

**GÜNEŞ GÖZELERİNİN ÜRETİLMESİNDE SON
GELİŞMELERİN ARAŞTIRILMASI**

**INVESTIGATION OF RECENT DEVELOPMENTS IN THE
FABRICATION OF SOLAR CELLS**

GÖKSAN GÜL

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim – Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

TEMİZ ve TÜKENMEZ ENERJİLER Anabilim Dalı İçin Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ

olarak hazırlanmıştır.

2008

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne,

Bu çalışma jürimiz tarafından **TEMİZ VE TÜKENMEZ ENERJİLER ANABİLİM DALI 'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Başkan :.....
Prof. Dr. Demir İNAN

Üye (Danışman) :.....
Prof. Dr. Aynur ERAY

Üye :.....
Prof. Dr. Necdet BAŞTÜRK

ONAY

Bu tez/...../..... tarihinde Enstitü Yönetim Kurulunca kabul edilmiştir.

Prof.Dr. Erdem YAZGAN
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

GÜNEŞ GÖZELERİNİN ÜRETİLMESİNDE SON GELİŞMELERİN ARAŞTIRILMASI

Göksan Gül

ÖZET

Temiz ve tükenmez enerji uygulamalarında büyük paya sahip olan güneş gözeleri, ilk kez 1954 yılında üretilmesine karşın, halen güncelliğini koruyan ve üzerinde yoğun araştırma geliştirme çalışmalarının yapıldığı bir konudur. Son yıllarda, birçok ülkede özellikle Avrupa Birliği üye ülkelerinde, enerji politikalarının geliştirilmesi, fotovoltaik malzemelere ilginin artmasına neden olmaktadır. Bir yandan verim artırmaya yönelik çalışmalar yapılırken, bir yandan da yeni güneş göze malzemeleri ve daha düşük maliyetli üretim teknikleri araştırılmaktadır. AB uyum sürecinde olan ülkemizde de toplam enerji tüketiminde temiz ve yenilenebilir enerjilerin payının artması, enerji politikaları içinde geliştirilmesi gereken başlıklardan biridir ve yakın gelecekte bu konudaki ar-ge faaliyetleri olarak fotovoltaik malzemeler ve güneş gözelerine olan ilginin artması beklenmektedir.

Bu tez kapsamı içinde, dünya pazarındaki güneş gözeleri ile ilgili olarak, farklı yapılarda üretilen güneş gözeleri malzeme yapısının, üretim aşamalarında uygulanan yöntemlerin, yöntemler için maliyet analizinin, kullanılan araç ve gereçlerin, üretilen güneş gözelerinin verim ve kararlılıklarının araştırılması ve değerlendirilmesi yapılmıştır. Ayrıca, üniversitelerde uygulanan araştırma ve geliştirme faaliyetleri de araştırılarak, yeni güneş göze malzemelerinden beklenen gelişmeler tartışılmıştır. Böylece sonuçta Türkiye’de bu konuda yatırım yapmak isteyen sanayicilere, bütünleştirilmiş verilerle hazırlanmış bir kaynak oluşturulması hedeflenmiştir.

Sanayicilere, kararlılığa sahip, düşük maliyetli, verimi yüksek güneş gözesi üretilebilecek teknikleri ve güneş göze malzemeleri seçeneklerini sunabilecek bir kaynak olarak hazırlanan bu tez çalışmasında, öncelikle güneş gözelerinin tarihsel gelişimi hakkında incelemeler yapılmış, bu süreç içerisinde araştırma ve geliştirme çalışmalarına değinilmiştir. Geçmişten günümüze uzanan bu gelişime dayanarak gözelerin geleceği hakkında öngörülerde bulunulmuştur. Gözelerin fiziksel işleyişi

hakkında detaylı bilgi verilmiş, yapıları farklı güneş gözelerinin üretim teknikleri, gözelerin üretimlerinden sonra modül hale getirilme işlemleri ayrıntılı olarak incelenmiştir. Göze verimlerinin arttırılması için yapılan çalışmalar arasında ortaya atılan yeni kavramlar üzerinde durulmuştur.

Anahtar kelimeler: Güneş gözesi, göze verimi, üretim teknikleri

Danışman: Prof.Dr. Aynur ERAY, Hacettepe Üniversitesi, Fizik Mühendisliği Bölümü, Katıhal Fiziği Anabilim Dalı

INVESTIGATION OF THE RECENT DEVELOPMENTS IN THE FABRICATION OF SOLAR CELLS (ANKARA, TURKEY)

Göksan Gül

ABSTRACT

Despite being introduced in 1954, solar cells, which have a great share in clean and inexhaustible energy applications, are still on the agenda and intensely subject to research and development activities. Recently, development of energy policies in many countries, particularly in EU member states, is leading to an increasing interest in photovoltaic materials. While some studies focus on improving efficiency; new solar cell materials and less costly fabrication techniques are also investigated. As we are going through the harmonization process with the EU, increasing the share of clean and renewable energy resources in our overall energy consumption is one of the chapters that we should focus on within the framework of energy policies and it is expected that there will be an increasing interest in the R&D activities on photovoltaic materials and solar cells in the near future.

In this thesis, regarding the solar cells in the global market; the material structure of solar cells fabricated in different forms, methods employed in the fabrication processes, cost analysis of the said methods, equipment and tools used, efficiency and stability of solar cells are investigated and evaluated. In addition, research and development activities performed at universities are also analyzed and developments expected from new solar cell materials are discussed. Therefore, the target is to provide the industrialists willing to invest in this field in Turkey with a resource composed of integrated data.

In this thesis, which is prepared as a resource presenting the techniques that can be used in the fabrication of stable, low-cost, high-efficiency solar cells and solar cell material options to the industrialists, firstly the historical development of solar cells are analyzed and research and development processes in this period are discussed. Some stipulations about the future of the solar cells are made under the light of the development of solar cells from past till today. Detailed information

is provided about the physical operation of the cells, and fabrication techniques of different type of solar cells and modulation processes of the cells after fabrication are analyzed in detail. New concepts brought by the studies aiming at increasing the efficiency of the cells are discussed.

Keywords: Solar cell, cell efficiency, fabrication techniques

Advisor: Prof. Dr. Aynur ERAY, Hacettepe University, Department of Physics Engineering, Solid State Physics Section

TEŞEKKÜR

Bu alıőmanın gerekleőmesinde katkılarından dolayı,

Tez alıőması sũresince deneyimlerinden yararlanmama izin veren ve desteğini esirgemeyen tez yœneticisi Sayın Prof. Dr. Aynur Eray'a,

Temiz ve tũkenmez enerjiler konusunda engin bilgileri ile ilerlememi sağlayan Sayın Prof. Dr. Demir İnan'a,

Zorlandığım her durumda beni destekleyen aileme ve eőime,

Adını sayamadığım emeği geçen herkese içtenlikle teőekkũr ederim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa

ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiii
ŞİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ.....	1
2. GÜNEŞ GÖZELERİNİN FİZİĞİ	12
2.1. Yarıiletken Malzemeler.....	12
2.2. Işık Soğurulması	13
2.3. P-n eklemi	16
2.4. Güneş Işınımı Spektrumu	17
2.5. Güneş Gözelerinin Yapısı ve I-V Karakteristiği	19
2.6. Güneş Göze Malzemeleri ve Maliyetleri.....	26
2.6.1. Yonga formunda kristal silikon gözeler	27
2.6.2. İnce film güneş gözeleri.....	27
2.6.2.1. Amorf silikon gözeler	27
2.6.2.2. CdTe güneş gözeleri	28
2.6.2.3. Cu(InGa)Se ₂ güneş gözeleri.....	28
2.6.3. Organik gözeler	29
2.6.4. Modül maliyetleri.....	30
3. YONGA FORMUNDA KRİSTAL SİLİKON GÜNEŞ GÖZESİ ÜRETİM TEKNİKLERİ	32
3.1. Silikonun Saflaştırılması.....	32
3.2. Yonga Kristal Silikonun Büyütülmesi ve Yongaların Hazırlanması.....	35
3.2.1. Czochralski (CZ) kristal büyütme tekniği	36
3.2.2. Kristal şerit üretim teknikleri.....	41
3.2.3. Float zone tekniği	45
3.2.4. Yonga formunda kristal silikon hazırlanması	47
3.3. Yongalardan Tek Kristal Güneş Gözesi Üretimi.....	54
3.3.1. Perde baskılama teknolojisi.....	60
3.3.2. Gömülü kontak (buried contact) güneş göze teknolojisi	64
3.4. Gözelerin Modül Haline Getirilmesi.....	65
3.4.1. Göze kalıbı	66
3.4.2. Modül katmanları	67
3.4.3. Laminasyon	67
4. İNCE FİLM GÜNEŞ GÖZESİ ÜRETİM TEKNİKLERİ	70
4.1. Amorf Silikon Güneş Gözeleri	70
4.1.1. Amorf silikon güneş göze yapısı	72
4.1.2. Amorf silikon güneş gözesi üretimi	73
4.1.2.1. Plazma eşlikli kimyasal buhar biriktirme	73
4.1.2.2. Hot-wire CVD yöntemi	77
4.2. CdTe İnce Film Güneş Gözeleri.....	81
4.2.1. CdTe ince film üretim teknikleri	81

4.2.2.	CdTe ince film güneş göze üretimi	87
4.2.2.1.	CdTe modül üretimi	88
4.3.	Cu(InGa)Se ₂ (CIGS) İnce Film Güneş Gözeleri	90
4.3.1.	Cu(InGa)Se ₂ ince film üretim teknikleri	91
4.3.1.1.	Cu(InGa)Se ₂ ortak buharlaşma	93
4.3.1.2.	Selenizasyon	94
4.3.2.	Cu(InGa)Se ₂ modül üretimi.....	95
5.	ORGANİK GÜNEŞ GÖZELERİ	97
5.1.	Boyaya Duyarlı Güneş Gözeleri (DSSC).....	99
5.1.1.	Malzeme yapısı	100
5.1.2.	DSSC çalışma prensibi.....	102
5.2.	Boyaya Duyarlı Güneş Gözesi Üretimi (η =% 8)	103
5.2.1.	DSSC modül üretimi	104
6.	YENİ TEKNOLOJİLER	108
6.1.	Tandem Güneş Gözeleri.....	110
6.2.	Termofotovoltaik ve Termofotonik Dönüştürücüler.....	112
6.3.	Yeni Kavramlar	114
7.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	117
8.	KAYNAKLAR DİZİNİ.....	122
9.	ÖZGEÇMİŞ	

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.1. Becquerell'in fotovoltaik etkiyi gözlemlediği deney düzeneği.....	3
Şekil 1.2. Selenyumun fotoelektrik özelliğinin araştırılmasında kullanılan düzenek [5]	5
Şekil 1.3. İlk ince-film selenyum güneş gözesi [8]	5
Şekil 1.4. Güneş gözelerinin kullanıldığı Vanguard 1 uydusu.....	7
Şekil 1.5. Güneş gözelerinin Watt başına maliyeti ile üretim hacminin tarihsel gösterimi [20].....	11
Şekil 2.1. Doğrudan band aralığı olan yarıiletkenlerde enerjisi $h\nu = E_2 - E_1 > E_G$ olan fotonların soğurulması.....	15
Şekil 2.2. Dolaylı bant yapısı olan yarıiletkenlerde $h\nu < E_2 - E_1$ ve $h\nu > E_2 - E_1$ enerjilerine sahip fotonların soğurulması. Enerji ve momentumun korunumu sırasıyla fonon soğurulmasıyla ve yayınımla sağlanır.	15
Şekil 2.3. p-n eklemi yapısı.....	16
Şekil 2.4. 5762 K güneş ışınımı spektrumu, AM0 ve AM1.5 spektrumları	18
Şekil 2.5. Elektron-deşik çiftinin oluşumunun gösterildiği güneş göze yapısı	20
Şekil 2.6. Güneş gözesi eşdeğer devresi	21
Şekil 2.7. Karanlıkta ve aydınlıkta güneş gözesi karakteri.....	22
Şekil 2.8. I-V eğrisinde açık devre geriliminin ve kısa devre akımının gösterimi... ..	23
Şekil 2.9. Gözenin çıkış akımına (kırmızı çizgi) ve gücüne (mavi çizgi) karşı gerilim grafiği. Kısa devre akımı (I_{SC}), açık devre gerilimi (V_{OC}), maksimum güç noktalarının (V_{mp} , I_{mp}) gösterimi.....	24
Şekil 2.10. Tek kristal silikon güneş gözesinin akım-gerilim grafiği	25
Şekil 3.1. Yonga formunda kristal silikon güneş göze üretimi.....	33
Şekil 3.1. Yonga formunda kristal silikon güneş göze üretimi (devam ediyor)	34
Şekil 3.2. Czochralski yöntemi ile hazırlanmış silikon külçesi.....	35
Şekil 3.3. Cz kristal büyütme tekniği.....	36
Şekil 3.4. Cz kristal çekici cihazı [30].....	38
Şekil 3.5. Grafit kase	39
Şekil 3.6. Sürekli Cz kristal büyütme tekniği.....	41
Şekil 3.7. WEB şerit büyütme tekniği.....	42
Şekil 3.8. (a) Geleneksel EFG tekniği (b) sekizgen kalıplı EFG tekniği	43
Şekil 3.9. Mobil solar firmasının üretim şeması	44
Şekil 3.10. STR tekniği	44
Şekil 3.11. RGS tekniği	45
Şekil 3.12. (a) Float zone tekniğinin elemanları (b) yakın görünümü.....	46
Şekil 3.13. Kristal biçimlendirme işlemleri; (a) taç ve kuyruk bölümlerinin kesilmesi, (b) kristal çapının öğütülerek azaltılması, (c) düzlemsel öğütme, (d) ölçümler için dilim örnekleri	49
Şekil 3.14. Dairesel kesme işleminin şematik gösterimi	51
Şekil 3.15. Yüzeyi dokulandırılmış göze yapısı [20]	54
Şekil 3.16. (a) yongaların yerleştirilmesi (b) difüzyon fırını	55
Şekil 3.17. Üretim işleminin aşamaları	57
Şekil 3.18. Fosfor difüzyonu için (a) kuvars fırını (b) taşıma bandı fırını.....	58
Şekil 3.19. Üst kontak deseni için hazırlanmış kalıp.....	61

Şekil 3.20. Baskılama işlemi.....	62
Şekil 3.21. Perde baskılama yöntemi ile üretilen gözenin (a) üst kontak baskısı, (b) tamamlanmış yakın görüntüsü, (c) üstten görünümü	63
Şekil 3.22. Gömülü kontak gözenin şematik gösterimi	64
Şekil 3.23. LGBG güneş gözesi üretim şeması	65
Şekil 3.24. (a) Göze elektriksel bağlantılarının yapılması; (b) iki göze seri bağlantılı; (c) 36 seri bağlantılı gözelerin düzenlenmesi.....	66
Şekil 3.25. Lamine edilecek malzeme yığını.....	67
Şekil 3.26. Laminasyon cihazı [41].....	68
Şekil 3.27. Standart modülün kesit görünümü	69
Şekil 4.1. <i>pin</i> fotodiyot yapısı.....	72
Şekil 4.2. Mikrodalga plazma birikim reaktörü	74
Şekil 4.3. RF PECVD reaktörü	76
Şekil 4.4. Hot-wire yönteminde kullanılan ısıtıcı [56]	77
Şekil 4.5. a-Si:H/a-SiGe:H tandem eklemli güneş gözesi yapısı	79
Şekil 4.6. a-Si modül üretim aşamaları.....	80
Şekil 4.7. Fiziksel buhar depolama yöntemi.....	82
Şekil 4.8. Kapalı alan sublimleşme yöntemi.....	83
Şekil 4.9. Buhar nakil birikim yöntemi.....	84
Şekil 4.10. Sputter biriktirme yöntemi.....	84
Şekil 4.11. Elektro-biriktirme yöntemi.....	85
Şekil 4.12. MOCVD yöntemi.....	85
Şekil 4.13. Sprey biriktirme yöntemi.....	86
Şekil 4.14. Perde baskılama ile biriktirme yöntemi.....	86
Şekil 4.15. Temel CdTe güneş göze yapısı şematik olarak gösterilmiştir.....	87
Şekil 4.16. Üç lazer kesimi uygulanmış ve elektriksel bağlantıları yapılmış CdTe modül	89
Şekil 4.17. Tipik bir Cu(InGa)Se ₂ güneş gözesinin şematik kesit görünümü	91
Şekil 4.18. CdS tabaka üretimi için CBD yöntemi.....	93
Şekil 4.19. Çok kaynaklı ortak buharlaştırma yöntemi.....	94
Şekil 4.20. Tek parça içsel bağlantılı ince film Cu(InGa)Se ₂ modül üretim aşamaları.....	95
Şekil 5.1. DSSC organik göze şeması.....	101
Şekil 5.2. Neşter yöntemi ile ince film üretimi a) yanal b) üstten görünüm	104
Şekil 5.3. İç bağlantıları yapılmış (a) Z türü (b) W türü modüllerin şematik gösterimi	106
Şekil 5.4. (a) Seri (b) paralel bağlı DSSC modül	107
Şekil 6.1. Üç nesil güneş gözelerinin verim-maliyet grafiği [122].....	109
Şekil 6.2. Tandem göze kavramı: (a) spektrum ayırımı (b) göze yığını	111
Şekil 6.3. Termofotovoltaik dönüştürücü	113
Şekil 6.4. Piyasada bulunabilen TPV üreteç.....	114
Şekil 6.5. Ara bantlı gözenin enerji bant yapısı.....	115

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 1.1. Güneş gözelerinin tarihsel gelişimi	4
Çizelge 2.1. Farklı yapıdaki güneş gözeleri için güneş göze parametreleri ve maliyetleri	26
Çizelge 2.2. Tek kristal silikon ve polikristal silikon üretim maliyetleri [23].....	28
Çizelge 2.3. Tek kristal silikon üreten beş firmanın ortalama üretim maliyetleri [28]	30
Çizelge 2.4. Tek kristal ve polikristal silikon göze üretiminde kullanılan farklı yöntemlerin, $\$/W_p$ biriminde yıllık 500 MW _p üretim planına göre maliyetleri [29]. .	31
Çizelge 3.1. Yonga hazırlama sırasında yapılan işlemler ve gerekçeleri.....	48
Çizelge 4.1. Amorf silikon tabanlı göze üretiminde farklı biriktirme yöntemleri	75
Çizelge 4.2. CdTe modül üretici firmaların üretim bilgileri	89
Çizelge 6.1. Tandem güneş gözelerinin verim rekorları [127].....	112
Çizelge 7.1. AM 1.5 spektrumunda rekor modül verimleri	120

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

AM	Air Mass
ARC	Anti Reflection Coating
a-Si	Amorf Silikon
a-Si:H	Hidrojenlendirilmiş Amorf Silikon
a-SiGe	Amorf Silikon Germanyum
BIPV	Building Integrated Photovoltaics
c	Işık Hızı
CBD	Chemical Bath Deposition
CdTe	Kadmiyum Tellür
CdS	Kadmiyum Sülfür
Cu(InGa)Se ₂	Bakır İndiyum Galyum Diselenit
CSS	Close Space Sublimation
CVD	Chemical Vapor Deposition
Cz	Czochralski
DSSC	Dye Sensitised Solar Cell
EDÇ	Elektron Deşik Çifti
EFG	Edge Defined Film Fed Growth
E _g	Yasak Enerji Aralığı (eV)
EPFL	Ecole Polytechnique Federale de Lausanne
EVA	Etilen Vinil Asetat
FF	Dolum Faktörü
FZ	Float Zone
h	Planck Sabiti (6.62618*10 ⁻³⁴ Js)
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
HW	Hot Wire
η	Güneş Göze Verimi
I _{sc}	Göze Kısa Devre Akımı (A)
IR	Infra Red
ITO	Indium Tin Oxide
J	Akım Yoğunluğu (A/m ²)
k	Boltzmann Sabiti (1.38 x 10 ⁻²³ J/K)

λ	Dalgaboyu (nm)
LED	Light Emitting Diode
LGBG	Laser Grooved Buried Grid
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MCz	Manyetik Czochralski
MOCVD	Metal Organic Chemical Vapor Deposition
MOSC	Molecular Organic Solar Cell
NASA	National Aeronautics and Space Administration
NREL	National Renewable Energy Laboratory
PECVD	Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition
PESC	Passivated Emitter Solar Cell
PV	Fotovoltaik (Photovoltaic)
PVD	Physical Vapor Deposition
RCA	Radio Corporation of America
RGS	Ribbon Growth On Substrate
R_s	Seri Direnç
R_p	Paralel Direnç
Se	Selenyum
SF	Silicon Film
SiH_4	Silan
STI	Sustainable Technologies International
STR	String Ribbon
T	Sıcaklık (K)
TiO_2	Titanyum Dioksit
TCO	Geçirgen İletken Oksit (Transparent Conducting Oxide)
TPV	Thermo Photovoltaic
UNSW	University of New South Wales
VTD	Vapor Transport Deposition
V_{oc}	Açık Devre Gerilimi (V)

1. GİRİŞ

Elektrik enerjisi kullanılabilirliği en yüksek enerji formudur. Günümüzde yaşam kalitemizi belirleyen önemli etkenlerden biridir. Elektrik enerjisini elde etme yöntemlerinin çevresel etkileri göz ardı edilemez. Fosil yakıtların dünyamızı geri dönüşü olmayan bir yola sürüklemesi temiz enerji kaynaklarının daha fazla, daha verimli kullanılması sonucunu doğurmuştur. Temiz ve tükenmez enerji kaynaklarından olan güneş enerjisinden ısı enerjisi ve elektrik enerjisi üretilebilir.

Antik yunan evlerinden günümüz ileri düzey ince-film güneş gözelerine kadar, insanoğlu enerji ihtiyaçlarını karşılamak için güneşe ihtiyaç duymuştur. İlk çağlarda güneşten ısınma amaçlı yararlanılmış, güneş enerjisini ısı enerjisine dönüştüren cihazlar, makinalar geliştirmiştir. Güneş enerjisinin çevre dostu olması, tükenmez bir enerji kaynağı olması ve ulaşımının kolay olması sayesinde kullanımı vazgeçilmez hale gelmiştir.

