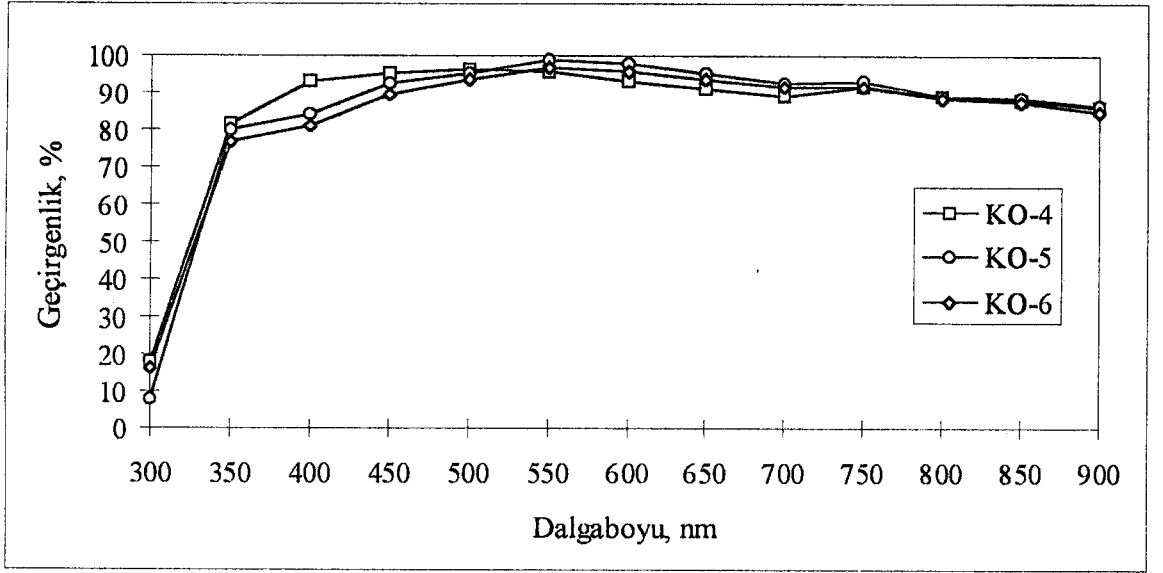
Kesim 3.9'da anlatıldığı gibi, SnO₂ ince filmlerinin optik geçirgenlikleri LKB BIOCHROM ULTROSPEC 4050 Spektrofotometresi ile ölçüldü. Püskürtmeyle oluşturulan SnO₂ ince filmlerinin ölçülen optik geçirgenlik değerleri Çizelge 4.6'da verilmiştir. Değişik kalınlıklarda hazırlanan SnO₂ ince filmlerinin optik geçirgenlik değerlerinin dalgaboylarına karşı grafiği Şekil 4.9, Şekil 4.10 ve Şekil 4.11'de verilmiştir. Bu eğrilerden geçirgenliğin 400-900 nm arasındaki dalgaboylarında % 80-98 arasında olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.6. Bazı SnO₂ ince filmleri % optik geçirgenliklerinin çeşitli dalgaboylarındaki değerleri.

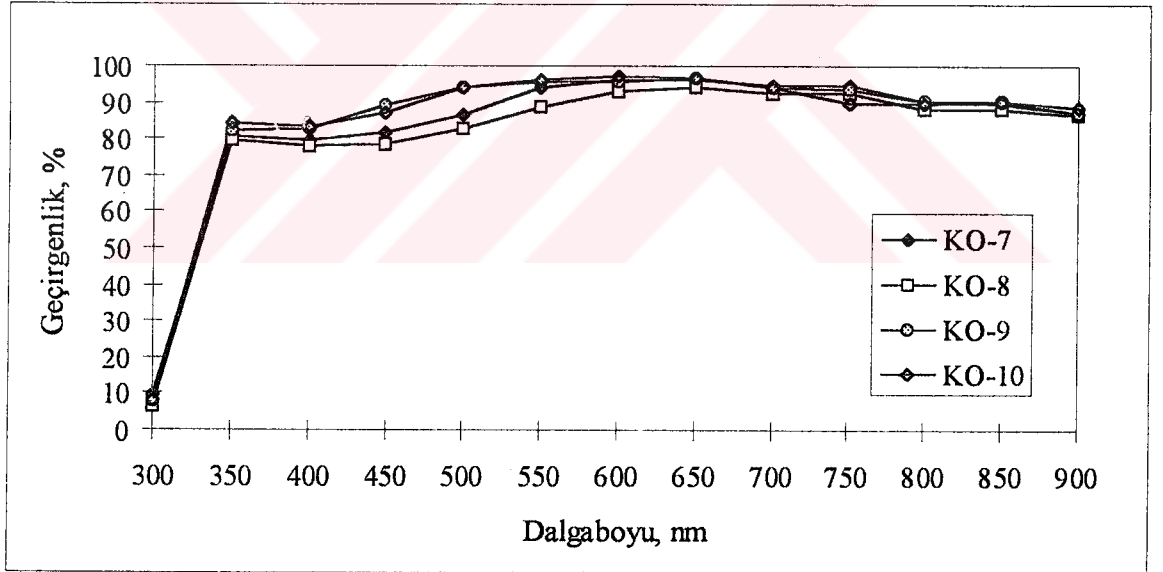
| Ö.N.→ λ ↓ | KO-2 | KO-4 | KO-5 | KO-6 | KO-7 | KO-8 | KO-9 | KO-10 | KO-11 | KO-12 | KO-13 | KO-14 | KO-15 |
|-----------------|------|------|------|------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 300 | 81,6 | 18 | 8,1 | 16,1 | 9,7 | 6,5 | 8,3 | 7,9 | 7,5 | 7,8 | 17,3 | 7,7 | 8,5 |
| 350 | 87,2 | 81,6 | 80,2 | 77 | 78,9 | 77,2 | 82,4 | 84,5 | 80,5 | 82,9 | 88,1 | 85,8 | 82,2 |
| 400 | 94,5 | 93,2 | 84,2 | 81,4 | 79,5 | 77,8 | 82,7 | 83,1 | 91,6 | 93,3 | 89,8 | 88,1 | 83,7 |
| 450 | 98,3 | 95,5 | 92,5 | 89,7 | 81,6 | 78,7 | 89,2 | 87,2 | 93,1 | 92,8 | 88,1 | 84,8 | 84,2 |
| 500 | 95,7 | 96,1 | 95,2 | 93,9 | 86,8 | 82,9 | 94,3 | 94,3 | 92,4 | 92 | 85,2 | 82,8 | 83,8 |
| 550 | 93,8 | 95,7 | 98,7 | 96,9 | 94,1 | 88,8 | 95,8 | 96 | 90 | 92,4 | 83,9 | 82,4 | 85,1 |
| 600 | 91,8 | 93,3 | 98 | 95,7 | 96,5 | 93,2 | 95,5 | 97,4 | 88,1 | 91,2 | 83,6 | 82,1 | 86,2 |
| 650 | 90,1 | 90,9 | 95,3 | 93,6 | 96,4 | 93,9 | 97 | 96,7 | 86,8 | 89,2 | 84,2 | 83,5 | 87,9 |
| 700 | 89,7 | 89,1 | 92,8 | 91,6 | 94,8 | 92,6 | 94,3 | 94 | 86,2 | 87,4 | 84,8 | 84,4 | 88,5 |
| 750 | 90,1 | 91,5 | 93,2 | 91,6 | 94,4 | 92,4 | 93,6 | 89,7 | 84,5 | 85,4 | 84,5 | 84,2 | 89,2 |
| 800 | 89,4 | 88,8 | 89,1 | 88,4 | 90,4 | 88,4 | 90,2 | 89,9 | 85,9 | 84,8 | 85,6 | 85,1 | 89,9 |
| 850 | 89,1 | 88,2 | 88,4 | 87,4 | 89,9 | 88,3 | 90,1 | 90,1 | 87,7 | 85,8 | 86,6 | 88,3 | 91,7 |
| 900 | 87,7 | 85,8 | 86,4 | 85 | 86,9 | 86,6 | 86,9 | 88,6 | 86,5 | 84,3 | 87,1 | 87,4 | 91,1 |

Ö.N: Örnek numarası

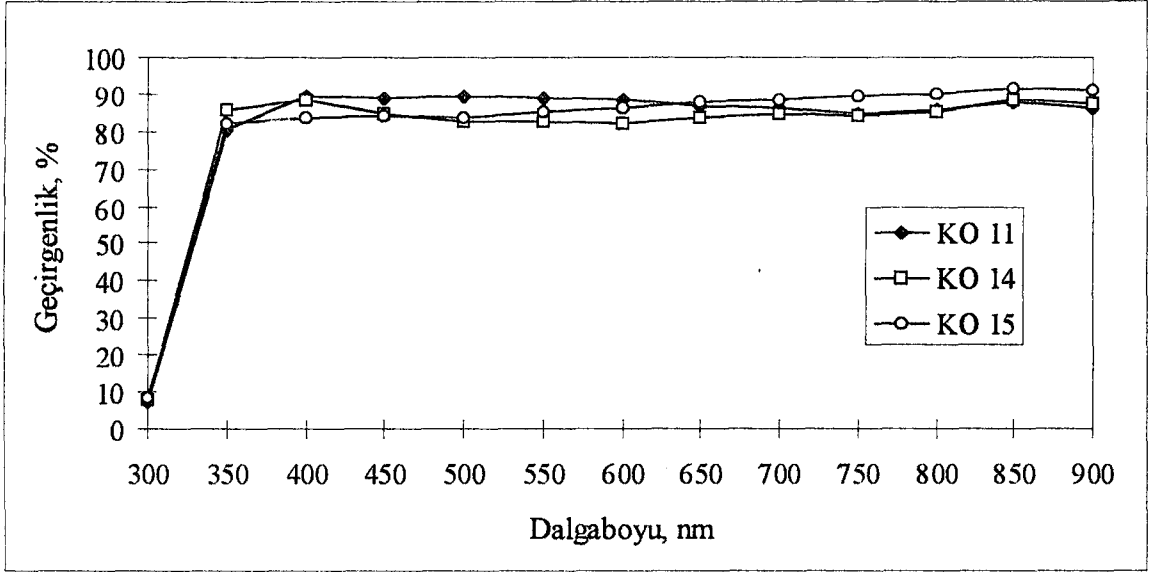
λ: Dalgaboyu, nm



Şekil 4.9. Değişik SnO₂ ince filmleri optik geçirgenliklerinin dalgaboyuna göre değişimi.