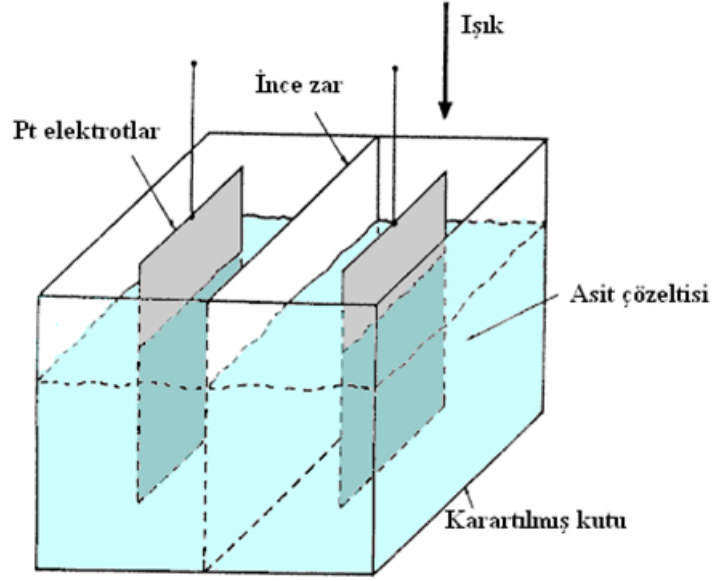
19. yüzyıldaki sanayi devriminde fosil yakıtların fazla kullanılması bazı bilim adamlarını rahatsız etmiş ve ilk aktif güneş enerjili motorun icat edilmesine olanak sağlamıştır [1]. Avrupalı bilim adamları büyük ölçekli güneş topacları kullanarak buhar makinaları yapmışlardır. İsveçli bilim adamı John Ericsson parabolik oluklu güneş toplacı tasarımı ile sonraki yüz yıla damgasını vurmuş [2], ondan sonra yapılan topaça tasarımı aynı temel ilkelere dayandırılmıştır.

Güneş gözeleri, güneş enerjisini doğrudan elektrik enerjisine çeviren cihazlardır. Güneş ışınları gözenin üstüne düştüğü sürece, göze elektrik enerjisi üretir. Güneş gözeleri diğer piller gibi şarj edilmeye ihtiyaç duymazlar. Gözelerin enerji kaynağının sonsuz olarak kabul edilen güneş olması, enerji üretimi sırasında doğaya herhangi bir zararlı gaz salınımı yada atık bırakmamaları ve devingen parçalarının olmaması en büyük avantajlarıdır. Gözelerin önemli özelliklerinden biri de her geçen gün artan uygulama alanlarıdır. Elektrik hatlarının henüz ulaşmadığı kırsal kesimlerde, şebekeye uzak olan orman yangın gözetleme kulelerinde, yüksek yerlerde bulunan verici istasyonlarında, deniz fenerlerinde ve enerji nakilinin olanaksız olduğu haberleşme uydularında yıllar boyunca kullanılmıştır. Bunlara ek olarak sokak aydınlatmalarında, trafik uyarı

lambalarında, tarımsal sulamada ve tüm taşınabilir elektronik cihazların güç kaynağı olarak kullanılmaktadır.

Farklı türde gözeler olsa da organik gözeler dışında, hepsinin çalışma prensibi aynıdır. Güneş gözeleri, verimli bir şekilde ışığı soğurarak güneş enerjisini elektrik enerjisine çevirmek için tasarlanmış yarıiletken cihazlardır. Yarıiletken malzemenin yasak enerji aralığına eşit yada yasak enerji aralığından büyük olan fotonlar malzeme içerisinde soğurularak elektron-deşik çifti oluşur. Bu taşıyıcılar (elektronlar ve deşikler) birbirlerinden, p-n eklemesinde oluşturulan yapısal elektrik alan sayesinde ayrılarak yeniden birleşmeleri engellenir ve dış devrede bir akım oluştururlar.

Fotovoltaik olayın tarihçesi, Çizelge 1.1.'den görüldüğü gibi, 19. yüzyıla uzanmaktadır. Günümüz güneş gözelerinin temelini oluşturan ilk çalışmayı 1839 yılında Fransız bilim adamı Antoine-César Becquerel gerçekleştirmiş ve fotovoltaik etkiyi keşfetmiştir [3]. Oğlu Alexandre Edmond Becquerel ile yaptıkları elektroliz çalışmalarının birinde iki benzer elektrodu (platin, altın, pirinç, gümüş) aralarında belli bir mesafe kalacak şekilde seyreltilmiş asidik bir çözeltiliye koyduklarında ve elektrotlardan yalnızca birini aydınlattıklarında devreden elektrik akımının geçtiğini gözlemlemişlerdir (Şekil 1.1.). Fotovoltaik etkinin 1839 yılından beri bilinmesine karşın, pratik uygulamalarda güneş gözelerinin kullanılması 1970'li yıllarda Amerika'daki uzay çalışmaları ile başlamıştır.

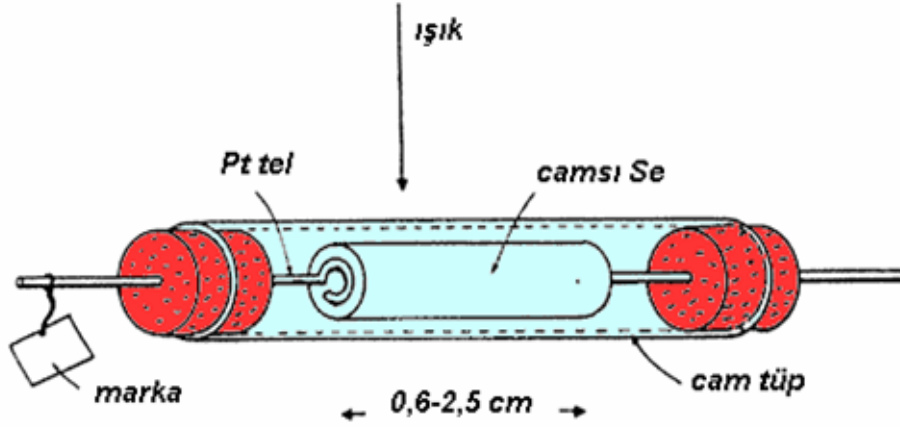


Şekil 1.1. Becquerel'in fotovoltajik etkiyi gözlemlediği deney düzeneği

Becquerel'in devrim yaratan bu keşfinden sonra 1873 yılında Willoughby Smith, yaptığı araştırmalar sonucunda, Selenyum maddesinin fotoiletken bir yapıda olduğunu bulmuştur [4]. Dünyanın ilk okyanuslar arası kesintisiz iletişim şebekesinin kurulumu sırasında, malzeme araştırması yapılırken, Selenyum ile çalışan araştırmacıların malzemenin performansının üzerine düşen ışık miktarı ile bağıntılı olduğunu keşfetmeleri, 1876'da William Grylls Adams'ın ve Richard Evans Day'in ilk katı hal fotovoltajik cihazı Selenyumdan üretmesinde etkili olmuştur [5]. Adams ve Richard, Şekil 1.2.'de gösterilen deney düzeneğini kullanarak, ısıtılmış iki platini silindirik camı Selenyuma temas ettirdikten sonra, Selenyum üzerine ışık düşürüldüğünde fotoakımın oluştuğunu gözlemlemişlerdir. Selenyum güneş gözesinin veriminin oldukça düşük olmasına hatta elektriksel aletleri besleyecek gücü üretememesine karşın, katı bir malzemenin güneş enerjisini elektrik enerjisine çevirebileceği kanıtlanmıştır. Bu çevrim için, ısı enerjisi gibi dışarıdan herhangi bir enerji kaynağına ihtiyaç duyulmamış ve üretilen güneş gözesinde herhangi bir devingen parça kullanılmamıştır.

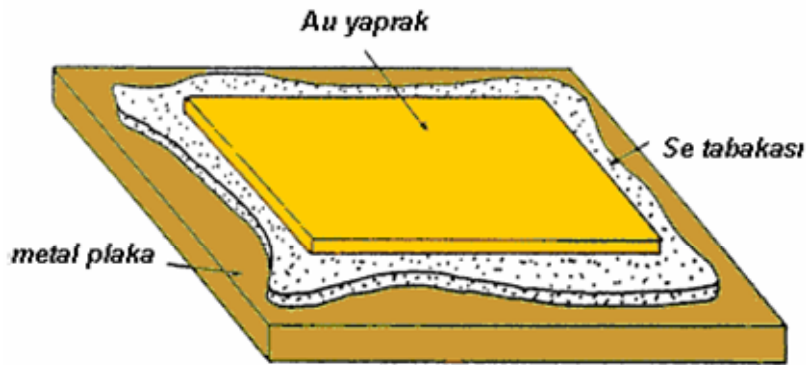
Çizelge 1.1. Güneş gözelerinin tarihsel gelişimi

- 1839 Becquerel fotovolttaik etkiyi keşfetti.
- 1873 Smith katı halde Selenyum maddesinin fotoiletkenliğini keşfetti.
- 1877 Adams ve Day katı maddelerde fotovolttaik etkiyi inceledi.
- 1883 Fritts ilk geniş alanlı güneş gözesini Se film kullanarak üretti.
- 1954 Bell Laboratuvarında ilk %6 verimli silikon göze üretildi.
- 1958 NASA Vanguard uydusunda silikon göze kullanıldı.
- 1959 Hoffman Electronics %10 verimli silikon gözeler üretmeye başladı.
- 1963 Sharp Corp. ilk ticari silikon modülü üretti.
- 1972 İlk PV konferansı düzenlendi.
- 1973 Dünya çapındaki petrol krizi sonucu güneş göze uygulamalarının aktif olarak uygulandığı sene.
- 1980 Verimi %10'dan büyük olan ilk ince film göze üretildi (CdS/Cu₂S).
- 1985 Yüksek verimli silikon gözeler üretildi. Verimleri %20'yi aştı (UNSW).
- 1994 GaInP/GaAs çok eklemler gözeler üretildi (verim > %30) [6].
- 1996 Organik gözelerin verimi %11'e ulaştı [7].
- 1997 Dünya çapında PV üretimi yılda 100 MW değerine ulaştı.
- 1999 Dünya çapında kümülatif PV kurulumu 1000 MW oldu.
- 2002 Dünya çapında kümülatif PV kurulumu 2000 MW'a ulaştı. 1000 MW'lık kurulum için 25 yıl geçmesine rağmen bu değer iki katına çıkması için sadece 3 yıl geçti.



Şekil 1.2. Selenyumun fotoelektrik özelliğinin araştırılmasında kullanılan düzenek [5]

İlk büyük ölçekli ince film güneş gözesi, 1883 yılında Amerikalı bilim adamı Charles Fritts [8] tarafından üretilmiştir (Şekil 1.3.). Erimiş Selenyumun iki farklı metal plaka arasına sıkıştırıldığı bu güneş gözesinde, Selenyum bir metal plakaya yapıştırılmış ancak diğer metal plakaya yapıştırılmamıştır ve altın yaprağı selenyum yüzeyine baskılanarak ilk ince-film fotovoltik cihazı üretilmiştir. Daha sonraki yıllarda bakır-bakır oksit ince film yapılarının, kurşun sülfat ve talyum sülfat yapılarının fotovoltik etkileri araştırılmıştır.



Şekil 1.3. İlk ince-film selenyum güneş gözesi [8]

1916 yılında Robert Milikan'ın fotoelektrik etkiyi deneysel olarak ispatlamasının ardından 1918 yılında Polonyalı bilim adamı Jan Czochralski, bulduğu yöntem ile tek-kristal silikon büyütüştür [9]. Czochralski'nin kaza eseri kalemini içinde eriyik bulunan bir potaya düşürdükten sonra aniden kalemini çektiğinde kalemin ucunda

ince iplikli katılaşmış bir metalin sallandığını görmesi üzerine geliştirdiği bu yöntem sayesinde, tek kristal silikon büyütülmüştür.

1930'lu yıllarda Walter Schottky tarafından metal-yarıiletken katmanlı güneş gözeleri üzerine araştırmalar yapılmıştır [10]. 1931 yılında Bergmann'ın Selenyum güneş gözesi üzerine yaptığı çalışmalar sayesinde, güneş gözeleri artık ticari bir ürün haline gelmiştir [11]. Silikon güneş gözelerindeki teknolojik gelişim, genel mikro silikon elektronik endüstrisine sıkı sıkıya bağlı kalmıştır. 1940'lı yıllarda *p-n* eklemine üretilmesinden sonra güneş gözelerine olan ilgi aniden artmıştır. Bu artan ilginin sonucunda eklem transistörler ve entegre devreler üretilmiştir. 1950'li yıllarda yüksek kaliteli silikon tabakalarının üretilmesi ile kristal silikon güneş gözelerinin verimi yükselmiş ve elektronik cihazları besleyecek çıkış gücü artmıştır.

1954 yılında Amerika Bell laboratuvarında Daryl Chapin, Calvin Fuller ve Gerald Pearson fotovoltajik teknolojinin doğmasına öncü olmuşlardır [12]. Bu üç bilim adamı Bell laboratuvarındaki telefon sisteminin güç beslemesindeki problemleri çözme amacıyla yeni bir enerji kaynağı arayışı içine girmişlerdir. Chapin'in Selenyum güneş gözeleri ile ilgili araştırmaları, Selenyum güneş gözelerinin gelen ışınımın ancak %0.5'ini elektrik enerjisine dönüştürebiliyor olması nedeni ile başarısız olmuştur. Bir kimyacı olan Fuller katı haldeki silikon cihazlar üzerine çalışmalar yaparken, silikonu elektriksel olarak iyi bir iletken hale getirmek için, silikona safsızlıkları kontrollü bir şekilde katkılama yolu bulmuştur. Yapılan iyileştirmelerden sonra %6 verimli silikon *p-n* eklem güneş gözesi üretilmesi, aslında güneş gözesi tarihinde devrimsel bir sonuçtur. Bu üç bilim adamının çalışmaları fotovoltajik teknolojisinde ve sanayisinde bir kilometre taşıdır. O yıllarda yapılmış en verimli güneş gözesi olmasına karşın oldukça zahmetli hazırlama yöntemi yüzünden gözelerin ticari olarak üretimi olanaksız haldedir. Bu tarihsel başarıdan sonra dünya çapında birçok bilim adamı silikon güneş gözeleri üzerine araştırma-geliştirme çalışmalarını hızlandırmış ve silikon güneş gözeleri artık ticari anlamda değer kazanmıştır. 1955 yılında Hoffman Electronic firması %2 verimli silikon güneş gözeleri üretmiş ve bu gözeleri Watt başına 1500\$'a piyasaya sürmüştür. Firma çalışmalarına devam edip, silikon gözelerin verimini 1959 yılında

%10'a çıkarmıştır. Bunun sonucu olarak uzay araştırmalarında güneş gözeleri kullanılmaya başlamıştır.

1950'li ve 1960'lı yıllarda güneş gözelerinin temel kullanımı sadece uydularla sınırlı kalmıştır. 1958 yılında silikon güneş gözeleri uzay uydu sistemlerinin radyo vericilerini besleme amacına kullanılmıştır. İlk olarak Vanguard 1 uydusunda (Şekil 1.4.) daha sonra Explorer III, Vanguard II, Sputnik-3, Explorer VI ve Explorer VII uydularında kullanılmıştır. Uzay araştırmaları sayesinde 1960'ların başında göze verimleri %15'e kadar ulaşmıştır. Ancak göze tasarımı bu tarihten itibaren yaklaşık on sene boyunca herhangi bir değişikliğe uğramamıştır. İlk uydularda 1 Watt'ın altında güç üreten sistemler kullanılırken, 1966 yılında NASA astronomi araştırmaları için 1 kW gücünde sıralı güneş gözesi sistemi kurmuştur.

Gözelerin güç kayıpları çok olduğundan ve verimleri düşük olduğundan ticari açıdan kullanımı yaygınlaşmamıştır. Ancak 1970'li yıllarda yaşanan enerji krizi sonucunda petrole bağımlı kalan sanayi sektörü bütün ilgisini alternatif enerji kaynaklarına çevirmiştir. 1970'de Dr. Elliot Berman güneş gözesi imalatında maliyeti 100\$/W'tan 20\$/W'a indirerek gözelerin kullanımını arttırmıştır. Gemilerdeki ve karayollarındaki uyarı ışıklarında, deniz fenerlerinde, orman kulübelerinde yani şebekeden uzak olan ihtiyaçları karşılamakta sıkça kullanılmaya başlanmıştır [13].



Şekil 1.4. Güneş gözelerinin kullanıldığı Vanguard 1 uydusu

1970'li yıllarda COMSAT laboratuvarında göze performansını arttırmak için yapılan çalışmalar sonucunda üretilen göze, mavi dalga boyundaki ışınımına da karşılık vermiştir [14]. Üretilen bu güneş gözesi, kısa dalga boylu ışınimleri yansıttığı ve böylece mora benzer karakteristik bir renk kazandığı için "menekşe güneş gözesi" olarak adlandırıldı. Bu başarıdan hemen sonra kimyasal aşındırma yöntemi kullanılarak silikon yüzeyinde geometrik şekiller oluşturulmuştur. Kare tabanlı piramitsi yüzey oluşturularak yüzeyden ışınimların yansıması oldukça azaltılmış ve göze verimi %17'ye kadar ulaşmıştır.

1970'lerdeki petrol ambargosu nedeni ile temiz ve tükenmez enerjilere olan ilginin artması yeni araştırma laboratuvarlarının açılmasını sağlamıştır. Bunlardan biri olan Spectrolab firması, güneş gözelerinin metal kontaklarını perde baskılama (screen printing) yöntemi ile üreterek öncü olmuştur [15]. Bundan sonra yapılan milyonlarca göze bu yöntemle üretilmiştir. Daha sonra uzunca bir süre yeni bir gelişme gözlenmezken sadece Czochralski metodunda maliyeti azaltma çalışmaları yapılmıştır. Polikristal göze yapımında yönelimli katılaştırma (directional solidification) yada dökme (casting) yöntemleri uygulanmıştır. Piyasaya sunulan ilk polikristal gözeler 1976 yılında üretilmiştir. Bir diğer çalışma alanı da silikon yonganın (wafer) kalınlığının azaltılması yani külçeleri daha ince kesme işlemidir. UNSW üniversitesindeki bir grup bu yöntemi kullanarak silikon göze verimini %20'ye kadar çıkarmayı başarmıştır. 1980 yılında Delaware Üniversitesinde %10 verimli ilk ince-film kadmiyum sülfat güneş gözesi üretilmiştir. 1985 yılında PESC (passivated emitter solar cell) güneş gözeleri sayesinde %20 verimli bir ilk gerçekleştirilmiştir [16]. Mikro oluklu olarak üretilen bu gözeler 1985 yılına kadar üretilen en yüksek silikon güneş gözesi olmuştur. Uygulanan metot ince, ısıl yöntemle büyütülen oksit tabakasının eklemine üst yüzeyine yayılması ve böylece üst yüzeyde oluşabilecek elektronik aktivitenin azaltılması olarak tanıtılabilir.

1980'lerin sonuna doğru güneş göze üreticileri, gözelerin maliyetini azaltma ve verimini artırma yöntemleri üzerine yoğunlaşmışlardır. Yeni teknolojiler üniversiteler, endüstriyel laboratuvarlar ve devlet işbirliği ile denenmiş ve

üretimiştir. 1990 yılında en büyük güneş göze üreticisi olan Arco Solar firması kristal silikon, ince-film amorf silikon ve ince-film $CuInSe_2$ üretiminde lider konumundayken, Alman firması Siemens tarafından satın alınıp adı Siemens Solar olarak değişmiştir. Aynı tarihlerde United Solar Systems Corp. firması ile ortak olarak kurulan Japon Canon firması amorf silikon üretiminde geliştirdikleri yöntemlerle amorf silikon seri üretiminde öncü olmuşlardır. 1992 yılında Florida Üniversitesi %15.9 verimli ince film kadmiyum tellür güneş gözesi üreterek bu alanda rekor sahibi olmuştur [17]. 1994 yılında Mobil Solar firmasının geliştirdiği şerit silikon üretimi (EFG- Edge-defined Film Fed Growth) ile yonga hazırlama maliyetleri oldukça azalmıştır. 1989 yılında ince-film CdTe üretiminde patent sahibi olan BP Solar firması, UNSW üniversitesinin lazer oluklu gömülü kontak (LGBG-Laser Grooved Burried Grid) patentini alarak, yüksek verimli ticari gözeleri üretmeye başlamıştır.

Güneş göze üretiminde gözlenen bu artış yan teknolojilerinin de gelişmesine neden olmuştur. Doğru akımı dalgalı akıma çeviren çeviriciler (invertör), güneş izleme sistemleri, elektrik enerjisini depolama sistemleri gibi teknolojiler de gelişerek, pazarda yerini almaya başlamıştır.

1990'ların sonunda fotovoltaik endüstrisinde yeni bir kavram olan binaya entegre güneş gözeleri (BIPV-Building Integrated Photovoltaics) üretilmiştir [18]. Üretilen gözeler inşaat malzemelerinin bir parçası gibi kullanılmaya başlanmış, yarı saydam gözeler binaların camlarında yada çatısında kullanılmıştır.

Son on yılda fotovoltaik endüstrisinde görülen yıllık %20 artış, güneş gözelerinin gelecek potansiyelinin bir göstergesidir. Hindistan'da bir milyondan fazla konutun elektrik ihtiyacı güneş gözelerinden sağlanırken, iki milyardan fazla konuta elektrik hizmeti henüz ulaşmamıştır. Telekomünikasyon sektöründeki gelişmeler sayesinde güneş gözelerine olan ihtiyaç artmıştır. Özellikle şehir şebekesinden uzak yerleşim bölgelerinde güneş enerjisinden elektrik üretimi etkin bir çözüm haline gelmiştir. Elektrik hattının devlet tarafından yerleşim bölgesine ulaştırılması, fotovoltaik sistem kurulumundan daha maliyetlidir.

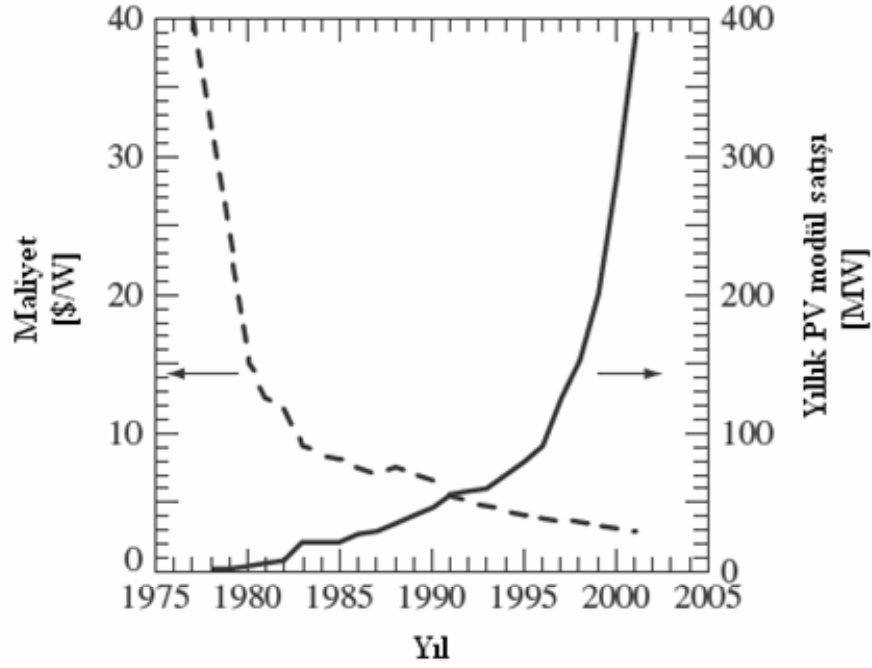
Karbon dioksit salınımının küresel ısınmaya etkisinin hafifletilmesi için fosil yakıtların kullanımının azaltılması ve fotovoltaik projeler üretilmesi planlanmaktadır. Fotovoltaik malzemelerin enerji piyasasında gündeme gelebilmesi için, maliyetlerinin azaltılması şarttır. Birçok araştırmacı talebin artması ile maliyetin azalacağını öngörürken bazı araştırmacılar silikon güneş gözeleri üretiminde farklı yöntemler uygulayarak maliyetin azalacağını ileri sürmektedir. Yeni, düşük maliyetli ve kayıpları az güneş göze üretim teknikleri, son ürünün fiyatını düşürecektir. Geliştirilen yeni teknolojiler ümit vaat etmektedir.