Şekil 4.10. Değişik SnO₂ ince filmleri optik geçirgenliklerinin dalgaboyuna göre değişimi.



Şekil 4.11. Değişik SnO₂ ince filmleri optik geçirgenliklerinin dalgaboyuna göre değişimi.

Şekil 4.9, 4.10 ve 4.11'deki optik geçirgenlikler farklı alttaban sıcaklıklarında hazırlanan SnO₂ ince filmlerinin bir konumundan alınmıştır. Optik geçirgenlikler filmde filmde değişiklik göstermekle birlikte alttaban sıcaklığına pek fazla bağımlı olmamaktadır.

4.4. CuInSe₂ İnce Filmlerinin Optik ve Elektriksel Özellikleri

CuInSe₂ ince filmi doğrudan band aralıklı, yasak enerji aralığı 0,96 ile 1.04 eV arasında ve α soğurma katsayısı 10^5 cm^{-1} 'in üzerinde olan bir yarı iletkenidir. Püskürtme yöntemiyle büyütülen CuInSe₂ ince filmlerinin iletkenlik tipi genellikle p'dir.

Püskürtme yöntemiyle hazırlanan CuInSe₂ ince filmlerinin elektriksel ve optik özellikleri püskürtme parametrelerine, özellikle T_a alttaban sıcaklığına ve çözelti konsantrasyonuna sıkı sıkıya bağlıdır.

4.4.1. Elektriksel Özellikler

Bu çalışmada püskürtme yöntemiyle hazırlanan CuInSe₂ ince filmlerinin elektriksel özelliklerinin incelenmesinde dört nokta ölçer aleti (FPP5000 FOUR POINT PROBE Veeco INSTRUMENTS INC) kullanıldı. Direnç, özdirenç gibi özellikler yanında iletkenlik tipi de bu aletle belirlenebilmektedir. Hazırlanan CuInSe₂ ince film örneklerinin iletkenlik tipi p olarak gözlenmiştir. Çizelge 4.7 püskürtmeyle hazırlanan bazı CuInSe₂ ince filmlerinin dört nokta ölçerle ölçülen, özdirençlerini, iletkenliklerini ve iletkenlik tiplerini vermektedir.

Çizelge 4.7. Hazırlanan bazı CuInSe_2 ince filmlerinin özdirençleri ve iletkenlikleri ve iletkenlik tipleri (Dört nokta özdirenç ölçeri ile ölçülmüştür).

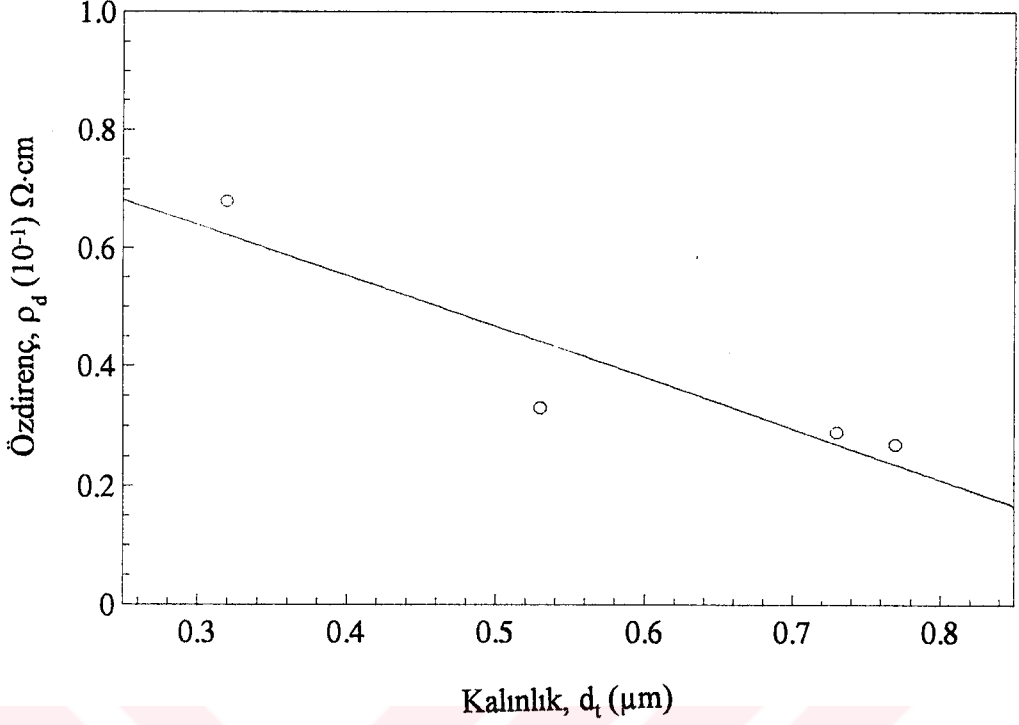
| Örnek No: | Alttaban sıcaklığı, (°C) | Film özdirenç ($\Omega \cdot \text{cm}$) | İletkenlik, ($\Omega \cdot \text{cm}$) ⁻¹ | İletkenlik tipi |
|-----------|--------------------------|--|--|-----------------|
| CIS-1 | 190±10 | 0,10 | 10.0 | p |
| CIS-2 | 190±10 | 0,12 | 8.33 | p |
| CIS-3 | 190±10 | 0,01 | 100.0 | p |
| CIS-4 | 190±10 | 0,30 | 3.33 | p |
| CIS-5 | 190±10 | 0,07 | 14.3 | p |
| CIS-6 | 190±10 | 0,03 | 33.3 | p |
| CIS-7 | 190±10 | 0,02 | 50.0 | p |
| CIS-8 | 190±10 | 0,05 | 20.0 | p |
| CIS-9 | 190±10 | 0,16 | 6.25 | p |
| CIS-13 | 190±10 | 0,29 | 3.45 | p |
| CIS-14 | 190±10 | 0,34 | 2.94 | p |
| CIS-15 | 190±10 | 0,02 | 50.0 | p |
| CIS-16 | 190±10 | 0,05 | 20.0 | p |