Bell laboratuvarlarında üretilen ilk silikon güneş gözesinden sonra yapılan basın açıklamasında,

“Transistörlerin çok düşük güçte çalışabilmesi, güneş gözelerine büyük potansiyel kazandırmaktadır. Görünen o ki Bell’in icat ettiği bu iki ürün gelecekte birçok gelişmeye ön ayak olacaktır ve yaşam tarzımızı etkileyecektir.”

öngörülerini yapmıştır [19]. Transistörler ve güneş gözeleri günümüzde uydu iletişimde, denizcilik uygulamalarında, mikrodalga aktarıcılarında, televizyon ve radyo gibi cihazlarda kullanılarak, Bell laboratuvarlarında çalışan bilim adamlarının tahminlerini doğrulamıştır. Güneş gözeleri üretildiği ilk günden itibaren farkında olmasakta hayat standartlarımızı arttırmıştır. Yapılan çalışmalar sayesinde verimleri her geçen yıl artan ve maliyetleri azalan güneş gözeleri ileriki yıllarda fosil yakıtların yerini alacaktır.

1960’ların ortasından 1980’lere kadar fotovoltaik endüstrisinin ana hedefi gözelerin verimini arttırmak olmuş, göze ve modül verimlerinde oldukça başarılı çalışmalar yapılmıştır. Pilot üretim tesislerin yarı otomatik hale getirilmesi ile göze maliyetlerinde düşme gözlemlenmiştir. Şekil 1.5., yıllara göre ticari amaçlı olarak üretilen gözelerin maliyetini ($\$/W_p$) ve üretimini göstermektedir [20].



Şekil 1.5. Güneş gözelerinin Watt başına maliyeti ile üretim hacminin tarihsel gösterimi [20]

Şekil 1.5.'deki iki eğri incelendiğinde, başlangıçta (1975-1980'li yıllar) maliyetlerin yüksek ve üretim hacminin düşük olduğunu gözlemlenmektedir. Maliyetlerin bu denli yüksek olduğu yıllarda gözeler, telekomünikasyon alanı, uydular, meteoroloji istasyonları, askeri amaçlı projeler ve su pompalama sistemleri gibi, yalnız en uygun alanlarda ve ihtiyaçları gözelerin karşılayabileceği projelerde kullanılmıştır. Üretim hacmi arttıkça maliyetlerde azalma gözlemlenmiştir. Bunun sonucu olarak, göze endüstrisinin pazarı büyümüştür. Maliyetlerde düşme hızı yavaşladıkça ürünün performansını ve maliyetini geliştirmek çok daha zor duruma gelmiş ancak, maliyetlerde gözlenen her düşüş sonucu yeni büyük pazarlar oluşmuştur. Güneş gözelerinin, 1995 yılından 2000 yılına kadar satışlarında yıllık ortalama %33'lük büyüme gözlenmesi, bu sektörün ileriki yıllarda geleceği konumun bir göstergesidir.

2. GÜNEŞ GÖZELERİNİN FİZİĞİ

Güneş gözelerinin üretim tekniklerini açıklamadan önce gözelerin güneş enerjisini elektrik enerjisine doğrudan nasıl çevirdiğini açıklamak daha yararlı olacağından, bu kesimde yarıiletken malzemeler, ışığın soğurulması, p-n eklemine oluşumu ve p-n eklemine ışık düşürülmesi, güneş gözesinin yapısı ve I-V karakteristiği hakkında özet bilgilere yer verilmiştir.

2.1. Yarıiletken Malzemeler

Yarıiletken malzemeler mutlak sıfır sıcaklığında mükemmel yalıtkan olan, ancak malzeme sıcaklığı arttırıldığında yük taşıyıcılarının iletme geçebildiği malzemeler olarak tanımlanırlar. Yarıiletken malzemelerin belirgin özelliği, değerlik bandıyla iletkenlik bandı arası oluşan bant aralığıdır. $T=0$ K değerinde, yarıiletkenlerin değerlik bandındaki tüm girilebilir enerji durumları elektronlar tarafından doldurulurken iletkenlik bandında girilebilir enerji durumlarının tamamı boştur. Elektriksel iletkenliğin gerçekleşebilmesi için yük taşıyıcılarının enerji bandında bir durumdan diğerine hareket etmesi gerektiğinden, tüm enerji durumları dolu yada boş olduğu durumda iletkenlik görülmez. Yarıiletkenin sıcaklığı arttırıldığında veya yarıiletkene yasak enerji aralığından daha büyük enerjiye sahip foton gönderildiğinde, elektronların küçük bir kesimine değerlik bandından iletim bandına geçmeleri için yeterli enerji aktarılmış olunur. Değerlik bandından ayrılan elektron ardında **deşik** (hole) olarak isimlendirilen bir boşluk oluşturur. Bu boşluk değerlik bandında başka bir elektron tarafından doldurulduğunda ardında yeni bir boşluk oluşturur. Sonuç olarak değerlik bandını terk eden elektron kaynaklı olarak değerlik bandında bir boşluk hareketi gözlenir.

Saf (intrinsic) yarıiletkenlerde iletkenlik bandındaki serbest elektron yoğunluğu ve değerlik bandındakideşik yoğunluğu eşittir. Yarıiletken malzeme belli safsızlıklarla katkılanırsa, fazlalık elektronlar veyadeşikler oluşturulabilir. IV. grup elementi olan ve en yakın dört komşu atomla kovalent bağ yapan Silisyum, fosfor, azot, arsenik gibi V. grup elementleri ile katkılanırsa, katkı atomunun açıkta kalan beşinci elektronu, elektron fazlalığı yaratır. Bu nedenle, V. grup elementleri malzemeye elektron verdiği için **verici** yada **donör** olarak, bu elementlerle katkılanmış

yarıiletken de **n-türü yarıiletken** olarak adlandırılır. Bunun yanısıra Silisyum III. grup elementi olan Boron, Alüminyum, İndiyum ile katkılanırsa, en yakın silikon atomuyla, katkı atomunun üç değerlik elektronu kovalent bağ yapar. Eksik olan bağ deşik olarak ortaya çıkar. III. grup elementleri malzemeden elektron aldığı yada başka bir deyişle malzemeye deşik verdiği için **alıcı** yada **akseptör** olarak adlandırılır. III. grup elementlerin katkılanmasıyla **p-türü yarıiletkenler** oluşturulur. Katkılı yarıiletkenlerde yüksek yoğunluklu yük taşıyıcısına çoğunluk taşıyıcısı, düşük yoğunluklu yük taşıyıcısına azınlık taşıyıcısı denildiğinden, elektronlar n-türü malzemelerde çoğunluk taşıyıcısı olurken, deşikler azınlık taşıyıcısıdır. Malzemeye hem n-türü hem de p-türü safsızlıklar katkılандığında, yoğunluğu yüksek olan safsızlık baskın olur.

2.2. Işık Soğurulması

Yarıiletkenlerde, gerek sıcaklık artışı gerekse $h\nu > E_g$ koşulunu sağlayan fotonun soğurulmasıyla değerlik bandından iletim bandına geçen elektron, elektron-deşik çiftini (EDÇ) meydana getirir.

Frekansı ν olan fotonun enerjisi

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.1)$$

eşitliği ile açıklanır. Bu eşitlikte

h , Planck sabiti

c , ışık hızı

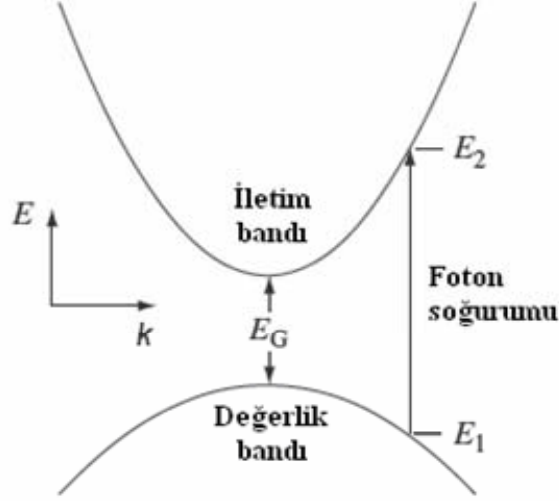
λ , fotonun dalgaboyudur. Eşitlik 2.1.'da ışık hızı ve Planck sabiti değerleri yerine koyularak foton enerjisi eV cinsinden hesaplanırsa,

$$E = \frac{1,24}{\lambda} \text{ (eV)} \quad (2.2)$$

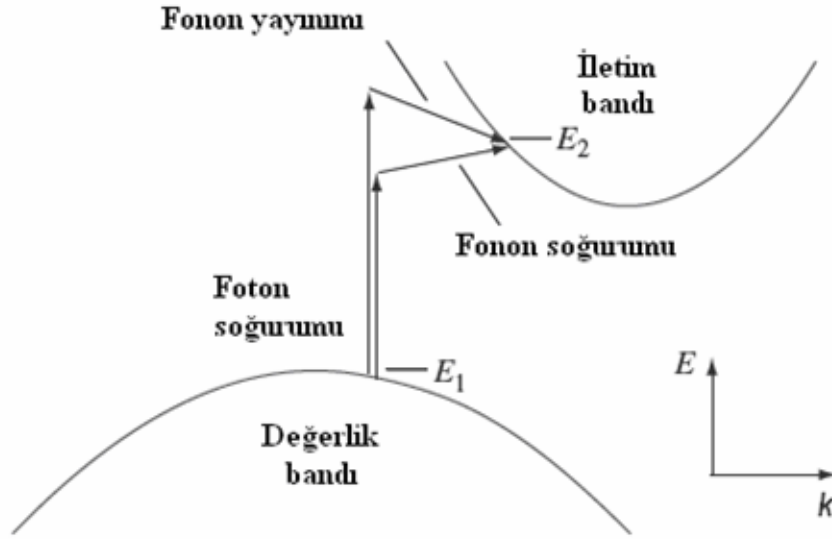
eşitliği elde edilir. Gelen fotonun soğurulabilmesi için, fotonun enerjisi yarıiletken malzemenin yasak enerji aralığına (E_g) eşit ya da enerji aralığından büyük olmalıdır. Fotonun enerjisi, yasak enerji aralığından çok büyükse elektron-deşik çifti oluşturduktan sonra artan enerji malzemeye ısı enerjisi olarak aktarılır. Bu nedenle, güneş gözesi üretiminde kullanılacak olan yarıiletken malzemenin yasak enerji aralığı, güneş spektrumunu içine alacak şekilde seçilmelidir.

Işığın soğurulması ile elektron-deşik çiftinin oluşması, güneş gözlerinin temel işleyiştir. Elektronun değerlik bandından iletim bandına doğrudan uyarımına temel soğurma (fundamental absorption) denir. Yarıiletkenin enerji bant yapısı soğurma olayını etkiler. İletim bandı minimumu ile değerlik bandı maksimumu momentum uzayında aynı k değerinde ($k=0$) olan yarıiletken malzemeler (GaAs, GaInP, CdTe), doğrudan bant aralığına sahip yarıiletkenler (Şekil 2.1.), iletim bandı minimumu ile değerlik bandı maksimumu farklı k değerine sahip olan yarıiletken malzemeler (Si, Ge), dolaylı bant aralığına sahip yarıiletkenler (Şekil 2.2.) olarak adlandırılırlar.

Doğrudan bant aralığına sahip yarıiletkenlerde elektron-deşik çifti yaratılırken enerjinin korunumu yeterli olmasına karşın, dolaylı bant aralığına sahip yarıiletkenlerde enerji korunumunun yanı sıra momentumun da korunması gerekir. Momentum korunumu için Şekil 2.2.'de görüldüğü gibi fonon soğurumu yada fonon yayınımları söz konusudur.



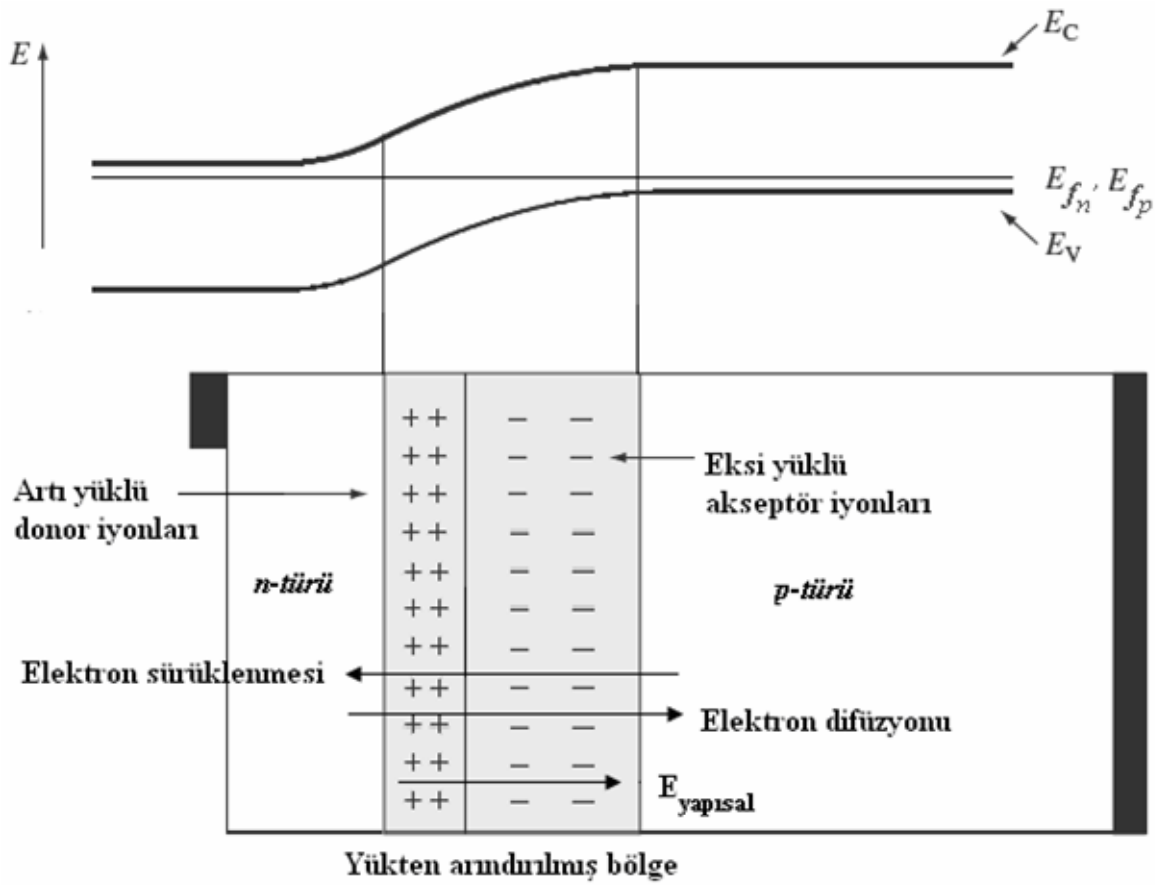
Şekil 2.1. Doğrudan bant aralığı olan yarıiletkenlerde enerjisi $h\nu = E_2 - E_1 > E_G$ olan fotonların soğurulması



Şekil 2.2. Dolaylı bant yapısı olan yarıiletkenlerde $h\nu < E_2 - E_1$ ve $h\nu > E_2 - E_1$ enerjilerine sahip fotonların soğurulması. Enerji ve momentumun korunumu sırasıyla fonon soğurulmasıyla ve yayınımla sağlanır.

2.3. P-n eklemi

P-türü ve n-türü yarıiletken malzemeler birleştirilerek, p-n eklemi oluşturulur. Bu yapıyı oluşturmak için birçok yol olsa da, en yaygın olarak difüzyon eklem yapısı kullanılır. Eklem n-türü olan bölümde elektron fazlalığı, p-türü bölümünde deşik fazlalığı olduğundan, iki farklı tür yarıiletken biraraya getirildiğinde, taşıyıcı yoğunluğundaki farklılık nedeniyle taşıyıcı difüzyonu oluşur. Elektronlar, n tarafından p tarafına, deşikler p tarafından n tarafına geçerler (Şekil 2.3.).



Şekil 2.3. p-n eklemi yapısı

N-türü bölümden ayrılan elektronlar ardında artı yüklü verici iyon bırakırken, p-türü bölümden ayrılan deşikler eksil yüklü akseptör iyonu bırakır. Bu yüklü iyonlar hareket edemezler ve oluşan bu durağan iyonlar, eklem bölgesinde artı yüklü iyondan eksil yüklü iyona doğru bir elektrik alan oluştururlar. N-türü yarıiletkende Fermi düzeyi iletim bandına yakinken, p-türü yarıiletkende deşiklik bandına

yakındır. P-n eklemi oluşturulduğunda, denge durumunda Fermi düzeyi sabit kalacağından eklem bölgesinde Şekil 2.3.'de görüldüğü gibi bant bükülmesi, yapısal bir elektrik alan ($E_{yapısal}$) oluşur. Bant bükülmesinin olduğu eklem bölgesine, “geçiş bölgesi” ya da “yükten arındırılmış bölge” de denilir. Yükten arındırılmış bölgede oluşan yapısal elektrik alan, elektrik alan yönünde bir sürüklenme akımı yaratır ve yüklü taşıyıcıların zıt yönde hareketine neden olur. Deşikler elektrik alan yönünde hareket ederken elektronlar elektrik alanın zıt yönünde hareket ederler. Denge durumunda p-n eklemine oluşan net akım sıfırdır. Elektron ve deşikler için sürüklenme akımı ile difüzyon akımı zıt yönlüdür.

Bir p-n eklemine ışık düşürüldüğünde, fotonun soğurulmasından sonra oluşan elektron-deşik çiftleri eklem bölgesinde üretilir. Eklem içinde oluşan elektrik alan n-türü bölgeden p-türü bölgeye doğru olduğundan, elektrik alan elektronları n-türü bölgeye deşikleri de p-türü bölgeye sürükler. Eklem bölgesinden sürüklenen taşıyıcılar, vardıkları bölgelerde, özellikle eklem kenarlarında, çoğunluk taşıyıcılarının yoğunluklarını artırırlar ve eklem iki yanında gerilim farkı oluşur, ya da dış devrede akım gözlenir. Bu akım eklem bölgesinde üretilen elektron-deşik çiftlerinin sayısı ile doğru orantılıdır. Fotoakımı arttırmak için eklem boyunca daha fazla sayıda foton soğurulmalıdır.

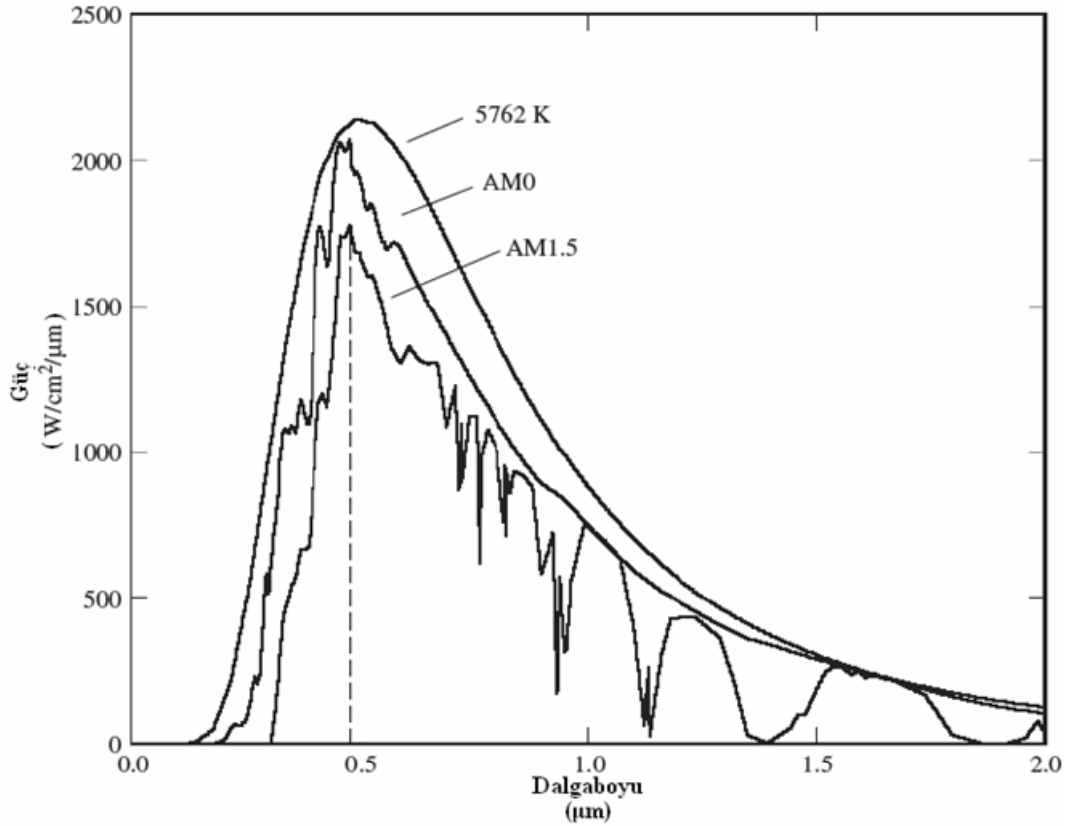
2.4. Güneş Işınımı Spektrumu

Tüm elektromanyetik ışımalarda olduğu gibi güneş ışınımı da foton denilen parçacıklardan oluşurlar. Fotonlar, kaynağın spektral özelliklerine bağlı olarak belli miktarlarda enerji taşırlar. Dünyanın güneşe olan uzaklığının büyük olması nedeniyle sadece doğrudan Dünya'ya ulaşan fotonlar dünyanın güneş spektrumunu oluştururlar. Atmosferin tam üstünde ışınım şiddeti yada diğer adıyla Güneş Sabiti yaklaşık 1.353 kW/m^2 'dir ve spektral dağılım hava kütle sıfır (*air mass zero* -AM0) olarak geçer [21]. Hava kütle dünya yüzeyine ulaşan güneş ışınım şiddetinin bir ölçüsüdür. Hava kütle sayısı

$$\text{Hava kütle} = \frac{1}{\cos \theta} \quad (2.4)$$

eşitliği ile verilmektedir. Burada, θ geliş açısıdır ve güneş tam tepedeyken $\theta = 0$ dır. Dünya yüzeyinde hava kütle numarası her zaman birden büyük yada bire eşit olmak zorundadır. Güneş gözelerin performanslarını karşılaştırılmasında, yer yüzeyine düşen güneş ışınımının dağılımı için standart olarak AM1.5 spektrumu kullanılır. AM1.5 spektrumunda toplam güç yoğunluğu 1kW/m^2 olarak hesaplanır.

Şekil 2.4.'de güneş ışınımının dalgaboyuna karşı güç yoğunluğu grafiği verilmiştir. Güneş spektrumunu incelendiğinde, $\lambda \approx 0,5 \mu\text{m}$ dalgaboyu değerinde tepe noktası olduğu ve Eşitlik 2.2.'den yaklaşık olarak 2.5 eV yasak enerji aralığı olan yarıiletken malzemelerin ışığı maksimum soğuracağı gözlenir. Ayrıca atmosferin tam üstünde (AM0) güneş enerjisi güç yoğunluğunun yeryüzüne düşen güç yoğunluğuna oranla daha fazla olduğu gözlenir. Bu yüzden uzay araştırmalarında güneş gözeleri kullanımı daha verimlidir.



Şekil 2.4. 5762 K güneş ışınımı spektrumu, AM0 ve AM1.5 spektrumları

2.5. Güneş Gözelerinin Yapısı ve I-V Karakteristiği

Güneş gözeleri, güneşten gelen ışınımı fotovoltaik etki sayesinde doğrudan elektrik enerjisine çeviren elektronik devre elemanlarıdır. Genel olarak üzerine ışık düşürüldüğü zaman iki elektrot arasında potansiyel farkın ortaya çıkması olarak tanımlanabilir. Pratik olarak bütün güneş gözeleri yarıiletken malzemelerden üretilen bir $p-n$ ekleminden oluşur. Yarıiletken malzeme güneş spektrumunun büyük bir kısmını soğurabilecek özellikte olmalıdır. Malzemenin soğurma özelliklerine bağlı olarak ışık, yüzeyde yada malzeme içinde soğurulur.

Güneş gözesine çarpan güneş ışınları yarıiletken malzemenin yasak enerji aralığından yüksek bir enerjiye sahipse yarıiletken malzemede elektron-deşik çiftleri oluşturur. Işığın soğurulması sonucunda oluşan elektron-deşik çiftleri birbirinden ayrılmalıdırlar. Bir güneş gözesinde bu işlem, bir $p-n$ eklemi yada metal-yalıtkan-yarıiletken yapı oluşturularak sağlanır.

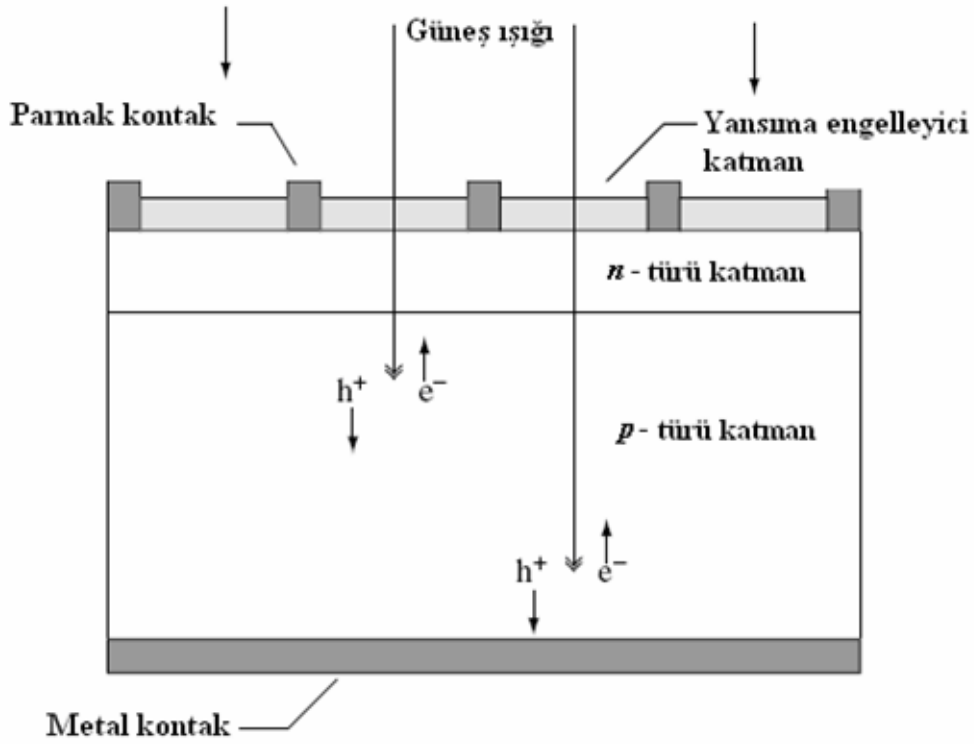
Bir malzemenin güneş gözesi olabilmesi, belirli şartların yerine getirilmesine bağlıdır. Bu şartlar aşağıdaki şekilde özetlenebilir:

- 1- Soğurucu özelliği,
- 2- Pencere özelliği,
- 3- Yansıtıcı olmayan yüzey özelliği,
- 4- Kontak özelliği.

Bu özelliklerin en önemlisi malzemenin soğurucu özelliğidir. Kullanılacak yarıiletken malzemenin yasak enerji aralığı Şekil 2.4.'de verilen güneş ışınımı spektrumu mertebesinde olmalıdır. Her yarıiletken güneş göze yapımında soğurucu malzeme olarak kullanılabilir ancak bazı yarıiletkenler daha uygundur. Pencere olarak kullanılacak malzemeler hem ışığı yarıiletkene geçirecek hemde yapısal bir elektrik alan oluşturacak özelliğe sahiptir. Yansıtıcı olmayan yüzeylerin (anti-reflection coating) oluşturulması için kullanılacak malzemeler ise gelen ışığın yapıya en etkin şekilde, en az yansıma ile aktarılmasını sağlamalıdır. Kontak

malzemesi ise ışığın soğurulması sonucunda oluşan akımın toplanmasını sağlamalıdır.

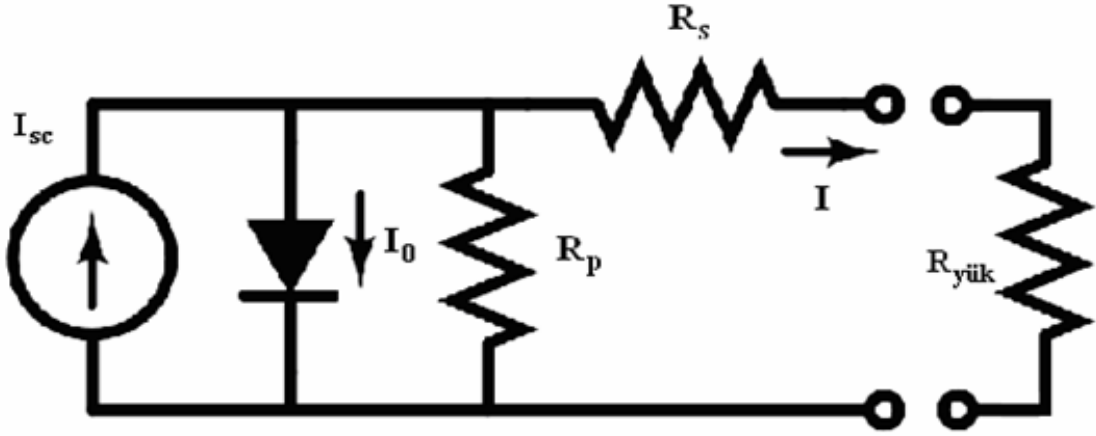
Şekil 2.5.'de p-n eklemi yapısındaki güneş gözesi tanıtılmıştır. Metal parmak kontak, elektriksel kontaklarından birini oluştururken aynı zamanda arasından güneş ışınlarının geçmesine izin verir. Parmak kontaktarın arasında bulunan yansımaya engelleyici katman, yarıiletken malzemeye iletilen ışığın miktarını arttırmak için kullanılmaktadır.



Şekil 2.5. Elektron-deşik çiftinin oluşumunun gösterildiği güneş göze yapısı

Sonuç olarak, güneş gözelerinde fotovoltaik enerji dönüşümü temel olarak iki aşamada oluşmaktadır: İlkinde, gözede ışık soğurulmasının sonucu olarak, elektron-deşik çifti oluşturulur. İkinci aşamada, yapısal elektrik alan yardımıyla bu elektron-deşik çifti ayrılır, ve böylece metal kontaktar aracılığı ile dış devrede elektrik akımı elde edilir.

Şekil 2.6.'da güneş gözesinin eşdeğer devresi gösterilmiştir. Güneş gözesi, doğrultucu bir diyota paralel bağlanmış bir akım kaynağı olarak düşünülebilir. Burada R_s ve R_p güneş göze verimini etkileyen seri ve paralel direnç etkilerini göstermektedirler. Paralel direnç etkisini kristal kusurları yaratırken seri direnç etkisini yarıiletken malzemeye yapılan metal kontaklar, yarıiletken malzeme içindeki tabakaların iç dirençleri ve gözenin üst yüzeyindeki metalik parmak kontak dirençleri oluşturur. Paralel direnç etkisi gözenin açık devre gerilimini ve dolum faktörünü azaltan bir etkidir. Seri direnç etkisi gözenin kısa devre akımını ve dolum faktörünü azaltan bir etkidir.



Şekil 2.6. Güneş gözesi eşdeğer devresi

İdeal bir güneş gözesi için akım-gerilim (I-V) karakteristiği ;

$$I = I_{sc} - I_0 (e^{qv/kT} - 1) \quad (2.5)$$

denklemleri ile verilmektedir. Burada,

k, Boltzmann sabiti

T, mutlak sıcaklık

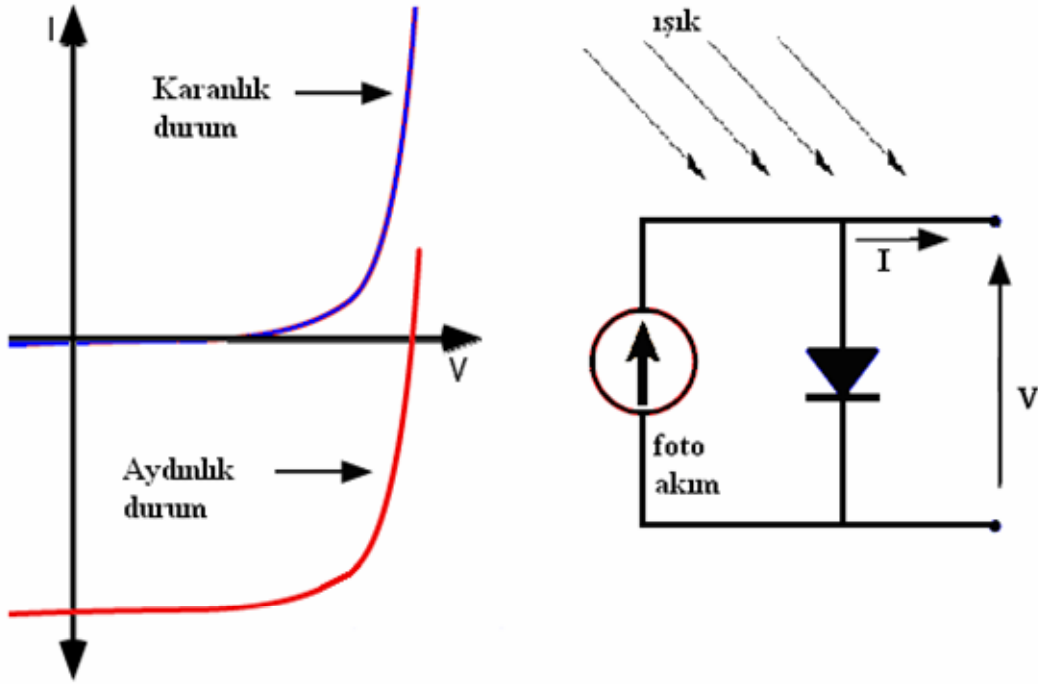
q, elektron yükü

V, uçlar arasında oluşan potansiyel farkı

I_0 , diyotun doyma akımı

I_{sc} , gözenin kısa devre akımıdır.

Güneş gözesi üzerine ışık düşmediği durumda gözenin elektriksel yapısı bir diyodun yapısı ile aynı özellikleri gösterir. Göze üzerine ışık düşürüldüğünde, göze güç üretmeye başlar ve I-V eğrisi ışık şiddeti oranında kayar. Şekil 2.7.'de görüldüğü gibi gözenin güç ürettiği bölge x-y koordinat sisteminde 4. bölgedir. Gözelerin karakterizasyonunda sadece bu bölge ile ilgilendiğimiz için diğer I-V eğrilerinde bu bölge 1. bölgeye taşınmıştır.



Şekil 2.7. Karanlıkta ve aydınlıkta güneş gözesi karakteri

Güneş gözelerini karakterize eden dört önemli parametre, I-V eğrilerinden elde edilir. Bu parametreler güneş gözelerini birbirinden ayıran önemli değişkenlerdir.

Kısa devre akımı (Short circuit current): Güneş gözesinin uçları arası potansiyel farkın sıfır olduğunda elde edilen akım değeridir (Şekil 2.8.) ve I_{SC} olarak gösterilir. Kısa devre akımı, foto taşıyıcıların (elektron-deşik) üretilmesine ve birikmesine bağlıdır. İdeal bir güneş gözesinde, kısa devre akımı ile fotoakım aynıdır ve bu nedenle kısa devre akımı güneş gözesinden çekilebilecek en yüksek akım değeridir. Kısa devre akımı, gözenin alanına, gelen ışık yoğunluğuna ve ışık spektrumuna, gözenin soğurma ve yansıtma özelliklerine bağlıdır. Üreticiler farklı

alanlarda göze ürettiklerinden dolayı bu faktörden kurtulmak için kısa devre akım yoğunluğunu kullanırlar (J_{SC} mA/cm²). Tek kristal silikon güneş gözeleri için örnek vermek gerekirse AM1.5 spektrumunda olası en yüksek akım yoğunluğu 46 mA/cm²'dir. Laboratuvar ölçeğinde 42 mA/cm², ticari amaçlı 28 mA/cm²'den 35 mA/cm²'ye kadar kısa devre akım yoğunluğuna erişilmiştir [22].

Açık devre gerilimi (Open circuit voltage): Güneş gözesinden akım geçmezken elde edilen maksimum potansiyel farktır (Şekil 2.8.) ve V_{OC} olarak gösterilir. Açık devre gerilimi, gözede elektron-deşik çiftlerinin yeniden birleşmesinin (rekombinasyon) ölçüsüdür. Labarotuar ölçeğinde AM 1.5 spektrumunda silikon gözelerin açık devre gerilimi 720 mV, ticari gözelerde yaklaşık 600 mV olarak ölçülmüştür [22].



Şekil 2.8. I-V eğrisinde açık devre geriliminin ve kısa devre akımının gösterimi

Dolum faktörü (Fill factor): Kısa devre akım ve açık devre gerilim değerleri güneş gözesi için maksimum akım ve gerilim değerleri olsa da, bu iki noktada güneş gözesinin gücü sıfırdır. Dolum faktörü, yada yaygın olarak kullanılan kısaltmasıyla "FF", güneş gözesinden alınacak olan en fazla gücü belirleyen ölçüdür. FF tanım olarak gözenin maksimum gücünün, V_{OC} ve I_{SC} değerlerinin çarpımına oranıdır. Grafikselsel olarak gözenin I-V eğrisi ne kadar kareye benzerse

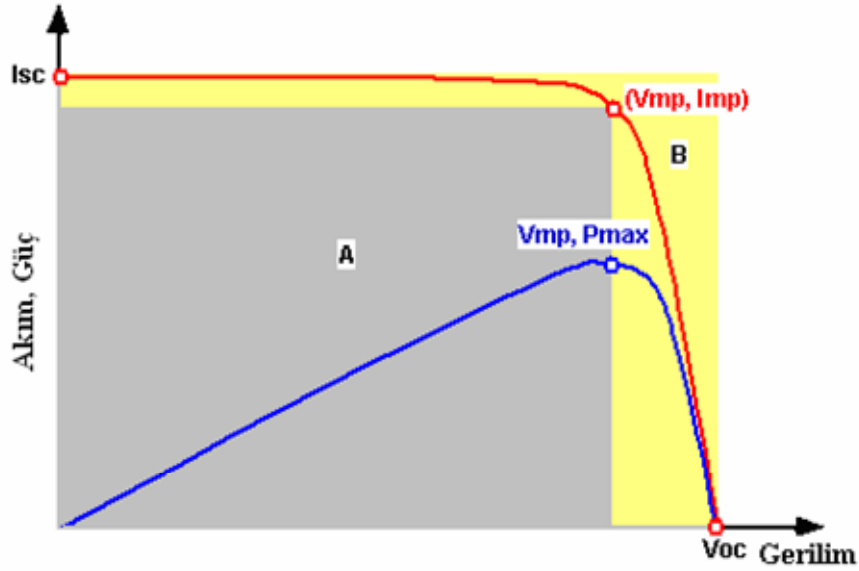
dolum faktörü o kadar büyük olur. I-V eğrisine çizilebilecek en büyük dikdörtgen FF'yi belirler. Dolum faktörü

$$P_{\text{mak}} = V_{oc} I_{sc} FF \quad (2.6)$$

eşitliği ile tanımlanır.

Şekil 2.9.'da gözenin dolum faktörünü, maksimum güç noktasında altta kalan alanı kısa devre akımı ile açık devre gerilimi değerlerinin kesiştiği noktanın altında kalan alana oranlayarak hesaplayabiliriz.

$$FF = \frac{I_{mp} \times V_{mp}}{I_{sc} \times V_{oc}} = \frac{\text{Alan A}}{\text{Alan B}} \quad (2.7)$$



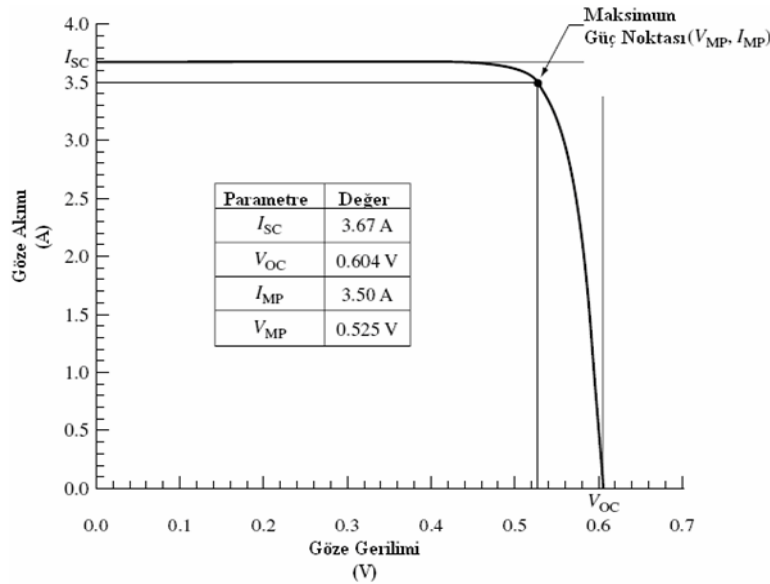
Şekil 2.9. Gözenin çıkış akımına (kırmızı çizgi) ve gücüne (mavi çizgi) karşı gerilim grafiği. Kısa devre akımı (I_{sc}), açık devre gerilimi (V_{oc}), maksimum güç noktalarının (V_{mp} , I_{mp}) gösterimi

Verim: Farklı gözeleri karşılaştırmak için en sık olarak kullanılan parametredir ve gözeden elde edilen çıkış enerjisinin, gözeye gelen güneş enerjisine oranı olarak tanımlanır. Gözenin performansını yansıttığı gibi aynı zamanda gelen güneş ışınımı şiddetine, spektrumuna ve göze sıcaklığına bağlıdır. Bu yüzden herhangi bir karşılaştırma yapmadan önce belli standartlarda ölçümler alınmalıdır. Yeryüzünde kullanılacak olan gözelerin verimleri AM1.5 spektrumunda, 25 °C sıcaklığında ölçülür. Uzay çalışmalarında kullanılacak gözeler ise AM0 spektrumunda ölçülür. Gözenin verimi gelen güneş enerjisinin elektrik enerjisine çevrim oranıdır. $P_{güneş}$, güneş ışınımı güç değeri olmak üzere,

$$\eta = \frac{V_{OC} I_{SC} FF}{P_{güneş}} \quad (2.8)$$

eşitliği ile verilir.

Ticari olarak bulunabilen tipik bir kristal silikon gözesi için yukarıda açıklanan dört parametre ve gözenin ürettiği güç ($P=IV$) Şekil 2.10.'da gösterilmiştir. Gözenin üretebileceği maksimum güç (P_m), V_m ve I_m değerlerinde gözlenir.



Şekil 2.10. Tek kristal silikon güneş gözesinin akım-gerilim grafiği

2.6. Güneş Göze Malzemeleri ve Maliyetleri

Güneş gözeleri birkaç farklı yarıiletken malzemedan üretilebilir. En yaygın olarak kristal, polikristal yada amorf yapıda silikon kullanılır. Bunların dışında GaAs, GaInP, Cu(InGa)Se₂ ve CdTe malzemeleri de kullanılmaktadır. Güneş göze üretiminde malzeme seçerken malzemenin soğurma karakterinin güneş spektrumuna uyumluluğuna ve üretim maliyetine dikkat edilmektedir. Tez kapsamı içinde üretim teknikleri açıklanırken, tek kristal silikon güneş gözesi, ince film güneş gözesi ve organik güneş gözeleri başlıkları altında incelemeler yapıldığından bu kesimde de aynı başlıklar altında güneş göze malzemelerine ve üretim maliyetlerine yer verilmiştir.

Çizelge 2.1.'de bu sıralamayla açıklanacak güneş gözeleri için, güneş gözelerini karakterize eden ve I-V eğrilerinden elde edilen parametreler ile üretim maliyet değerleri karşılaştırılmıştır.