Özdirenç ölçümünde dört nokta ölçer aleti yanında Van der Pauw yöntemi (Kesim 3.8.2) de kullanıldı. Buna göre tartım yöntemiyle bulunan (Kesim 4.2) kalınlık değerleri esas alınarak özdirenç değerleri hesaplandı. Van der Pauw yöntemiyle ölçülen özdirenç değerleriyle dört nokta ölçer aletinden okunan özdirenç değerleri arasında fark bulunmaktadır. Çizelge 4.8’de hazırlanan bazı CuInSe_2 örneklerinin dört nokta ölçer ve Van der Pauw yöntemi ile bulunan özdirenç değerleri verilmektedir.

Çizelge 4.8. Bazı CuInSe_2 ince filmlerinin özdirenç ve kalınlık değerleri.

| Örnek No | Alttaban sıcaklığı, T_a (°C) | Özdirenç, ρ_d ($\times 10^{-1}$) $\Omega \cdot \text{cm}$ | Özdirenç, ρ_v ($\times 10^{-3}$) $\Omega \cdot \text{cm}$ | Kalınlık, d_t (μm) |
|----------|--------------------------------|--|--|-----------------------------------|
| CIS-17 | 190±10 | 0.68 | 1.28 | 0.32 |
| CIS-19 | 190±10 | 0.33 | 0.76 | 0.53 |
| CIS-20 | 190±10 | 0.27 | 0.77 | 0.77 |
| CIS-22 | 190±10 | 0.29 | 1.38 | 0.73 |

Dört nokta ölçer aletinden ölçülen özdirenç kalınlığa göre değişimini veren grafik Şekil 4.12’de görülmektedir. Şekilden görüldüğü gibi özdirenç kalınlıkla azalmaktadır.



Şekil 4.12. Bazı CuInSe_2 ince filmleri öz direncinin kalınlığa göre değişimi.

Püskürtmeyle hazırlanan CuInSe_2 ince filmlerinin literatürde rastlanan öz direnç değerleri 10^{-3} ile 10^3 $\Omega\cdot\text{cm}$ arasında değişmektedir. Dolayısıyla elde edilen veriler literatür değerleriyle uyum içindedir.

4.4.2. Optik Özellikler

CuInSe_2 ince filmlerinin elektriksel özellikleri gibi optik özellikleri de çeşitli parametrelerle değişmektedir. α optik soğurma katsayısı ve E_g band aralığı, alttaban sıcaklığına, çözelti konsantrasyonuna bağlı olarak değişebilmektedir (Bougnot ve ark.). CuInSe_2 'nin bazı özellikleri Çizelge 4.9'da verilmiştir.

Çizelge 4.9. CuInSe_2 'nin bazı optik ve elektriksel özellikleri (Bougnot ve ark.).

| | |
|----------------------------|-------------------------------|
| Band aralığı | Doğrudan band aralıklı |
| Yasak enerji aralığı | 0.96-1.04 eV |
| α soğurma katsayısı | $10^5 - 10^6 \text{ cm}^{-1}$ |
| İletkenlik tipi | p |

Bazı CuInSe_2 örneklerinin 350 nm ile 900 nm dalgaboyları arasındaki optik geçirgenlik değerleri Çizelge 4.10'da verilmiştir.