Çizelge 2.1. Farklı yapıdaki güneş gözeleri için güneş göze parametreleri ve maliyetleri

	Göze türü	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (mV)	FF (%)	Verim (%)	Maliyet (\$/W _p)	Firma
Silikon	Tek kristal Si	42.2	706	82.8	24.7	5.05	UNSW
	Polikristal Si	35.9	632	77.7	17.6	5.03	BP Solar
	Amorf Si	19.4	887	74.1	12.7	2-3	Sanyo
İnce film	GaAs	28.2	1022	87.1	25.1		Kopin
	CuInGaSe	34.0	671	77.6	17.4	1.5-2.0	NREL
	CdTe	25.09	843	74.5	15.8		NREL
Organik gözeler		19.4	795	71.0	11.0	-	EPFL

2.6.1. Yonga formunda kristal silikon gözeler

Kristal silikon gözeler fotovoltaik teknolojisinde önde giden malzemedir. Günümüzde PV pazar payları %85'den fazladır. Fotovoltaik endüstrisinde bu kadar yaygın olarak kullanılmasının sebeplerinden biri mikroelektronik teknolojisinin itici güç olarak gelişmesidir. Silikon hammaddesinin ve üretim cihazlarının maliyetlerinin düşük olması da diğer etkenleridir.

Yıllar boyunca tek kristal silikon üretiminde Czochralski büyütme tekniği kullanılmıştır. Üretim verimini ve performansını arttırma çalışmaları sonucunda maliyetlerde de azalma görülmüştür. Tek kristal silikon yongaların üretim maliyetlerinin yüksek olmasından dolayı polikristal gözeler iyi bir alternatif olarak kullanılmıştır, ancak malzeme kalitesi düşük olduğundan verim değerleri tek kristal silikona göre daha azdır. Malzeme kalitesini arttırma çalışmaları verim değerlerinde belli oranda artışa olanak sağlamaktadır. Çizelge 2.2.'de tek kristal silikon ve polikristal silikon güneş gözelerinin üretim aşamalarının maliyetleri verilmiştir [23].

2.6.2. İnce film güneş gözeleri

2.6.2.1. Amorf silikon gözeler

Diğer gözelerle oranla a-Si gözelerin verimi düşük olmasına (Çizelge 2.1.) karşın düşük üretim maliyeti olduğundan karasal uygulamalarda yaygınca kullanılmaktadır. Çevre dostu ürünlerdir ve doğada sıkça bulunan silikondan üretilir. Kullanılan alttaşa bağlı olarak oldukça hafif ve esnek olarak üretilebilir.

Gözelerin üretim maliyetleri hammaddeye, işçiliğe, kullanılan makinalara ve sistem yönetimine bağlıdır. Üretim aşamalarının otomasyonunun tamamlanmasından sonra düşük maliyette yüksek verim elde edileceği beklenmektedir. İnce film PV üretiminde maliyetler yaklaşık 2-3 \$/W_p (yıllık kapasite) olarak hesaplanırken, bu değer fabrika kapasitelerinin artması ile (100 MW_p/yıl) 1\$/W_p değerine düşmesi beklenmektedir [24].

Çizelge 2.2. Tek kristal silikon ve polikristal silikon üretim maliyetleri [23]

	<i>Tek kristal silikon</i>	<i>Polikristal silikon</i>
Saf Si	38	38
Külçe oluşturma	115	35
Kesme	77	77
Yonga maliyeti	230	150
Göze üretimi	80	80
Tüm bileşenler	310	230
Göze maliyeti	326	256
Modül hazırlanması	75	75
Laminasyon	75	75
Modül maliyeti (€ m⁻²)	476	406
Verim	0.14	0.12
Modül maliyeti (€ W_p⁻¹)	3.40	3.38

2.6.2.2. CdTe güneş gözeleri

CdTe gözelerinde, kolay ve ucuz üretim teknikleri ile üretilmesi sayesinde gitgide artan bir ilgi bulunmaktadır. Ayrıca birçok farklı yöntemle üretilmelerinde bir avantajdır. Laboratuvar çalışmalarında gözlenen makul performansları sayesinde ticari üretime geçen firma sayısında artış gözlenmektedir.

2.6.2.3. Cu(InGa)Se₂ güneş gözeleri

Üretim maliyeti açısından en çok ümit vaat eden göze teknolojisidir. Hem göze verimi hemde modül verimi olarak çok ince tabaka Cu(InGa)Se₂ yarıiletken malzemedeki yüksek verim elde edilmektedir. Birçok farklı kuruluş tarafından araştırma ve geliştirme çalışmaları sürdürmektedir.

Malzeme giderlerinin doğrudan ve dolaylı bileşenleri vardır. Doğrudan olan giderler kullanılan malzemelerin maliyetidir ve üretim hacminin artışından etkilenmez sadece malzemenin pazar fiyatına ve film üretiminde ne kadar çok ihtiyaç duyulduğuna bağlıdır. Biriktirme işlemlerinde kullanılan malzemeler gibi dolaylı malzeme giderleri, üretim hacmi arttıkça azalmaktadır.

İnce film modül üretiminde en büyük gider alınacak cihazlar için gerekli sermayedir. Bu yüzden sermaye giderini belirlerken üretim kapasitesi çok önemlidir. Üretim verimi yüksek olmadıkça ince film göze maliyetinin diğer gözelerle kıyasla düşük olması önem kazanmaz. Toplam üretim verimi elektriksel ve mekanik olarak ikiye ayrılır. Elektriksel verim, üretim bandında minimum performans kriterine uygun modül üretimini gösterir. Mekanik verim ise üretim bandına giren alttaş malzemelerin ne kadarının zarar görmeden modül hale dönüştüğünü gösterir. Genel olarak toplam üretim verimi %80'in üstünde olmalıdır.

Üretim-maliyet analiz tahminlerine göre yılda birkaç MW_p Cu(InGa)Se₂ modül üreten fabrikalarda maliyet 1.5-2.0 \$/W_p aralığında beklenmektedir. Hedeflenen maliyetler 0.4-0.6 \$/W_p civarındadır [25, 26].

2.6.3. Organik gözeler

Güneş gözeleri arasında çok yakın tarihte yer bulan organik gözeler, araştırmalar sayesinde çok hızlı yol katetmiştir. Araştırmacılar halen yeni malzemeler, yeni mekanizmalar ve ticarileştirme üzerine çalışmaktadırlar. Uzun dönemli kararlı gözeler üzerine yapılan çalışmalar sonuç verdiğinde DSSC gözeler iç alan uygulamalarında kullanılabilir. Ticari uygulamalarda kullanılabilmesi için ayrıca verim değerlerinin %15 civarında olması gerekmektedir. Bunlara ek olarak üretim aşamalarının halen belirsizliğini koruması ve geliştirilme gereksinimi ticari üretim için çözülmesi gereken maddelerdir.

2.6.4. Modül maliyetleri

Ticari olarak bulunabilen tek kristal fotovoltaik modüllerin fiyatı 3.5-4.5 $\$/W_p$ aralığında değişmektedir. Beş üretici firmadan alınan değerler altında ortalama toplam maliyet Çizelge 2.3.'de verilmiştir. Modül maliyetinin %46'sı silikon yonga üretimi, %24'ü göze üretimi ve %30'u modül üretimidir. Modül üretiminde yapılan maliyet analizlerinde, maliyet azaltma işleminin en önemli faktörü göze verimi olduğu görülmüştür [27]. Maliyetin azaltılması, ticari göze üretiminde daha verimli tekniklerin kullanılmasını sağlayan bir etkidir. Ancak yeni tekniklerin yüksek yatırımlar gerektirmesi ve daha karmaşık olması üreticileri zorlamaktadır.

Çizelge 2.3. Tek kristal silikon üreten beş firmanın ortalama üretim maliyetleri [28]

<i>Toplam Maliyet</i> ($\$/W_p$)	<i>Si hammadde</i>	<i>Kristal</i>	<i>Yonga</i>	<i>Göze</i>	<i>Modül</i>
4	0.38	0.73	0.73	0.96	1.2

Avrupa birliği projelerinden olan APAS RENA CT94 0008'e göre [29] yeni endüstriyel yöntemlerin pratik olarak uygulanması ile pazar talebinin 500 MWp/yıl değerine çıkması sonucunda tek kristal silikon modüllerin maliyetleri 0.95-1.73 $\$/W_p$ değerine düşmesi öngörülmektedir. Tek kristal ve polikristal silikon gözeler için farklı ticari teknolojiler hakkında yapılan çalışma Çizelge 2.4.'de gösterilmiştir. Bu çalışmaya göre EFG yöntemi ile üretilen göze maliyeti, yonga üretimi olmadığından dolayı, en düşüktür (0.95 $\$/W_p$). Perde baskı yöntemi ile hazırlanmış polikristal gözeler, düşük maliyeti ile dikkat çekmektedir (1.21 $\$/W_p$). Cz yongalarına dayanan tüm üretim işlemlerinin, Si yonga üretimi zorunluluğundan dolayı maliyetleri oldukça yüksektir.

Çizelge 2.4. Tek kristal ve polikristal silikon göze üretiminde kullanılan farklı yöntemlerin, $\$/W_p$ biriminde yıllık 500 MW_p üretim planına göre maliyetleri [29].

Üretim Aşamaları	EFG Si şerit, perde baskılama kontak, $\eta=\%15$	Doğrudan katılaştırma polikristal, perde baskılama kontak, $\eta=\%15$	CZ tek kristal Si, LGBC, $\eta=\%18$	CZ tek kristal Si, perde baskılama kontak, $\eta=\%16$
Külçe büyütme	0.37	0.37	0.73	0.82
Yonga hazırlama	0.00	0.29	0.24	0.28
Göze üretimi	0.15	0.15	0.19	0.16
Modül üretimi	0.43	0.40	0.37	0.41
Fabrika maliyeti	0.95	1.21	1.53	1.67

3. YONGA FORMUNDA KRİSTAL SİLİKON GÜNEŞ GÖZESİ ÜRETİM TEKNİKLERİ

Kristal silikon teknolojisi günümüzde en güvenilir ve en gelişmiş fotovoltaik teknolojisi olmasına karşın, üretim aşaması zor ve karışık işlemler gerektirmektedir. Silikon göze üretimi için Şekil 3.1.'de görüldüğü gibi, dört ana aşama vardır:

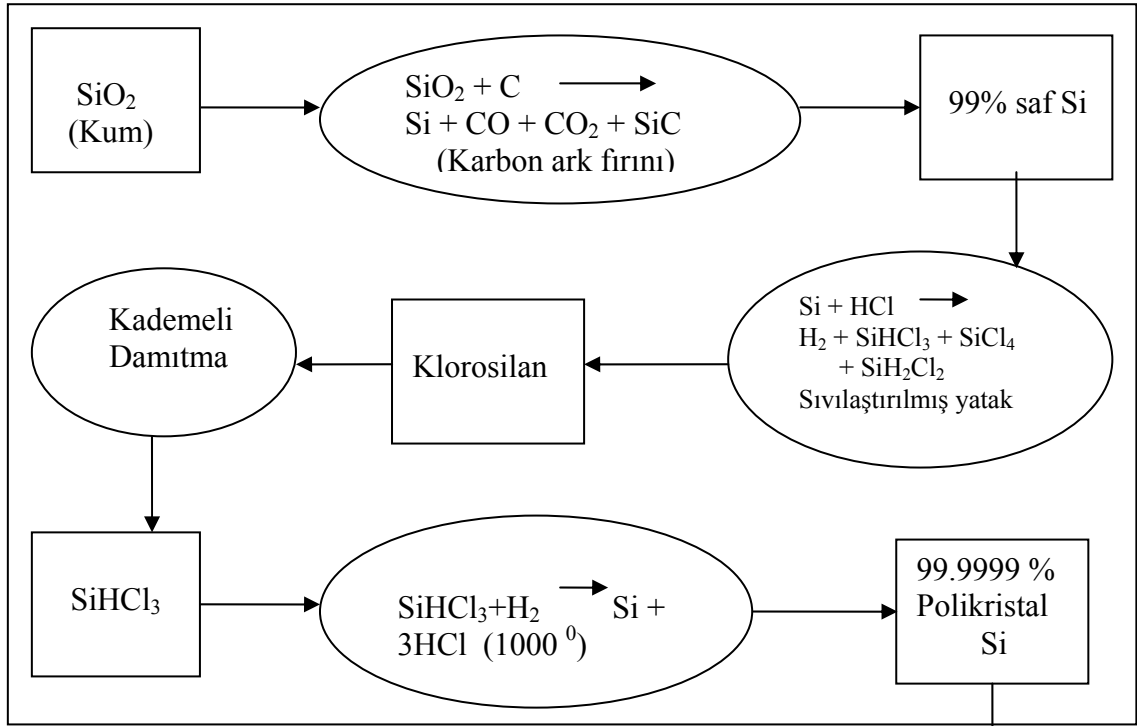
- Silikonun saflaştırılması
- Kristal Silikonun büyütülmesi ve yongaların hazırlanması
- Yongalardan güneş göze üretimi
- Gözeleri modul haline getirilmesi

Bu kesimde, herbir aşama ayrıntılı olarak açıklanacaktır.

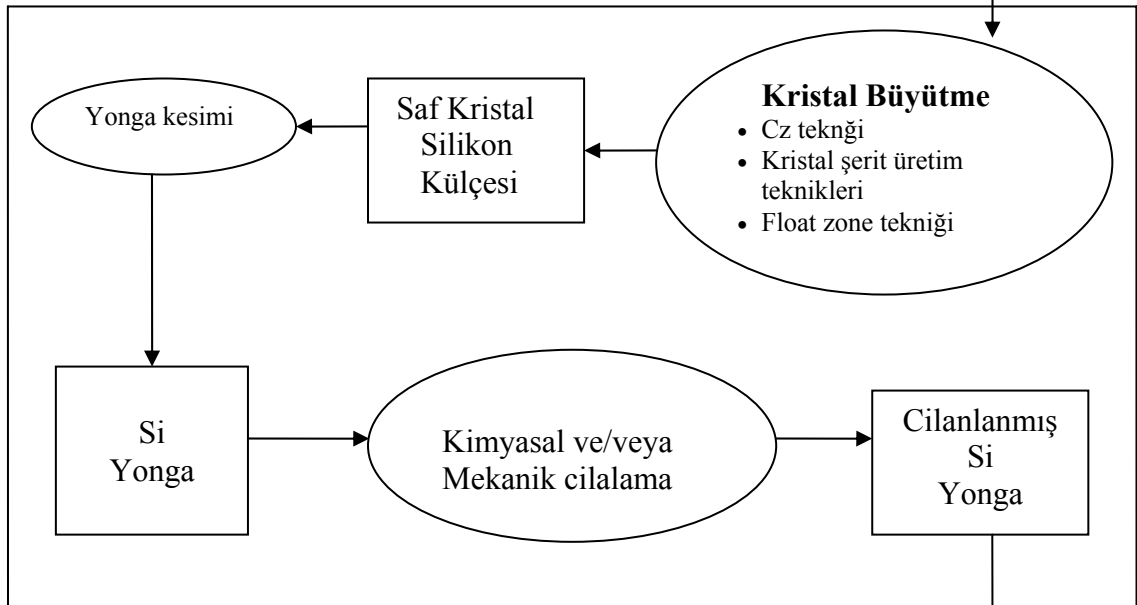
3.1. Silikonun Saflaştırılması

Genel olarak göze üretimi, üretilecek gözenin ana maddesini arıtma ve saflaştırma işlemleri ile başlar. Üretilen malzeme ne kadar saf olursa göze verimi o kadar yüksek olur. Silikonu saflaştırma, göze verimini doğrudan etkileyen bir faktördür. Saflığı %99 olarak nitelendirilen bir malzemenin saflık mertebesi 100' de 1 olarak belirtilir. Bu göze üretimi için oldukça kötü bir değerdir ve daha fazla arıtma ve saflaştırma gerektirir. Üretilmek istenen gözenin verimine bağlı olarak silikon 10⁷ 'de 1 saflık mertebesinde olmalıdır. Malzemede yer alan istenmeyen safsızlıklar kristal kusurlarını oluşturarak göze çıkış gücünü etkiler. Doğada saf halde bulunmamasına karşın oksijenle karışmış halde oldukça büyük miktarda silikon bulunur. Karbon karışımlı SiO₂'yi karbon ark fırınında karbondan ayırdıktan sonra arıtımda ikinci aşama olarak metalürjik silikon, hidrojen yada klor ile tepkimeye sokulur, ve tepkime sonucu Si-H-Cl bileşikleri olan SiH₂Cl₂, SiHCl₃, SiCl₄ oluşur. Oluşan herbir sıvının farklı kaynama noktası vardır. Bu yüzden SiHCl₃'ü diğer bileşiklerden ayırmak için kademeli damıtma yapılır. Sonraki aşama ise triklorosilandan silikonu uzaklaştırmaktır [20]. Bunu yapmak için triklorosilan,

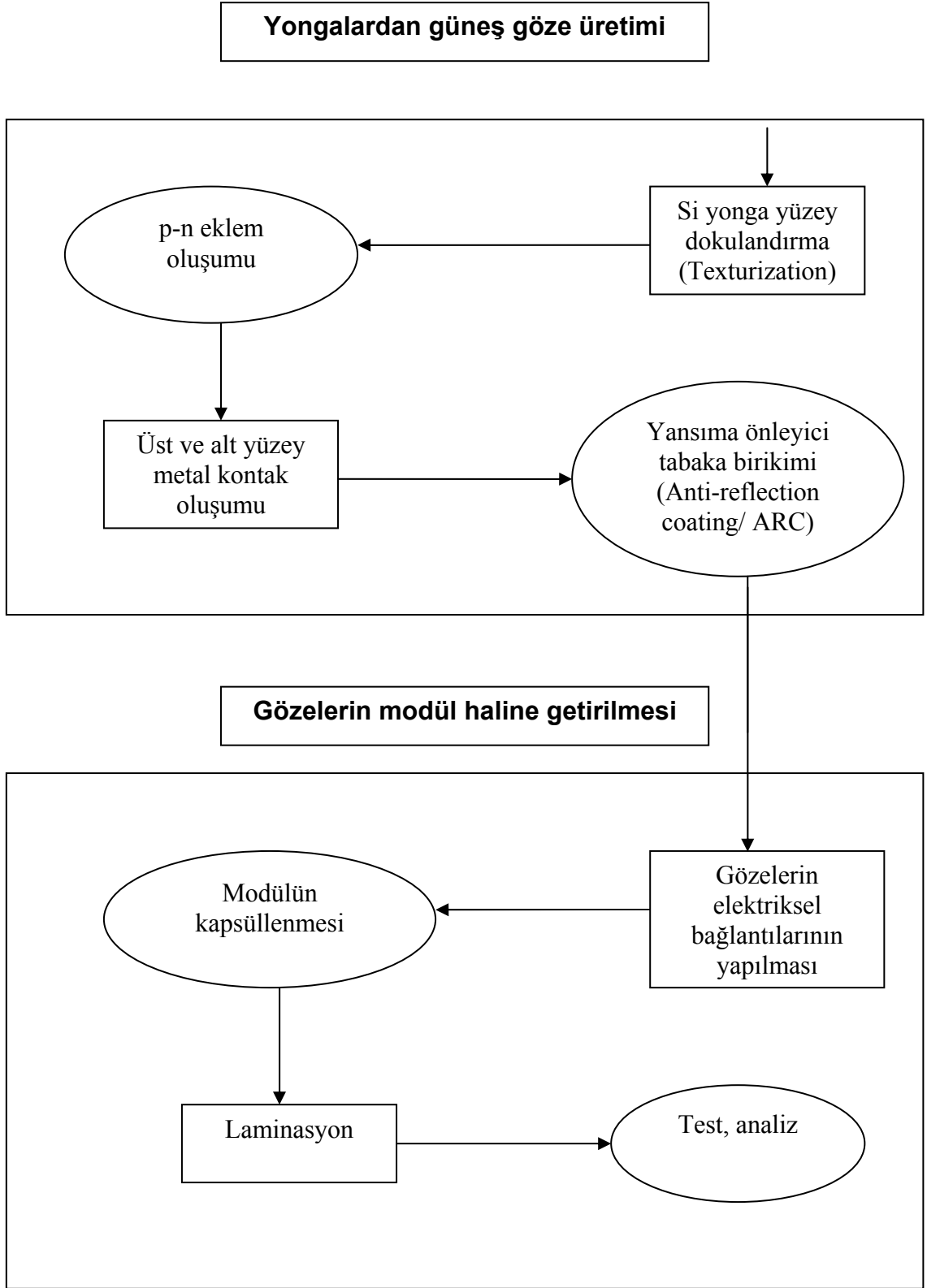
Silikonun saflaştırılması



Kristal Silikonun büyütülmesi



Şekil 3.1. Yonga formunda kristal silikon güneş göze üretimi



Şekil 3.1. Yonga formunda kristal silikon güneş göze üretimi (devam ediyor)

hidrojen ile yüksek sıcaklıkta tepkimeye sokulur. Sonuç olarak polikristal silikon ve HCl oluşur. Bu aşamada oluşan silikon artık elektronik seviyede kullanılacak saflıktadır.

3.2. Yonga Kristal Silikonun Büyütülmesi ve Yongaların Hazırlanması

Tek kristal silikon yonga üretmek için, silikon önce eritilmeli ve tekrar kristalleştirilmelidir. Tohum silikon kristali eriyik içine batırılıp yavaşça yukarı doğru belli bir eksende döndürerek çekilir. Silikon eriyikten çekilirken silikon içindeki safsızlıklar eriyik içinde kalır ve böylece silikon daha yüksek bir saflık mertebesine ulaşır. Kontrollü katılaştırma ve eriyik aktarım işlemlerinden sonra 10-15 cm. çapında 1-1.5 m. uzunluğunda kristal büyütülür (Şekil 3.2.).



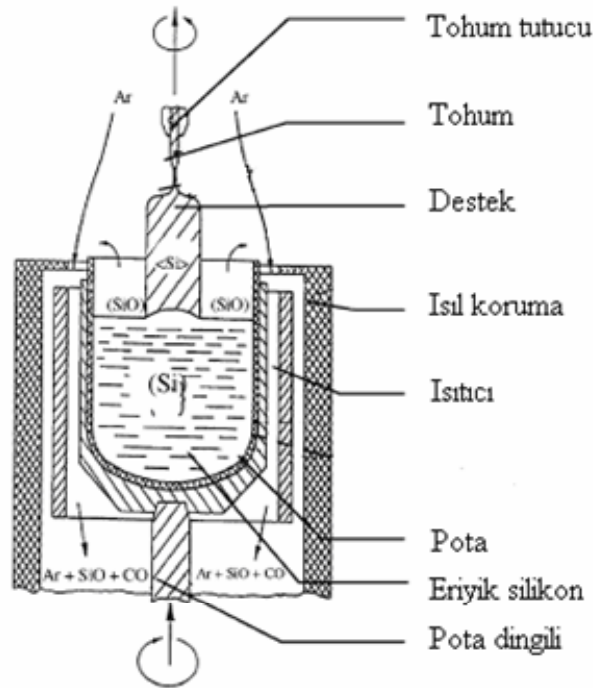
Şekil 3.2. Czochralski yöntemi ile hazırlanmış silikon külçesi

Tek kristal silikon güneş gözesi üretiminde iki önemli etkene ihtiyaç duyulur. Bunlar üretilen silikon kristalinin yüksek saflıkta olması ve üretim aşamalarının düşük maliyette olması gerekliliğidir.