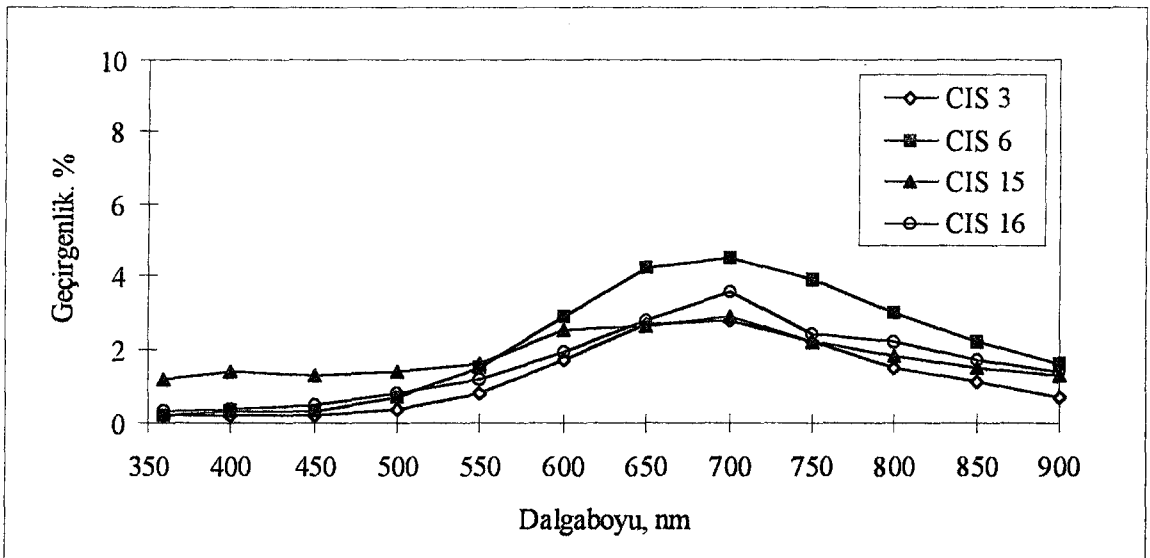
Çizelge 4.10. Bazı CuInSe_2 ince filmlerinin ölçülen dalgaboylarında % olarak optik geçirgenlikleri.

| Ö.N.→ λ ↓ | CIS-3 | CIS-6 | CIS-8 | CIS-13 | CIS-14 | CIS-15 | CIS-16 | CIS-17 | CIS-19 |
|-------------------------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 350 | 0,2 | 0,2 | 1,3 | 3,7 | 3,9 | 1,2 | 0,3 | 2,4 | 4,7 |
| 400 | 0,2 | 0,3 | 1,4 | 4,2 | 5,9 | 1,4 | 0,4 | 2,8 | 5,3 |
| 450 | 0,2 | 0,3 | 1,3 | 5,3 | 6,3 | 1,3 | 0,5 | 2,6 | 6,4 |
| 500 | 0,4 | 0,7 | 1,5 | 6,5 | 6,7 | 1,4 | 0,8 | 2,8 | 7,5 |
| 550 | 0,8 | 1,5 | 1,4 | 9,1 | 9,4 | 1,6 | 1,2 | 3,2 | 8,8 |
| 600 | 1,7 | 2,9 | 1,8 | 10,5 | 11,2 | 2,1 | 1,9 | 4,3 | 10,3 |
| 650 | 2,7 | 4,2 | 2,1 | 11,6 | 13,4 | 2,4 | 2,8 | 4,5 | 10,1 |
| 700 | 2,8 | 4,5 | 2,5 | 14,1 | 12,6 | 2,5 | 3,6 | 5,1 | 15,2 |
| 750 | 2,2 | 3,9 | 2,3 | 13,4 | 11,8 | 2,2 | 2,4 | 4,1 | 12,6 |
| 800 | 1,5 | 3 | 1,9 | 10,8 | 10,9 | 1,8 | 2,2 | 2,9 | 9,8 |
| 850 | 1,1 | 2,2 | 1,6 | 9,1 | 9,8 | 1,5 | 1,7 | 2,4 | 8,2 |
| 900 | 0,7 | 1,6 | 1,2 | 7,2 | 9,1 | 1,3 | 1,4 | 2,1 | 6,8 |

Ö.N: Örnek numarası

λ : Dalgaboyu, nm

Şekil 4.13'te hazırlanan bazı CuInSe_2 ince filmi optik geçirgenliklerinin dalga boylarına göre grafiği verilmiştir.



Şekil 4.13. Bazı CuInSe_2 ince filmlerinin optik geçirgenliklerinin dalgaboylarına göre değişimi.

Şekil 4.13'te ve Çizelge 4.10'da görüldüğü gibi, görünür bölgede CuInSe₂ ince filmlerinin optik geçirgenlikleri % 0.2-15 arasında değişmektedir. Şekil 4.13'ten görüldüğü gibi CuInSe₂ ince filmleri, incelenen dalgalarda çok iyi soğurucu olarak davranmaktadırlar. Aynı zamanda optik geçirgenlikler literatürde rastlanan değerlerle uyusmaktadırlar.