Polikristal yonga üretiminde düşük maliyetli birçok farklı üretim yöntemi bulunmaktadır. Kristal üretim tekniklerini üç ana başlıkta toplamak mümkündür. Bunlarda birincisi en yaygın olarak kullanılan ve bilinen kristal çekme metodu olan Czochralski işlemidir. İkinci teknik ise Czochralski metoduna benzeyen ama pota kullanılmasına gerek kalmadan yüksek saflıkta tek kristal silikon üretmeye olanak sağlayan "Floating Zone" yöntemidir. Son yöntemde silikon kristali levha yada şerit halinde üretilmektedir ve EFG (edge-defined film growth), STR (string ribbon) en başarılı levha büyütme teknikleridir [20,28].

3.2.1. Czochralski (CZ) kristal büyütme tekniği

Kristal büyütme tekniklerinin içinde, üretilen kristalin saflık derecesinin yüksek olması ve üretim aşamalarının düşük maliyetli olması nedeniyle en yaygın olarak kullanılan yöntemdir.



Şekil 3.3. Cz kristal büyütme tekniği

Pota içine konulan polikristal silikon hammadde, erime noktasının üstünde bir sıcaklıkta ısıtılır ve pota içinde tamamen eritilerek sıvı hale getirilir. Tohum (seed) kristal olarak adlandırılan tek kristal silikon tohumu, denge durumu oluşuncaya

kadar eriyik içine daldırılır. Eriyiğin sıcaklığı azaltılarak kristal yavaş yavaş çekilmeye başlanır. Tohum kristal üzerinde donma gözlemlendiği an, tohum kristal eriyik içinden yavaşça çekilir ve tohum kristal üzerinde külçe kristal büyütülmüş olunur [28].

Tipik bir kristal çekici Şekil 3.3.'de gösterilmiştir. Su soğutmalı kristal büyütme odasının içinde grafit malzemeden yapılmış potayı tutan bir kase ve ısıtıcı yer almaktadır. Çekici, mekanik vakum pompası ile 50-100 torr'luk düşük basınçta işlem yapabilecek kapasitededir. Grafit kaseinin içine, üretilcek silikon kristaline astar bir yüzey oluşturması için kuvars malzemeden yapılmış pota yerleştirilir. Grafit kase, alt dönme şaftına tutturulmuş olan grafit şaft yatağının içinde yer alır. Tek kristal tohumu ise üst dönme şaftına tutturulmuş olan tohum tutucuya bağlanır. Çekme ve döndürme mekanizmaları, kristal ürün elde etme odasının üst kısmında yer alır. Her iki dönme şaftıda dönüş esnasında dikey ekseninde enlemesine hareket edebilir. Cz çekicide, çekicinin içine asal gaz akışını sağlayan bir gaz giriş vanası bulunmaktadır. Asal gaz, çekicinin içinde en üstten en alta kadar dolaşarak, buharlaşan SiO parçacıklarının tekrar eriyik içine karışma ihtimalini azaltır ve böylece çekicinin temizlenmesini sağlar. Ayrıca çekici içinde ısıtıcının sıcaklığını, kristalin çapını, odanın basıncını ve eriyikten yayımlanan kırmızı altı ışınımın şiddetini ölçmekte kullanılan algıçlar bulunmaktadır. Şekil 3.4.'de ticari olarak bulunabilen otomatik kontrollü Cz kristal çekici gösterilmiştir.

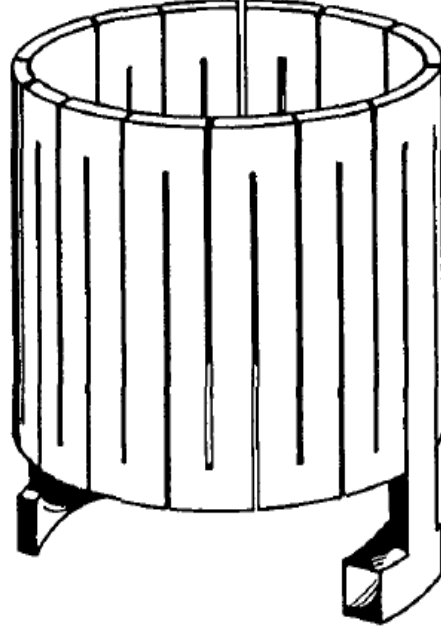
Cz tekniğinde iki eritme yöntemi kullanılmaktadır [28]. 1960'lı yıllarda potaların çapı 15 cm'den küçük ve eriyik boyutu 3kg/yük'ten az olduğundan rf ısıtması kullanılmıştır. Rf sargıları kuvars borunun etrafına sarılmış ve böylece kristal büyütme odası yapılmıştır. Rf enerjisi grafit kaseye aktarılarak eritme işlemi için gerekli ısı enerjisi elde edilmiştir. Güneş gözelerine olan ilgi arttıkça daha büyük eritme potalarına ve dolayısıyla farklı ısıtma tekniklerine ihtiyaç duyulduğundan 15 cm'den büyük potalar üretilince kuvars odaların üretimi ve bakımı zorlaşmıştır. Günümüzde kullanılan kristal çekicilerde, paslanmaz çelik büyütme odaları ve rezistans ısıtmalı grafit ısıtıcılar kullanılırken, grafit ısıtıcı, büyütme odasının içinde yer almaktadır. Grafit ısıtıcılar, kalıplanmış yada çekilmiş grafit silindirlerinden üretilmektedir. Çekilmiş grafit göreceli olarak daha gözenekli iken, kalıp dökme



Şekil 3.4. Cz kristal çekici cihazı [30]

grafit daha yoğun ve daha pürüzsüz bir yüzeye sahiptir. Silindir yüzeyinde açılan yuvalar ile zikzak yapısında iletken bir yol elde edilir. İletken yolların kesit alanlarının sabit olması sağlanarak düzgün radyal sıcaklık dağılımı elde edilir. Literatür verilerine göre ısıtıcının iki kutbu arasındaki potansiyel fark, tipik olarak 100 Volt'dan (DC) azdır ve ısıtıcının yüksekliğe karşı çap oranı fırının sıcaklık profilini belirleyen önemli bir parametredir. Bu oran ne kadar küçük olursa dikey sıcaklık farkı o denli büyük olur [28].

Grafit kaselerin tabanı ısı yalıtım sağlanması amacıyla kalın üretilmektedir (Şekil 3.5). Grafit kaseye kazandırılan bir başka önemli özellik ise genişleyebilir olmasıdır. Silikon katılaştıkça ortalama %9 hacimsel olarak genişler. Kristal çekilirken, kuvars potada kalan belli miktarda eriyik, grafit kaseye çatlamasına hatta kırılmasına neden olabileceğinden bunu engellemek için grafit kaseye yan duvarına ince uzun yarıklar açılmaktadır. Böylece grafit kase belli oranda genişleyerek çatlaması önlenmektedir. Kuvars potalar 1670 °C'de yumuşayan ve 1800 °C'de eriyip birbiriyle kaynaşan yüksek saflıkta kuvarstan üretilmektedirler [28]. Potanın zemin profili, eriyik içinde ısı iletimini etkilediğinden, tabanın şekli önemlidir.



Şekil 3.5. Grafit kase

Büyütülen kristalin biçimi ve silikon külçesinin doğası, büyütme yönünden, büyütme hızından ve kristalin saflık derecesinden etkilenir. Silikon külçesinde herhangi bir kristal kusuru yoksa kristal yüzeyinde yönelimler kesintisiz ve düzgün oluşur.

Ticari boyutta güneş göze modüllerinin üretilmesinde kare yonga üretimi önemlidir. Kare biçimi verilmiş güneş gözeleri birbirleriyle seri yada paralel bağlandığında dairesel biçimli güneş gözelerinden daha az alana gereksinim duyulur. Bunun yanısıra kare formu kazandırılmış silikon külçesi elde etmek farklı işlemler gerektirir.

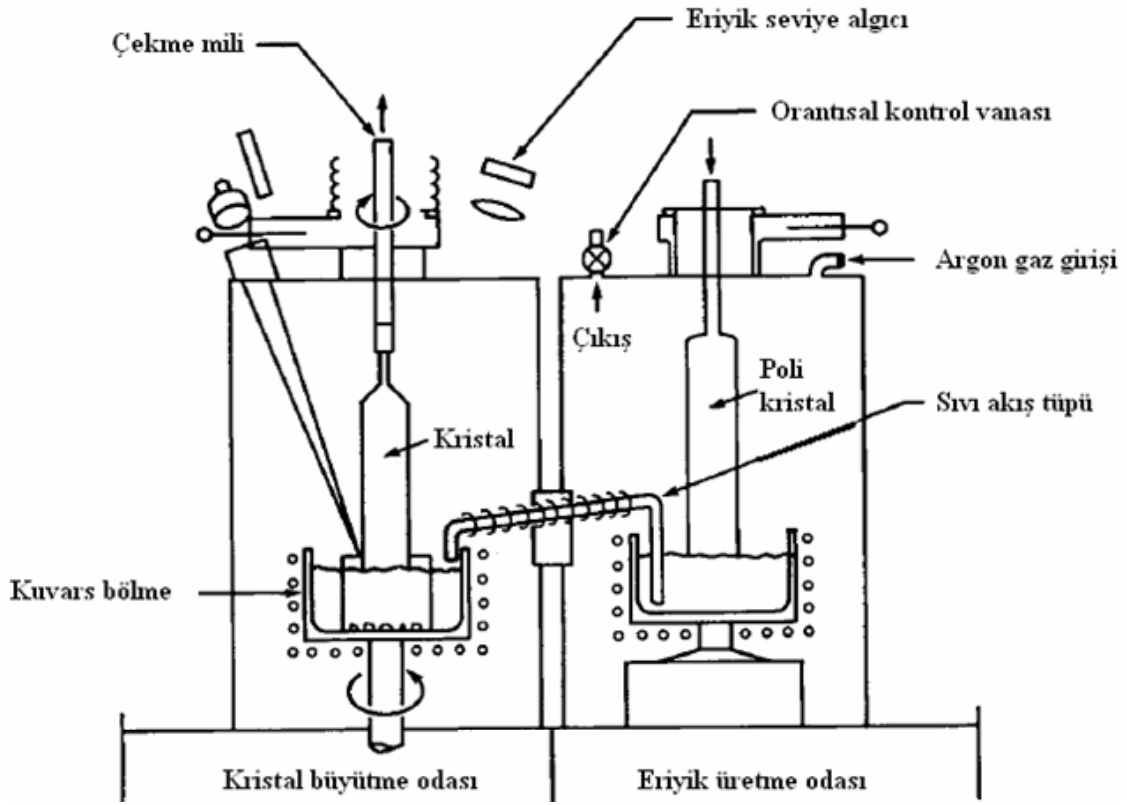
Geleneksel Cz yöntemi, birçok işlemin topluca yapıldığı ve işlem basamaklarında bir kısım sorunların olduğu bir yöntemdir. Kristal büyütmede soğutma işlemi esnasında kuvars potanın çatlaması ve kırılması sonucunda her büyütme işlemi için yeni kuvars pota gereksinimi vardır. Büyütülen kristal külçenin üst kısmı ile alt kısmı arasında katılanan madde yoğunluğu bakımından büyük fark olması, her kristal büyütme işlemi için fırının sökülüp tekrar monte edilmesi ve bu süre zarfında makinaların uzun zaman atıl kalması bu tekniğin en büyük dezavantajlarıdır. Bu eksiklikler, sistem sürekli yada yarı sürekli hale getirildiğinde azaltılmış ve kısmen

ortadan kaldırılmıştır. Bu sistemler fotovoltaik endüstrisinde yeni kullanılmaya başlamıştır.

Yarı-sürekli Cz büyütme işleminde geleneksel Cz çekici kullanılır. Geleneksel çekiciden farklı olarak büyütme ve ürün odaları arasında bir vana yerleştirilmiştir. İlk silikon külçesinin büyütülme işlemi daha önce belirttiğimiz işlemlerle aynıdır. Büyütülen külçe eriyikten ayrılıp ürün odasına çekildikten sonra vana kapatılır. Arta kalan eriyik katılaşmamalı ve formunu korumalıdır. Daha sonra büyütülen kristal çekiciden çıkarılır ve polikristal silikon eklenir. Birkaç dakika süren temizleme işlemlerinden sonra vana açılır ve eklenen polikristal silikon potaya yüklenir. Polikristal silikon malzeme eklendikten sonra ikinci silikon külçesinin büyütülme işlemi başlamış olur. Büyütme işlemi fırının soğumasına hiç izin vermeden tek bir pota kullanarak art arda birçok kez tekrarlanabilir. Soğutma işlemi uygulanmadığından potanın çatlaması gözlenmezken bu yöntemin en büyük dezavantajı her yeni dolum sonunda eriyik içinde safsızlıkların artmasıdır. Her büyütme işleminden sonra safsızlık oranı artmasına rağmen kabul edilebilir ve hatta ihmal edilebilir boyuttadır. Literatüre göre yapılan deneyler sonucu, ilk üretimden beşinci üretime kadar kararlı, yönelimleri düzgün tek kristal silikon üretilmektedir [28].

Sürekli Cz silikon kristali büyütme işleminde, kristal çekici iki ayrı fırından meydana gelir. Bu fırınlar birbirlerine sürekli sıvı akışı olan kuvars tüplerle bağlıdır (Şekil 3.6.). Bir fırın kristali çekmek için kullanılırken diğeri polikristal silikonu eritme işlemi için kullanılır. Silikon eriyiğinin transferi sifon etkisi ile sağlanır. Büyütme odasında bulunan pota, kuvars bir bölmeye sahiptir. Bu bölme, eritme odasından gelen eriyiğin oluşturduğu titreşimi azaltmak için kullanılır. Büyütme odasındaki eriyik seviyesi, eriyik akışı ile sabit tutulur. Bu yöntemin belirgin bir avantajı safsızlıkların kararlı bir şekilde büyütülen kristalde dağılmasıdır. Sistemin dezavantajı ise malzeme ve işlemlerin karmaşıklığıdır. En büyük sorun eriyiğin bir odadan diğere aktarılırken akış ve çekme oranlarının kontrolüdür. Karmaşık olmasına karşın 65 kg'lık kristaller bu işlemlerle büyütülmüştür [28].

Yukarıdaki yöntemlere ek olarak manyetik alan yardımı ile Czochralski (MCz) kristal büyütme yöntemi de bulunmaktadır, ancak yaygın olarak kullanılmamaktadır.



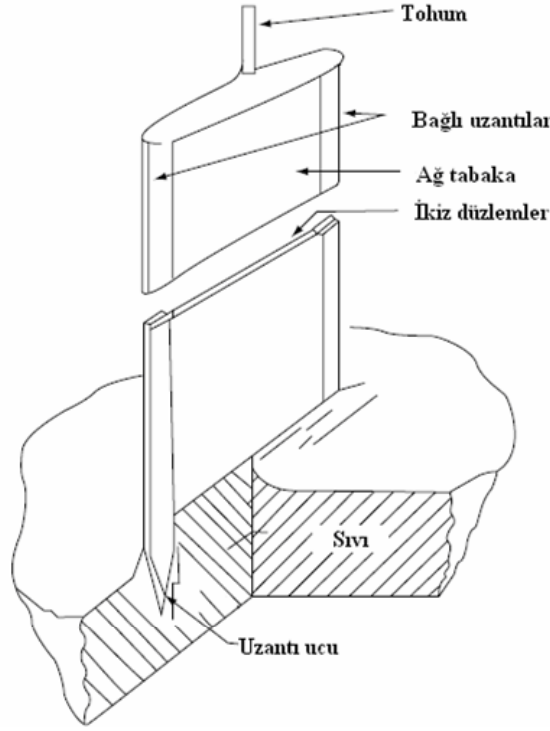
Şekil 3.6. Sürekli Cz kristal büyütme tekniği

3.2.2. Kristal şerit üretim teknikleri

Silikon kristallerini düz plaka şeklinde büyütme için birçok teknik araştırılmış ve geliştirilmiştir [20]. Bu araştırmalar arasında en yaygın olarak “Edge-defined Film-fed Growth (EFG)”, “String Ribbon (STR)”, “Silicon FilmTM (SF)”, “dendritic web (WEB)” ve alttaş üzerine şerit büyütme (Ribbon growth on substrate, RGS) teknikleri kullanılır. Bu büyütme teknikleri sürekli bir gelişim içinde olmamıştır. Araştırma-geliştirme çalışmaları belli dönemlerde kesilmiş ve sonra yeniden başlamıştır.

Şerit/folyo üretim teknikleri polikristal göze üretiminde kullanılmakta ve iki ana başlık altında toplanmaktadır. Bunlar büyütme işleminin uygulandığı eksene bağlı olarak “yatay” ve “dikey” büyütme yöntemleri ile alttaşın kullanılıp kullanılmadığına bağlı büyütme yöntemleri olarak ayrılmıştır. EFG, WEB ve STR yöntemleri dikey büyütme sınıfında, RGS ve SF yöntemleri ise alttaş kullanarak yatay yönde kristal büyütme sınıfında yer almaktadır.

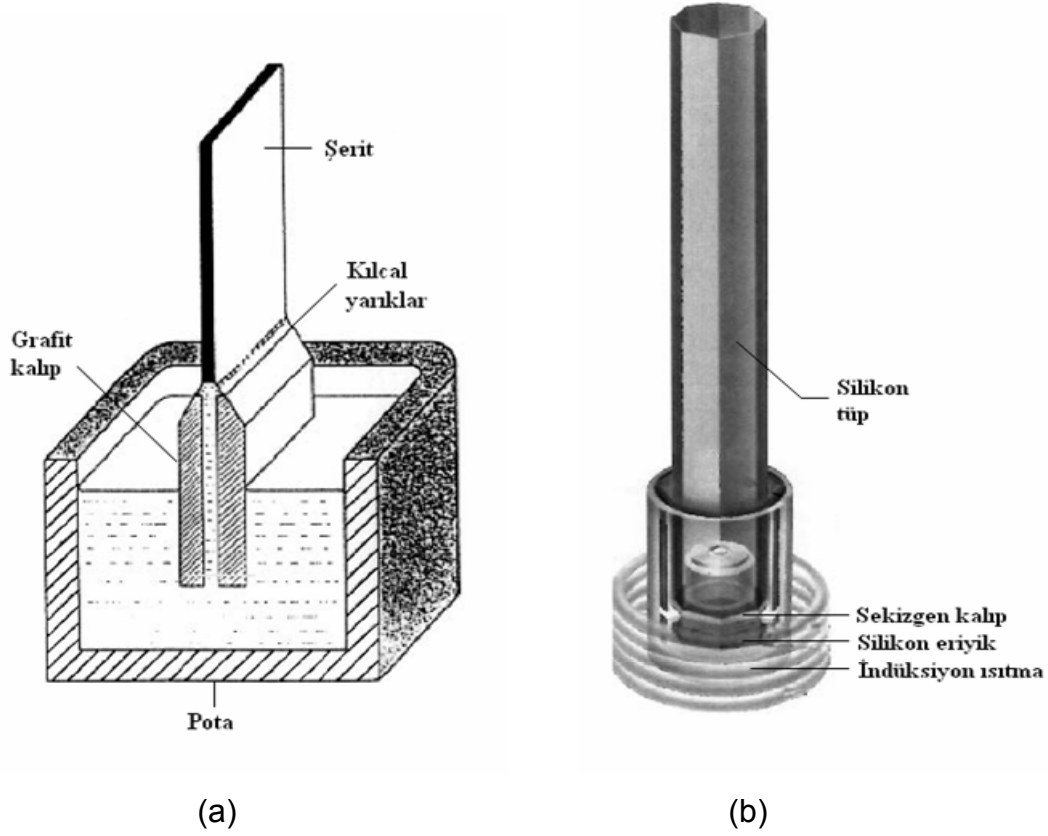
WEB: Kristal, herhangi bir biçimlendirici kullanmadan, pota içerisinde bulunan eriyik haldeki silikondan doğrudan büyütülür [31]. Kristal, eriyik içinde aynı tohumdan olan iki eşdüzlemli uzantı (dendrit) arasındaki yüzey gerilimi sayesinde Şekil 3.7.'de görüldüğü gibi yukarı doğru çekilerek büyütülür. Şeridin genişliği, uzantıların konumları ile ayarlanır.



Şekil 3.7. WEB şerit büyütme tekniği

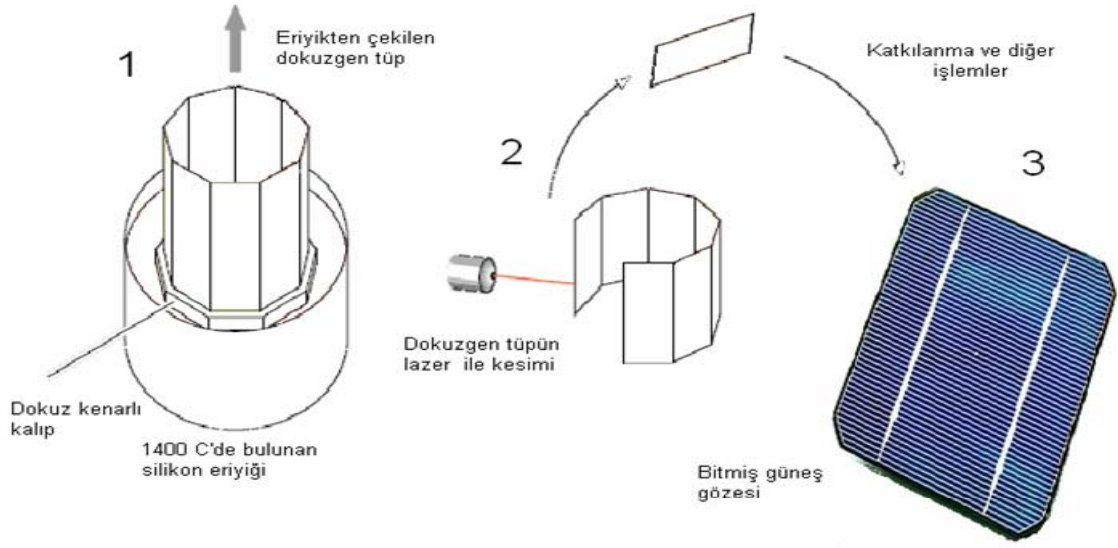
EFG: Bu teknikte şeridin geometrisi, yarıklı grafit kalıp tarafından kontrol edilir [32]. Eriyik içine kalıp daldırılır ve tohum kristal kılcal borulardaki sıvıya temas edene kadar aşağı çekilir (Şekil 3.18.(a)). Daha sonra tohum geri çekilir ve sıvı kılcal borularda yükselmeye başlar. Şerit geri çekilerek sıvının katı kristal üzerinde donması sağlanır. Kalıbın şekli, sıcaklık dağılımı ve malzeme yapısı önemli parametrelerdir. Grafit malzemeden yapılmış bir kalıp eriyik içine konulduğunda, tek kristal tohum eriyiğe temas eder. Eriyik deliklerin içine yada yarığa doğru akmaya ve eriyik yüzeyinden yükselmeye başlar. Tohumun uygun bir oranda çekilmesiyle kalıbın boyutlarına bağlı olarak kristal büyütülür. Tohum döndürülmediğinden dolayı dikey sıcaklık dağılımına oldukça fazla özen gösterilmelidir. Silikon ile elektriksel olarak aktif hale gelen maddeler kalıp içinde

bulunmamalıdır. Bu yüzden daha çok C, Si, N, O bileşikleri kabul edilebilir malzemelerdir. Kimyasal kirlilik ve kalıpla olan etkileşimden kaynaklı sorunlardan ötürü kalıbın fiziksel yapısı çok önemlidir. Büyütülen kristal ile kalıp arasında kalan eklemin açısı ve yüksekliği büyütme işleminde oldukça kritiktir.