4.5. SnO₂/CuInSe₂ İnce Film Güneş Pilleri

Oluşturulan SnO₂/CuInSe₂ ince film güneş pillerinin açık devre gerilimleri ve kısa devre akımları ölçüldü. Ölçülen açık devre gerilimleri 2-3 mV arasında, kısa devre akımları ise 1-2 µA arasında bulundu.

SnO₂/CuInSe₂ ince film güneş pillerinin verimi, referans pil kullanılarak yapay ışınım altında elde edilmeye çalışıldı. Fakat oluşturulan SnO₂/CuInSe₂ ince film güneş pillerinde düşük kısa devre akımı ve açık devre gerilimi gözleendiğinden bu pillerle ilgili karakteristik I-V eğrisi çizilemedi. Bu yüzden pillerin enerji dönüşüm verimi bulunamadı.

BÖLÜM 5

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Püskürtme yöntemiyle hazırlanan SnO₂ ve CuInSe₂ ince filmlerinin elektriksel özellikleri ve optik geçirgenliği incelendi. Bu ince filmlerden güneş pili oluşturularak bu güneş pillerinin açık devre gerilimleri ve kısa devre akımları ölçüldü.

1. (a) SnO₂ ince filmlerinin elektriksel özellikleri dört nokta ölçer ile ölçüldü. Filmlerin öz direncinin alttaban sıcaklığının artışıyla ve püskürtme çözeltisindeki SnCl₄ miktarının artışıyla düştüğü görüldü. Öz direncin 0.90-91.7 Ω·cm, direncin (0.79-79.6)×10² Ω ve katman direncinin ise (0.36-36.1)×10³ Ω/□ arasında değiştiği gözlemlendi. Öz direnç Van der Pauw yöntemiyle de ölçüldü ve (0.12-40.9)×10⁻² Ω·cm olarak bulundu. Öz direncin literatür değeri 10⁻²-10⁻³ Ω·cm dolayındadır. Buna göre Van der Pauw yöntemiyle bulunan ölç dirençler literatür değerlerine daha yakın olarak bulunmaktadır.

(b) SnO₂ ince filmlerinin optik geçirgenliğine bakıldı. Geçirgenliğin % 80-98 arasında olduğu, bu sebeple SnO₂ filmlerinin çok iyi bir pencere materyali olduğu görüldü. Ayrıca optik geçirgenliklerin literatür değerleriyle uyum içinde olduğu gözlemlendi.

(c) SnO₂ ince filmlerinin kalınlıkları hem dört nokta ölçer, hem de tartım yöntemiyle hesaplandı. Değişik püskürtme sürelerinde hazırlanan filmler dört nokta ölçeriyle 7.13-11.1 μm, tartım yöntemiyle ise 0.29-0.31 μm olarak bulundu.

2. (a) CuInSe₂ ince filmlerinin elektriksel özellikleri de dört nokta ölçer ile incelendi. Öz direnç 0.01-72.0 Ω·cm, direnç 0.964-9.7×10³ Ω ve katman direnci ise (0.04-438.4)×10² Ω/□ olarak bulundu. Öz direnç ayrıca Van der Pauw yöntemiyle de ölçüldü ve (0.76-2.02)×10⁻³ Ω·cm olarak bulundu. İletkenlik tipinin genellikle p olduğu görüldü. Öz direncin literatür değeri 10⁻³ ile 10³ Ω·cm arasında değişmektedir. Literatürde rastlanan iletkenlik tipi de genellikle p'dir. Dolayısıyla elde edilen veriler literatür değerleriyle uyum içinde bulunmaktadır.

(b) CuInSe₂ ince filmlerinin optik geçirgenliğinin 350-900 nm dalgaboylarında, % 0.2-15 arasında olduğu görüldü. Bu değerler gene literatürde rastlanan değerlerle uyum içindedirler. Optik geçirgenlik değerlerinden CuInSe₂ filmlerinin çok iyi bir soğurucu olarak davrandığı anlaşılmaktadır.

(c) CuInSe₂ ince filmlerinin kalınlıkları hem dört nokta ölçeriyle ölçüldü, hem de tartım yöntemiyle hesaplandı. Değişik püskürtme sürelerinde hazırlanan filmlerin dört

nokta ölçeriyle ölçülen değerleri 286-929 μm arasında, tartım yöntemiyle bulunanların ise 0.32-0.77 μm arasında değiştiği bulundu.

Dört nokta ölçeriyle bulunan film kalınlıklarının gerçekten uzak olduğuna inanılmaktadır. Bu nedenle bu kalınlık değerleri herhangi bir hesaplamada dikkate alınmamışlardır.

3. SnO_2 ve CuInSe_2 ince filmlerinden $\text{SnO}_2/\text{CuInSe}_2$ ince film güneş pilleri oluşturuldu. Bu pillerin açık devre gerilimleri ve kısa devre akımları ölçüldü. Açık devre gerilimleri 2-3 mV arasında, kısa devre akımları ise 1-2 μA arasında bulundu.