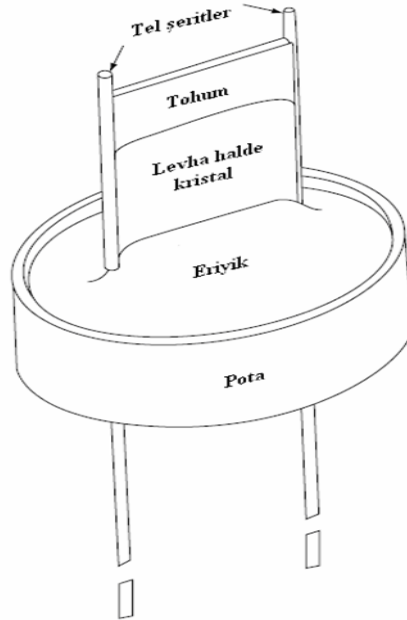
Şekil 3.8. (a) Geleneksel EFG tekniği (b) sekizgen kalıplı EFG tekniği

Tek bir şerit silikon büyütme yerine çok kenarlı şeritler büyütme, üretim verimini arttırmaktadır (Şekil 3.8.(b)). Ticari olarak en çok kullanılan geometri sekizgen kalıplardır. Lazer kesimi işleminden sonra her bir şerit katkılama işlemine girer ve güneş gözesi üretilmiş olur. Şekil 3.9.'da Mobil Solar firmasının dokuzgen kalıplı üretim şeması görülmektedir [33].



Şekil 3.9. Mobil solar firmasının üretim şeması

STR: Bu teknikte şeritler, içi eriyik halde silikon dolu bir havuzdan doğrudan çekilerek ve herhangi bir kalıp kullanmadan büyütülür (Şekil 3.10.).

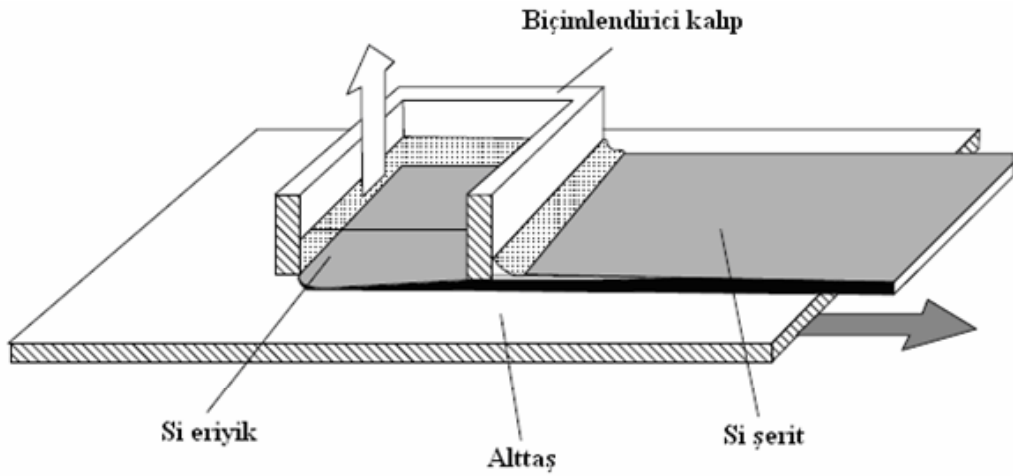


Şekil 3.10. STR tekniği

Geometrik tasarım olarak WEB tekniğine benzer şeritler üretilir ancak WEB tekniğinden farklı olarak şeritlerin kenar kısımlarında bulunan uzantılar yerine teller

kullanılmaktadır [34]. Tel şeritler eriyik içinden yukarı doğru çekilerek şerit silikon büyütülür. Şeridin kalınlığı, çekme hızına ve yüzey gerilimine bağlıdır.

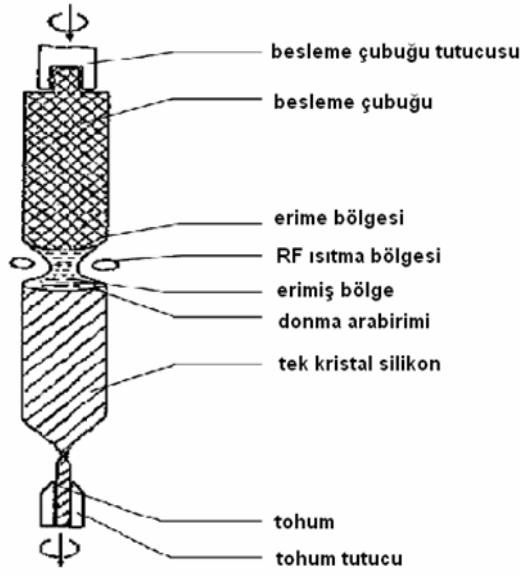
RGS: Bu teknikte, içinde eriyik halde silikon bulunan metal kalıp, şeridin büyütüleceği alttaş yüzeyine yakın bir şekilde yerleştirilir (Şekil 3.11.). Metal kalıp aynı zamanda üretilecek şeridin genişliğini belirlemede kullanılır. Alttaş grafit yada seramik seçilir [35]. Şeridin kalınlığını yüzey gerilimi ve çekme hızı belirler. Soğutma işleminden sonra farklı ısıl genleşmelere sahip olmaları nedeniyle silikon şerit, alttaştan kolayca ayrılır. Böylece alttaş malzemenin yeniden kullanılabilir olması, RGS yönteminin avantajıdır.



Şekil 3.11. RGS tekniği

3.2.3. Float zone tekniği

Yonga formunda kristal büyütme tekniklerinden bir diğeri float-zone tekniğidir. Yüksek mertebede saflaştırılmış, katı ve polikristal halde bulunan silikon, RF ısıtması ile eritilir ve oluşan bu eriyikten tek kristal silikon çekilir. İşlem sırasında pota kullanılmadığından ve böylece safsızlıklar oluşmayacağından, bu yöntemle üretilen silikon çok saf haldedir. Czochralski metoduna oranla çok daha fazla maliyetli olduğundan daha çok araştırma-geliştirme çalışmalarında, laboratuvar ortamlarında kullanılmaktadır. Rekor verim değerlerine sahip güneş gözelerinin hemen hemen hepsi float-zone kristal büyütme tekniği ile üretilirken, ticari amaçlı gözelerde bu yöntem kullanılmamaktadır [20,28].



(a)



(b)

Şekil 3.12. (a) Float zone tekniğinin elemanları (b) yakın görünümü

Fz tekniğinde, ilk olarak polikristal silikon besleme çubuğunun tabanına ısıtma işlemi uygulanır ve bunun sonucunda çubuğun tabanı v şeklini alır. Besleme çubuğu, ortasında su soğutması olan tek sıralı bakır bobinden bir zemine yerleştirilir (Şekil 3.12.). Polikristal silikonun altına grafit bir plaka hiç boşluk kalmayacak şekilde yerleştirilir. Bakır bobine rf akımı uygulandığında, grafit plakada akım indüklenir ve plakanın sıcaklığı artar. Rf ısıtmasına altında polikristal silikon parçası kor haline geldiği gözlemlendiğinde artık grafit plakaya gerek kalmaz ve sistemden uzaklaştırılır [20,28]. Konik şekilli polikristal silikon çubuğu eriyik hale gelene kadar ısı aktarımı devamlı şekilde uygulanır. Daha sonra tohum kristal eriyik silikon içine alttan daldırılır. Erimiş silikon, tohum kristale tutunmaya başladığı andan itibaren büyütme işlemi başlar ve tohum aşağı doğru çekilir. Polikristal silikon çubukda aşağı doğru çok daha yavaş şekilde çekilir. Tipik olarak ısıtma bölgesinden ilk geçişin sonunda ürün her zaman polikristal silikon külçesi olur. Bu ilk geçişin amacı sistemi saflaştırmak içindir. Tek kristal külçe ancak ikinci geçişte elde edilir.

Başarılı bir biçimde float-zone yöntemi ile kristal büyütmek için eritme bölgesinde kararlılığı sağlamak çok kritiktir. Rf enerjisinin frekansıda önemli bir parametredir. Araştırmalar sonucunda optimum çalışma frekansı 2 ile 3 MHz arası olması gerektiği görülmüştür. Frekans değeri 500 kHz'den düşük olduğunda istenmeyen yüzey erimesi gözlenmiştir.

3.2.4. Yonga formunda kristal silikon hazırlanması

Yonganın hazırlanması, büyütülen kristal külçelerinin yonga haline dönüştürülmesi işlemidir. Her yonganın en az bir yüzeyi temiz, düz ve çatlaksız olmalıdır. Genel olarak uygun bir yonga, silikon külçelerinin ince dilimlere kesilmesi ve kesim izlerinin giderilmesine kadar cilalanması ile elde edilir. İstenilen yonga kalitesine bağlı olarak farklı ara işlemler de eklenebilir.

Yonga hazırlanması sırasında yapılan işlemler Çizelge 3.1.'de görüldüğü gibi

1. Kristal biçimlendirmesi
2. Yonga biçimlendirmesi
3. Yonganın son halinin kazandırılması

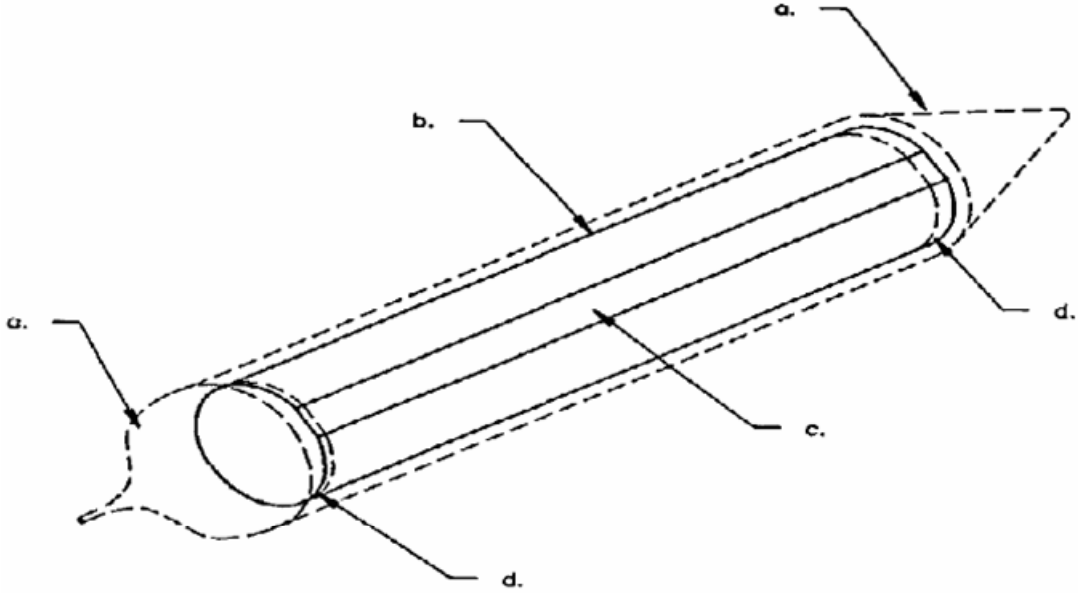
olarak üç ana grupta sınıflandırılabilir [36]. İşlem basamaklarının uygulanması üretici firmaların isteğine bağlıdır ve hepsinin kullanılması zorunlu değildir. Ayrıca bu işlemlerin herhangi bir standart sırası yoktur.

Çizelge 3.1. Yonga hazırlama sırasında yapılan işlemler ve gerekçeleri

Kristal biçimlendirme	Kristal kırma işlemi	Kristal külçeden tohum ve kuyruk kısmının dairesel elmas testeresi ile ayrılmasıdır.
	Kristal öğütme	Kristalin çapı elmas öğütme çarkı ile belirlenen oranda küçültülür.
	Kimyasal aşındırma	Kristal asit banyosuna daldırılarak öğütme işlemi esnasında oluşan çapaklar temizlenir.
Yonga biçimlendirme	Yonga kesimi	Kristal külçesi çok ince plakalar halinde farklı mekanizmalarla kesilir.
	Isıl işlemler	Kesilmiş plakalardan oksijen atomlarını arındırmak için ısı işlemler uygulanır.
	Kenar yuvarlaması	Kesilmiş yongaların kenarları, istenilen yonga şeklini elde etmek için yuvarlanır.
	Yonga törpüleme	Üretilen yonganın kalınlığının düzgün olması için oluşan çıkıntılar törpülenir. Bu işlem her iki yüzeyde uygulanabilir.
	Kimyasal yonga aşındırma	Kesme, törpüleme ve kenar yuvarlama işlemlerinde oluşan zarar görmüş yüzeyleri temizlemek için asit banyosu kullanılır.
Yonganın son halinin kazandırılması	Cilalama	Matlaşmış ve önceki işlemlerde zarar görmüş yüzeyler pürüzsüz hale getirilir.
	Temizleme	Kimyasal ve mekanik temizleme işlemi ile parçacık boyutlu organik, inorganik kirlilikler ortadan kaldırılır.
	Markalandırma	Yongaların tanınması için tüm yongalar teker teker işaretlenir.

Kristal Biçimlendirmesi: Büyütülen kristallerin uç kısımları konik şekillidir (Şekil 3.13.). Tohum ucu oldukça kısa, kuyruk kısmı neredeyse kristalin çapı kadar

uzundur. Kristal büyütme cihazında bulunan otomatik çap kontrol sistemi, küçük çaplı yonga üretiminde her zaman hassas biçimde çalışmazlar. Bu yüzden büyütülen külçenin çapı bir yada iki mm. büyük olur. Ayrıca dilimleme işleminden önce külçelerin daha küçük parçalara kesilmesi istenebilir. Kristal dilimleme işlemine ve kristalin hazırlanmasına kristal biçimlendirilmesi denir.



Şekil 3.13. Kristal biçimlendirme işlemleri; (a) taç ve kuyruk bölümlerinin kesilmesi, (b) kristal çapının öğütülerek azaltılması, (c) düzlemsel öğütme, (d) ölçümler için dilim örnekleri

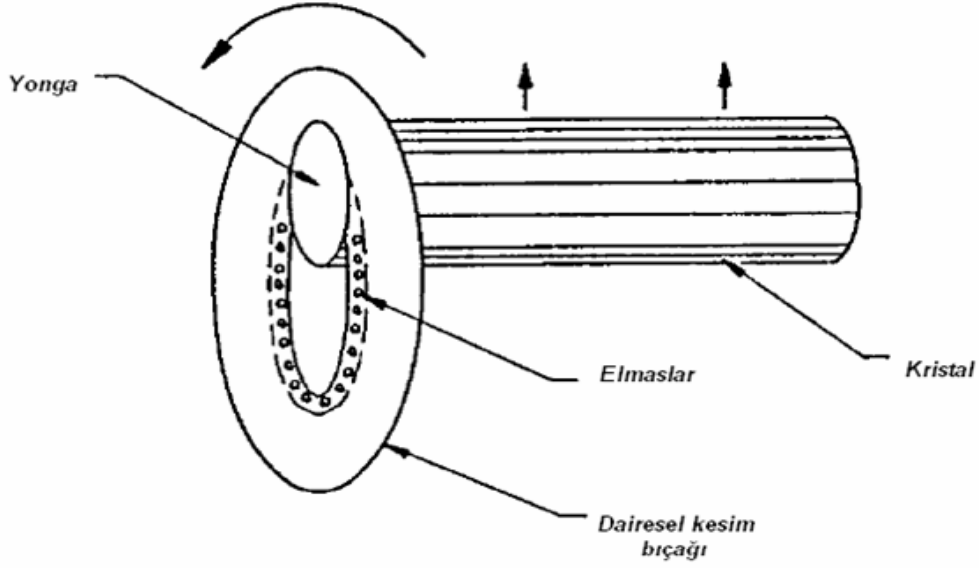
Kristal külçesini yonga haline getirme sürecinde ilk işlem, dairesel elmas testere kullanarak külçenin uç kısımlarını kesmektir (kristal kırma işlemi). Bu kesme işleminin diğer bir amacı da külçeden örnek alarak karbon ve oksijen içeriği ölçümleri yapmaktır. Kırma işleminin bir diğer amacı, külçeyi testere kapasitesine uygun boyuta hazırlamaktır. Ticari olarak elle kullanılan kesme makinalarından hidrolik kesme makinalarına kadar değişik kesme malzemeleri bulunur. Kesme işleminin pürüzsüz ve düzgün olması için makinanın bıçak çapı, kristali tek geçişte kesecek kadar büyük olmalıdır. Bu yüzden bıçak çapı kristal çapından en az iki kat büyük üretilir. Kristal ve bıçağın kesme işlemi esnasında oluşan ısıdan zarar görmemesi için bol miktarda soğutma suyu kullanılır. Tipik olarak kullanılan elmas bıçaklar 100 dişli sinterlenmiş metal bağlı bıçaklardır. İhtiyaç duyulan bıçağın kalınlığı ve hantallığı kesme işleminde sorun çıkarabilen faktörlerdir. Kalın ve hantal bıçaklar kristal örgüsüne zarar verirken büyük miktarda kayıplara da sebep

olmaktadır. Bu sebeplerden ötürü kırpma işlemleri için dairesel bıçaklı kesme teknolojisi kullanılmaya başlanmıştır. Öğütme işleminin temel amacı, kusursuz çaplı yongalar elde etmektir. Kristal büyütme işlemi sonucunda üretilen kristal külçesinin çapı yeterli hassasiyette oluşmaz. Kristal öğütme işlemi aşındırıcı sabit teker ile yapılan basit bir işlemdir ancak sonraki işlemlerde sorun yaratmamak için iyi kontrol edilmelidir. Kırpma ve öğütme işlemleri sırasında büyük aşındırıcı malzemeler kullanıldığından kristal yüzeyinde istenmeyen pürüzler oluşur. Çukurlar, çentikler, çatlaklar ve gerginlikler üretilen yongaların verimini oldukça etkiler. Oluşan bu zararı ortadan kaldırmanın en genel yöntemi, sıcak sodyum yada potasyum hidroksit çözeltisinde kimyasal aşındırma yapmaktır. Bu kimyasallar seçici bir şekilde aşındırma gerçekleştirilebilmektedir.

Yonga Biçimlendirmesi: Üretilen kristal, ince dilimler halinde ve çok dikkatli şekilde geometrik boyutlarda kesilerek yonga haline getirilir (kristal kesme işlemi). En yaygın olarak kullanılan yöntem düzgün hatlı, çentiksiz kesim imkanı sağlayan dairesel kesme yöntemidir. Dairesel kesim makinasının en önemli parçası bıçak bölümüdür (Şekil 3.14.). Bıçağın yüksek gerilim direncine sahip paslanmaz çelikten üretilmesi gereklidir. Bıçağın orta kısmında bulunan deliğin iç çeperinde galvaniz kaplamalı nikel biriktirilir. Bu kaplama içine elmas parçaları birbirlerine kenetlenmiş şekilde özenle yerleştirilir. Bu sabit aşındırıcı elmas parçaları bıçağın kesme dişleridir. Ticari olarak geliştirilen dairesel elmas bıçaklarının iç çapı ve delik genişliği üretilmek istenen yonganın boyutlarına göre değişiklik göstermektedir.

Dairesel elmas kesme yöntemi ile kristali dilimleme, mikro çatlakların oluşmasına neden olur. Bunun dışında kesme makinasının istenmeyen titreşimi sonucu kesim hasarı hem yatay hemde dikey yönde oluşabilir. Kesim işlemi için hazırlanan silikon kristali hiç fire vermeden tamamının yongalara dönüşebilmesi için özenle yerleştirilir (kristal yerleştirme). Kristal ile eş çaplı silindirik bir blok içine parafin yada epoksi yardımı ile silikon kristali yerleştirilir. Bunun dışında kristali sabitlemek için kristalin uzunluğu boyunca şerit yada profil tutturulabilir. Bu işlemler yongaya destek sağladığı gibi kristalde hasar oluşmasını da en aza indirir. Grafit çerçeve yapımında yaygın olarak kullanılır. Silikon kristali silindirik eksene paralel olarak ya

<100> yada <111> kristalografik yönde büyütülür. Uygun yonga yönelimini elde etmek için kristal, kesme makinasına doğru yönde yerleştirilmelidir (yönelim).



Şekil 3.14. Dairesel kesme işleminin şematik gösterimi

Bütün kesme makinalarında kristal yönelimi ayarlaması bulunur. Kesme işlemi ile her zaman istenilen düzlükte ve paralellikte yonga üretilmez. Cilalama işlemi öncesinde kusursuz ve kararlı kalınlıkta, düzlükte, paralellikte yonga üretmek için düzleme işlemi sıklıkla uygulanır. Düzleme ile yonga alt yüzeyinde oluşan hasarlı yüzeyler atıldığından daha kararlı yonga yüzeyi elde edilir ve yonga cilalama işlemine hazırlanır.