Hazırlanan $\text{SnO}_2/\text{CuInSe}_2$ ince film güneş pillerinin düşük kısa devre akımı ve düşük açık devre gerilimi vermelerinden dolayı I-V eğrisi çizilemedi. Bu yüzden pilin enerji dönüşüm verimi bulunamadı.

$\text{SnO}_2/\text{CuInSe}_2$ ince film güneş pillerinin düşük V_{oc} ve I_{sc} vermesinin nedenleri belki de şöyle sıralanabilir:

(a) $\text{SnO}_2/\text{CuInSe}_2$ yapısında bulunan Cu, Sn'den daha aktif olduğundan SnO_2 tabakasının içine nüfuz ederek kavşak oluşumu bozulabilir.

(b) $\text{SnO}_2/\text{CuInSe}_2$ yapısını oluşturan SnO_2 ve CuInSe_2 ince filmlerinin örgü uyumsuzluğundan dolayı bu pillerin ara yüzeyinde yasak enerji bandında çok sayıda izinli enerji durumu oluşabilir. Bu izinli durumlar ise birleşme merkezi gibi davranarak yük taşıyıcılarının dış devreye akmasını engelleyebilir.

(c) Püskürtme laboratuvar şartlarında açık havada yapıldığından ortamdaki tozların püskürtme sırasında film yüzeyine geçmesi film kalitesinin düşmesine, dolayısıyla V_{oc} ve I_{sc} 'nin düşmesine sebep olabilir.

$\text{SnO}_2/\text{CuInSe}_2$ yapısını oluşturmada kullanılan püskürtme yöntemi basit ve düşük maliyetli bir sistemdir. Bu da güneş pili yapma amacına çok uygun düşmektedir. Fakat pillerin V_{oc} ve I_{sc} çıkış parametrelerinin küçüklüğü probleminin çözülmesi gerekmektedir. Bu da yeni bir araştırma konusu olarak ortaya çıkmaktadır. Bu problemin çözülmesi üzerine çalışmalarımız devam edecektir.

KAYNAKLAR

- Abass, A. K. and Mohammed, M. T., 1986. *Optical properties of fluorine-doped SnO₂ films*. J. Appl. Phys., 59, 1641-1643.
- Abass, A. K., Bakr, H., Jasim, S. A. and Fahad, T. A., 1988. *Electrical and optical properties of chemically deposited SnO₂:I coating*. Solar Energy Materials, 17, 425-431.
- Abernathy, C. R., Bates, C. W., Jr., Anani, A. A. and Haba, B., 1984. *Kinetic effects in film formation of CuInSe₂ prepared by chemical spray pyrolysis*. Thin Solid Films, 115, L41-L43.
- Agashe, C. and Marathe, B. R. 1993. *Influence of film thickness and substrate on the growth of sprayed SnO₂:F films*. J. Phys. D: Appl. Phys., 26, 2049-2054, UK.
- Amlouk, M., Dachraoui, M., Belgacem, S. and Bennagur, R. 1987. *Structural, optical and electrical properties of SnO₂:F and CdS airless sprayed layers*. Solar Energy Materials, 15, 453-461.
- Antonaia, A., Menna, P., Addonizio and Crocchiolo, M., 1992. *Transport properties of polycrystalline tin oxide films*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 28, 167-173
- Bates, C. W., Jr., Nelson, K. F., Raza, S. A., Mooney, J. B., Recktenwald, J. M., McIntosh, L. and Lamoreaux, R. H., 1982. *Spray pyrolysis and heat treatment of CuInSe₂ for photovoltaic applications*. Thin Solid Films, 88, 279-283.
- Bougnot, J., Duchemin, S. and Savelli, M., 1986. *Chemical spray pyrolysis of CuInSe₂ thin films*. Solar Cells, 16, 221-236.
- Brown, B. J. and Bates, C. W. 1990. *Similarities in the chemical mechanisms of CuInSe₂ and CdS thin film formation by chemical spray pyrolysis*. Thin Solid Films, 188, 301-305.
- Brown, B. J. and Bates, C. W., Jr., 1990. *The effect of substrate on the morphology of CuInSe₂ films prepared by chemical spray pyrolysis for CuInSe₂/CdS solar cells*. J. Appl. Phys., 68, 2517-2519.
- Bube, R. H. 1976. *Covalent semiconductors. In photoconductivity and related phenomena* (J. Mort and D. M. Pai, Eds.), p. 117. Elsevier, Amsterdam.
- Calderer, J., Esta, J., Luquet, H. and Saandlli, M., 1981. *Preparation and characterization of SnO₂ (spray)/CdTe (n or p) photovoltaic cells*. Solar Energy Materials, 5, 337-347.
- Chopra, K. Lal. and Das, S. R. *Thin Film Solar Cells*. Plenum Press, New York, 1983, s.155-161.

- Çabuk, S. 1992. *İnce film SnO₂/Cu₂O güneş pilleri*. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana.
- Damaskinos, S., Phillips, J. E., Roy, M. and Birkmire, R. W., 1989. *High efficiency CuInSe₂-(CdZn)S solar cells: fabrication, results, and analysis*. Can. J. Phys. **67**, 420-421.
- Dubow, J., Shewchum, J., Wilmsen, C., Singh, R., Burk, D. and Wager, J. F., 1979. *The operation of the semiconductor-insulator-semiconductor solar cells: Experiment (a)*. J. Appl. Phys., **50**, 2832.
- Engin, R. *Güneş Pilleri Ders Notları*. Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Van, 1995.
- Feng, T., Ghosh, A. K. and Fishman, C., 1979. *Spray-deposited high-efficiency SnO₂/n-Si solar cells*. Appl. Phys. Lett., **35**, 266-268.
- Goyal, D. J., Agashe, C., Takwale, M. G. and Bhide, V. G. 1993. *X-ray diffraction studies of sprayed SnO₂:Sb films*. Journal of Crystal Growth, **130**, 567-570.
- Haba, B., Bates, C. W., Jr., Brown, B. J., Ndlela, Z. and Smestad, G., 1990. *Characterization of structural defects in the presence of In₂O₃ in CuInSe₂ prepared by spray pyrolysis*. Solar Cells, **28**, 177-183.
- Haba, B., Bates, C. W., Jr., Brown, B. J., Ndlela, Z. and Smestad, G., 1988. *The effect of In₂O₃ on the electrical and structural properties of CuInSe₂ prepared by chemical spray pyrolysis*. Thin Solid Films, **159**, L53-L56.
- Kohiki, S., Nishitani, M., Negami, T., Wada, T., Monjushiro, H., Watanabe, I. and Yokoyama, Y., 1994. *UV photoelectron yield spectroscopy chalcopyrite structure Cu-In-Se thin films*. Thin Solid Films, **238**, 195-198.
- Kuku, T. A. 1986. *Physical properties of thin SnO₂ and SnO₂:Sb films obtained by a photolytic method*. Thin Solid Films, **142**, 241-250.
- Manificier, J. C., De Nurcia, M. and Fillard, J. P., 1977. *Optical and electrical properties of SnO₂ thin films in relation to their stoichiometric deviation and their crystalline structure*. Thin Solid Films, **41**, 127.
- Mooney, J. B. and Lamoreaux, R. H., 1986. *Spray pyrolysis of CuInSe₂*. Solar Cells, **16**, 211-220.
- Sharman, B. L. and Purohit, R. K. *Van der Pauw Method, Semiconductor Heterojunction*. Pergamon Press, Oxford, 1974, s. 70-74.
- Sharman, P., Ashok, S. Fonash, S. J., 1980. *Spray-deposited ITO-Silicon SIS Heterojunction solar cells*. IEEE Transactions on Electron Devices, **27**, 725-729.
- Siefert, W., 1984. *Properties of thin InO₂ and SnO₂ films prepared by corona spray pyrolysis and a discussion of the spray pyrolysis process*. Thin Solid Films, **121**, 275-282.

- Singh, S. K. and Basu, S. 1988. *Characterisation of conducting SnO₂ layers deposited by modified spray pyrolysis technique*. Materials Chemistry and Physics, 20, 381-396.
- Subbaramaiah, K. and Raja, V. S., 1994. *Preparation and characterization of all spray-deposited p-CuIn(S_{0.5}Se_{0.5})₂/n-CdZnS:In thin film solar cells*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 32, 1-6.
- Şafak, H. 1989. *İnce film Cu_xS/CdS Güneş Pilleri*. Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Konya.
- Tiwari, A. N., Pandya, D. K. and Chopra, K. L., 1987. *Analysis of the photovoltaic properties of sprayed CuInS₂/SnO_x:F solar cells*. Solar Energy Materials, 15, 121-133.
- Tomar, M. S. and Garcia, F. J., 1981. Prog. Cryst. Growth Character., 4, 221.
- Tomar, M. S. and Garcia, F. J., 1982. *A ZnO/p-CuInSe₂ thin film solar cell prepared entirely by spray pyrolysis*. Thin Solid Films, 90, 419.
- Van der Pauw, L. J., 1958. *A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape*. Philips Res. Rerts., 13, 1-9.
- Zegadi, A., Bagnall, D. M., Belattar, A., Pilkington, R. D., Slifkin, M. A., Hill, A. E. and Tomlinson, R. D., 1983. *Photoacoustic spectroscopy of CuInSe₂ thin films*. Thin Solid Films, 226, 248-153.

ÖZGEÇMİŞ

1965 yılında Adıyaman'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Adıyaman'da tamamladı. 1992 yılında Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Mühendisliği Bölümünden mezun oldu. Aynı yıl Kasım ayında Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde açılan araştırma görevliliği sınavını kazanarak bir ay sonra göreve başladı. Halen bu görevine devam ediyor.