Çift yönlü bir düzleme makinası iki adet çok düzgün zıt yönde dönen plakadan, yongayı tutmak ve iletmek için taşıyıcılardan ve plakalar arasını sürekli olarak aşındırıcı malzeme ile besleyen bir aletten meydana gelir. Taşıyıcılar genellikle yongalardan daha küçük kalınlıkta olan plastik şablonlardır. Taşıyıcıların hareketi sonucu yongalar aşındırıcı plakalar arasında fazla kalınlıklarından arındırılır. Düzleme plakaları genellikle dökme demirden üretilir. Başka malzemelerde kullanılsa bile silikonun düzlenmesi için dökme demir gerekli sertliktedir. Aşındırıcı malzeme olarak alüminyum oksit çakılı kullanılır. Alüminyum oksit yongaya zarar vermeden kontrollü arındırmayı sağlar. Yonganın düzgün olarak üretilmesi için

düzleme plakalarının düzgünlüğü çok önemlidir. Düzleme işlemi, yonga istenen kalınlığa ulaştığında sona erer.

Yongaların son halinin kazandırılması: Silikon yongasını cilalama işleminin amacı pürüzsüz yüzeyler oluşturmaktır. İşlem bütün yüzeyde kararlı bir şekilde uygulanmalı ve yüzeyde herhangi bir artık madde kalmadan, yüzeye zarar vermeden gerçekleştirilmelidir. Literatürde, düzleme işleminden sonra silikon yüzeyi elektron mikroskobu ile incelendiğinde, çatlakların ve çizgilerin dağınık bir araziye benzediği görülmüştür. En üstte bulunan gevşek tabaka ile mikro çatlakların, kristal kusurlarının oluşturduğu hasarlı tabakaların tamamen ortadan kaldırılması gerekmektedir. Düzleme işleminde daha aşındırıcı bir malzeme kullanılsa bile bu tabakalar yine de gözlemlenir. Cilalama işlemi yapılmadan pürüzsüz bir yüzey elde edilemez. Cilalanmış silikon yüzeyinde elektron mikroskobu ile yapılan araştırmalarda, tamamen cilalanmış yüzeyde herhangi bir çizik yada çatlak gözlenmemiştir. Silikon yongaları, demir oksitli yada zirkonyum oksitli yün keçelerle cilalanır. Hızlı cilalama ile pürüzsüz bir yüzey oluşturulur. Günümüzde hemen hemen tüm silikon yongaları yapışkan silikanın suda dağılması ile cilalanır. Bu tutkalsı silika sentetik ve amorf yapıdadır. Silikon yongasını, yüzeyindeki çizik ve çatlaklardan makul seviyede arındırır. Yüksek kalitede pürüzsüz yüzey elde etmek için silika ile cilalama işlemi iki aşamada gerçekleştirilir. İlk aşamada yüksek yoğunluklu karışım ile yaklaşık otuz dakika boyunca dakikada bir mikrometre arındırma oranı ile yonga cilalanır. İkinci aşama çok daha seyreltilmiş karışım ile yaklaşık 5-10 dakika boyunca uygulanır. Bu aşamada arındırma oranı çok düşüktür, yaklaşık bir mikrometre'den azdır. Yonga yüzeyinde silika ile kimyasal bir tepkime söz konusu olduğundan cilalama işlemi sonrası yonga iyonlarından arındırılmış su ile durulanmalıdır. Cilalama işleminin kalitesini etkileyen birçok değişken vardır. Cilalama işlemi yüksek basınç ve sıcaklık değerlerinde uygulandığında kusurlu bölgeler daha fazla arındırılır. Yüksek derişimli karışım kullanılması cilalama oranını arttırırken maliyetinin yüksek olması ve yüzey üzerinde fazla kimyasal tepkime oluşması yüzeyin puslu gözükmesine neden olur. Ayrıca aşındırıcı karışımın pH değeri arındırma oranını doğrudan etkiler. Cilalama işlemi sonunda silikon yongalar taşıyıcı plakalardan ısıtılarak çıkarılır. Böylece parafin ile tutturulmuş çerçeveler eriyerek yongadan

ayrılır. Dilimleme, düzleme, cilalama işlemleri kirli işlemlerdir ve her işlem arasında ve sonunda mutlaka yonga temizleme işlemi uygulanır. Yağ, parafin ve parmak izi gibi organik maddeler ile sodyum ve potasyum gibi iyonik maddeler fiziksel, elektrostatik veya kimyasal kökenli bağlanma kuvvetleri ile yonga yüzeyine tutunurlar. Kimyasal bağlarla tutunmuş istenmeyen parçacıklar (iyonlar, atomlar) kimyasal yollarla temizlenirken, zayıf bağlı maddeler mekaniksel temizleme ile yüzeyden ayrılır. Cilalanmış yongalara uygulanan temizleme işlemi fırçalama ve kimyasal solüsyona daldırma ile son bulur. Düzleme işlemi sonrası yonga yüzeyinde demir parçacıkları, aşındırıcı parçacıklar, taşıyıcılardan gelen parçalar gibi kalıntılar gözlenir. Düzleme işleminden sonra yonga yüzeyleri cilalanmaya gönderileceğinden dolayı herhangi bir çizik olmaması için özenle temizlenmelidir. Yüzey parçacıklarını yüksek hızda dönen fırçalarla yok etmek etkili bir yöntemdir. Bu fırçalar hidrofilyk (suyu toplayan) yapıllı lifli (fiber) malzemeden üretilir. Lifli fırçalar yonga yüzeyine doğrudan temas etmeden suyla beraber şiddetli bir türbülans oluşturarak parçacıkları yerlerinden oynatır. Ayrıca su banyosunda, yüksek frekanslı ses dalgaları kullanarak üretilen baloncukların çarpışarak yüzeydeki istenmeyen parçacıkları ortadan kaldırması oldukça etkili bir yöntemdir.

Hemen hemen tüm daldırma tekniğine dayalı kimyasal işlemler Kern ve Puotinen [37] tarafından açıklanan “RCA Temizleme Yöntemi” temeline dayanır. Bu yöntem yonga yüzeyinde oluşan herhangi istenmeyen parçacığın farklı çözeltiler kullanarak yok edilmesini sağlar. Yöntemi özetlersek:

1. Moleküler kirlilikler organik çözücüler ile yok edilir.
2. İyonik kirlilikler sıcak hidrojen peroksit-amonyum hidroksit çözeltisine daldırılarak ortadan kaldırılır. Daha sonra seyreltilmiş hidroflorik asite batırılıp peroksit çözeltisinden gelen oksit tabakası yok edilir.
3. Atomik boyuttaki kirlilikler hidrojen peroksit-hidroklorik asit karışımı ile ortadan kaldırılır.

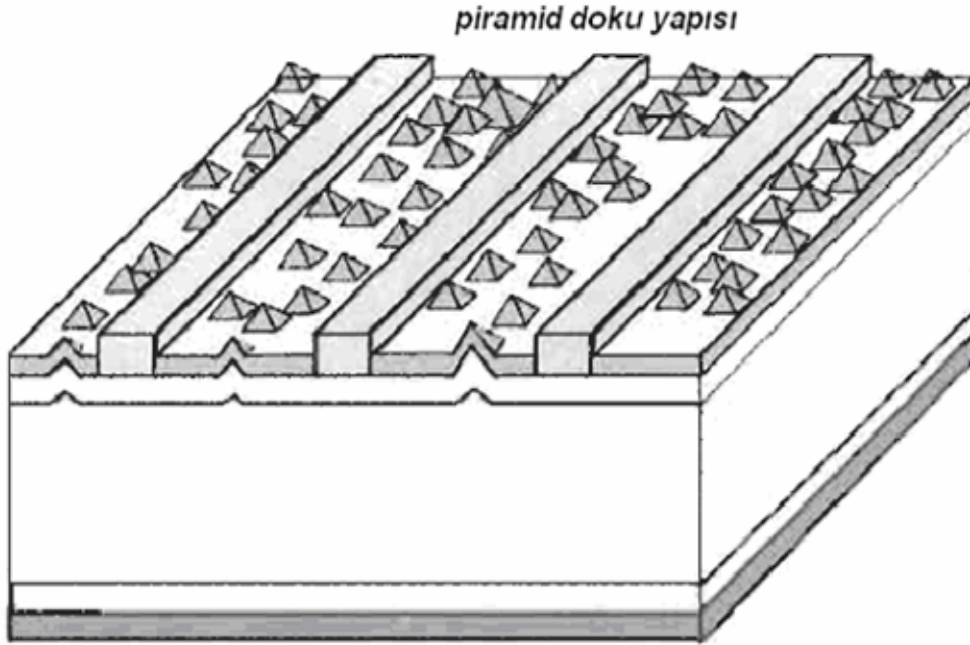
Bu üç işlemde sonra temiz bir odada iyonlarından arındırılmış su ile durulama işlemi gereklidir. Durulama suyu çok yüksek kalitede olmalıdır, aksi takdirde kirlilikler yonga yüzeyinde yeniden birikir.

3.3. Yongalardan Tek Kristal Güneş Gözesi Üretimi

Üretilen silikon yongasını güneş gözesi haline getirmek için, yonga birkaç kimyasal ve ısıl işleminden geçirilir. Üretim aşamaları için gerekli ana adımlar:

1. Yüzey dokulandırması (texturization, Şekil 3.15.).
2. p-n eklemi oluşumu.
3. Üst ve alt yüzey metal kontak oluşumu.
4. Yansıma önleyici tabaka biriktirme.

olarak açıklanabilir.

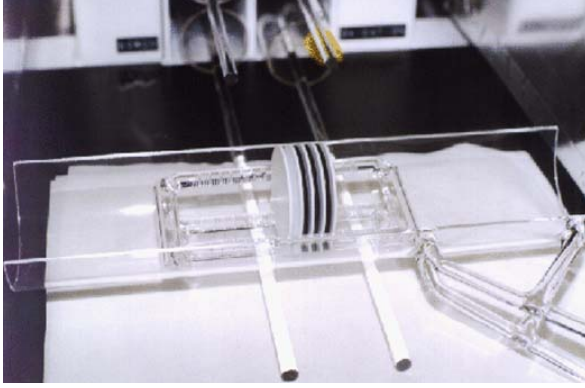


Şekil 3.15. Yüzeyi dokulandırılmış göze yapısı [20]

Farklı yapıdaki kristaller için farklı dokulandırma teknikleri uygulanır. Kesme aletleri ile yada lazer ile mekanik dokulandırma, fotolitografik maske ile izotropik kimyasal aşındırma ve plazma aşındırma bunlara örnek olarak verilebilir.

Üretilen yongalar genellikle p-türü yarıiletkenlerdir. P-n eklemi oluşturabilmek için n-türü safsızlık, genellikle fosfor maddesi, ısıl işlemle üst yüzeye yayılır. Fosfor atomları silikon içine 900 °C yada daha yüksek sıcaklıkta yayılırlar. Kuvars difüzyon fırınlarında (Şekil 3.16.) gaz halinde P_2H_2 , sıvı halde $POCl_3$, katı halde P_2O_5 malzemeleri, fosfor difüzyonu için kullanılmaktadır.

Elektriksel kontaklar perde baskılama yöntemiyle (screen printing) oluşturulur. 1970'li yıllarda geliştirilen bu yöntem en iyi uygulanan, işlemlerin kolay yapılabilirdiği güneş göze üretim tekniklerindedir.



(a)



(b)

Şekil 3.16. (a) yongaların yerleştirilmesi (b) difüzyon fırını

Teknolojik ayrıntısı kesim 3.3.1.'de verilecek olan perde baskılama yönteminde alt yüzey, delikli yapılı bir perde (maske) ile örtülür. Sıkıştırıcı bir yüzey, metal macunu perdenin deliklerinden geçirilerek yüzeye maskeleye yapılır. Perde yüzeyden çekilir ve ardında kalın bir ıslak metal macun tabakası bırakır. Fırında kurutulan macundan organik çözücüler ayrılır. Göze, daha yüksek sıcaklıktaki ikinci bir fırına sokularak metal kontağın silikon yüzeye birleşmesi sağlanır. Fırınlama sonucunda alt yüzeydeki n-tabakası yok edilir ve metal p-tabakası ile kontak oluşturur. Göze ters çevrilir ve üst yüzey baskılama işlemi başlar. Üst yüzeyde uygulanan işlemler alt yüzeye uygulananlarla benzer işlemlerdir. Göze yüzeyinde metal kontakten dolayı oluşabilecek gölgelenmeyi engellemek için perde yapısı şerit şeklinde yapılır. Parmak ızgara şeklindeki üst yüzey yüksek sıcaklıktaki fırında ısıtılır ve metal macun silikon yüzeye birleşir.

Metal kontakların yapımından sonra, güneş gözesi yüzeyden yansımayı engellemek için ince saydam bir tabaka ile kaplanır. Birçok farklı yansım engelleyici kaplama vardır. Bunlar, titanyum dioksit (TiO_2), silikon nitrit (Si_3N_4), tantalyum oksit (Ta_2O_5), silikon monoksitdir (SiO). Tek katmanlı yansım engelleyici kaplamalar polikristal güneş gözelerinde %10 yansımayı azaltırken tek

kristalli silikon gözelerde üst yapı genelde piramitsi dokulandırıldığından yansıma %1 oranında azalır. Yüzeğe yansıma engelleyici katmanlar:

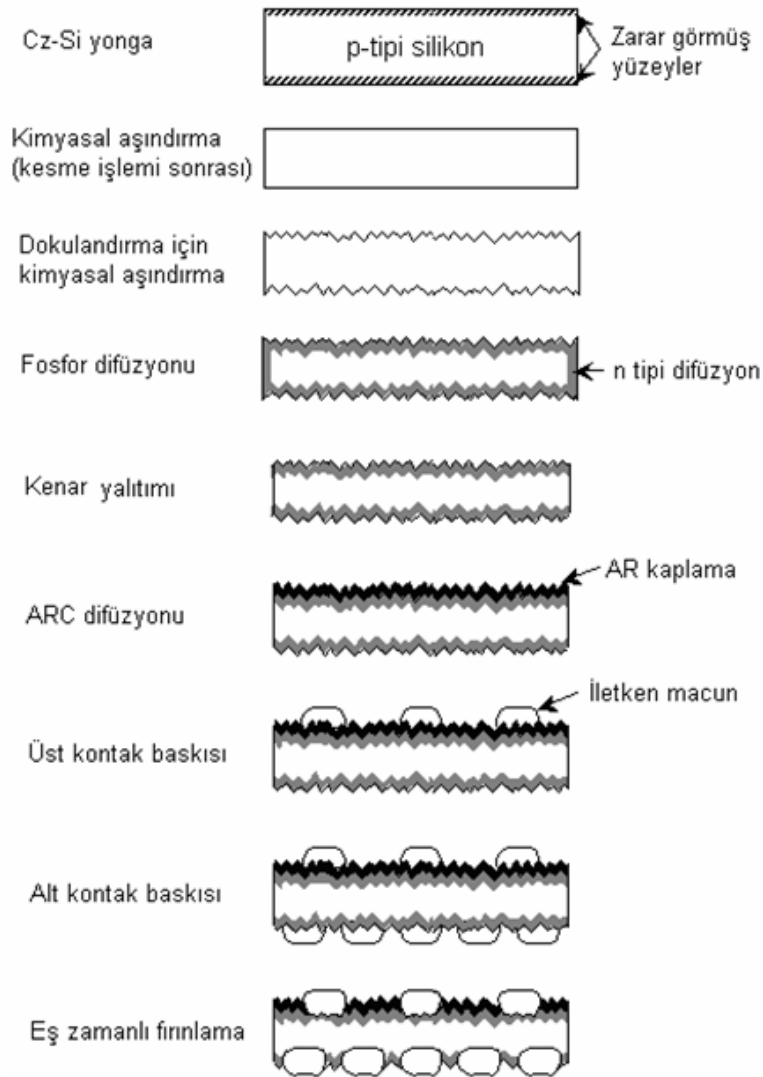
- Püskürtme yöntemi,
- Perde baskılama Spinning,
- CVD (kimyasal buhar birikimi),
- Vakum ile buharlaşma,
- Isıl oksidasyon ile SiO₂ büyütme yöntemleri kullanılarak hazırlanmaktadır.

Şekil 3.17.'de perde baskılama yöntemine dayalı güneş göze üretiminin temel adımları gösterilmiştir. Birçok üretici firma tarafından bazı ilave adımlar ile yaklaşık 30 yıldır bu yöntemle güneş gözeleri üretilmektedir. Uygulanan her adımın amacı aşağıda belirtilmiştir.

1. *Cz-Si yonga*: Endüstride, yüksek saflıkta Cz-Si yongası farklı şekillerde kullanılmaktadır. Yonganın kenar uzunlukları 10 ile 15 cm arası arasında, kalınlığı 200 ile 350 µm arasındadır. P-türü safsızlık olan boron maddesi katkılanmıştır.
2. *Kesme işlemi sonrası zarar görmüş yüzey arınımı*: Kesim işleminden çıkan silikon yongasının yüzeyi oldukça zarar görür. Bunun sonucu olarak üretilecek yonga oldukça kalitesiz olur yada diğer işlemler sırasında çatlaklar oluşabilir [68]. Bu sebeple yonganın yaklaşık 10 mikronu alkalin yada asit çözeltisinde aşındırılır. Teflon çekmecelere yerleştirilen yongalar sıcaklık ve derişim kontrollü olarak asidik çözelti içeren tanka daldırılır. Alkalin aşındırıcılar atık yönetimi konusu ele alındığında daha fazla tercih edilir.
3. *Dokulandırma*: NaOH ile yapılan kimyasal aşındırma ile yonga yüzeyine mikroskopik piramitsi yapılandırma kazandırılır. Piramitlerin yüzeyleri ışığı bir diğer piramit yüzeyine yansıtarak, ışığın güneş gözesine nüfuz etme olasılığını arttırmaktadır. En basit silikon gözesinin ışığı yansıtma özelliği, yüzey cilalama işlemi ile %33, dokulandırma işlemi ile %10 azaltılır [28]. Dokulandırılmış silikon yüzeyi siyah görünüme sahiptir. Özellikle ıslak olduklarında yada cam yüzeyle kaplı olduklarında daha da kararan yüzey, çok az ışığın yansıdığını

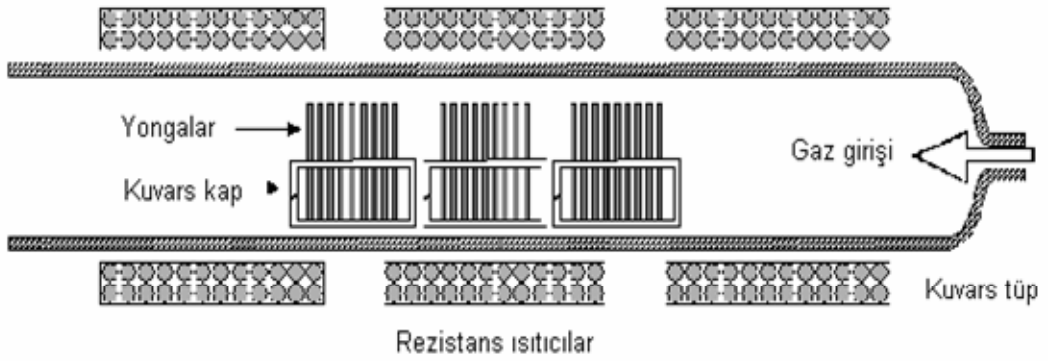
kanıtlamaktadır. Doku yapılarının büyüklüğü önemlidir. Küçük piramitsi yapılar yansımayı artırır, büyük piramitsi yapılar ise kontak yapılanmasını engeller.

4. *Fosfor difüzyonu* : Silikon güneş göze üretiminde evrensel n-türü katkı maddesi fosfor atomudur. Katı-hal difüzyonu ile katkılama işlemi yüksek sıcaklıklarda oluşur ve yüzeyin kirlilik barındırmaması gerekmektedir. Bu yüzden dokulandırma işleminden sonra alkalın kalıntılarını nötrale etmek için asit ile aşındırma uygulanır. Endüstride fosfor difüzyonunun gerçekleştirilmesi için birkaç farklı yöntem vardır ve Şekil 3.18.'de gösterilen kuvars fırınlar veya taşıma bandı fırınları kullanılmaktadır.

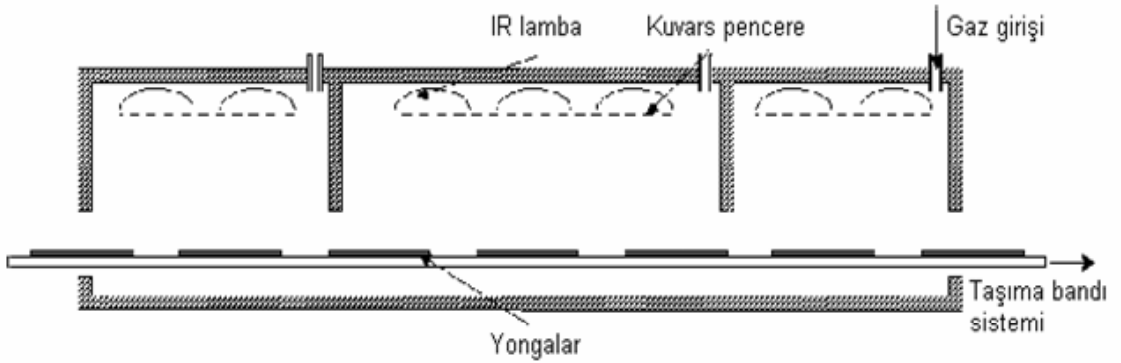


Şekil 3.17. Üretim işleminin aşamaları

Kuvars fırınlar: Fosfor difüzyonu yapılacak olan gözeler kuvars tüpün içinde bulunan kuvars kaplara yerleştirilir ve rezistans ısıtıcıları sayesinde ortam sıcaklığı istenilen düzeye getirilir (Şekil 3.18.(a)). Gözelerin girişi ve çıkışı tüpün bir ucundan yapılırken, gaz besleme girişi diğer uçtan sağlanır. Fosfor, azotun sıvı halde bulunan $POCl_3$ içinde kaynamasından sonra fırına gönderilir. 900-950 °C'de beş ile onbeş dakika boyunca katkılama işlemi devam eder. Yonganın her iki yüzeyi ve kenar kısımları fosfor ile kaplanmış olur. Sistemin temiz olması, birçok yonganın aynı anda difüzyonununun gerçekleşebilmesi en büyük avantajlarıdır.



(a)



(b)

Şekil 3.18. Fosfor difüzyonu için (a) kuvars fırını (b) taşıma bandı fırını.

Taşıma bandı fırını: Bu yöntemde katı fosfor kullanılır (Şekil 3.18.(b)). Fosfor bileşikleri yonganın bir yüzeyine uygulanır ve kurutulduktan sonra taşıma bandından geçirilir. Fırın sıcaklığı, fırının farklı bölümlerinde ayarlanabilir ve fırın açık olduğundan gaz girişi sağlanır. Yongaya uygulanan sıcaklık döngüsü bandın hızıyla uyumludur. Birkaç dakika boyunca fırın sıcaklığı yonga yüzeyindeki organik malzemeleri yakmak için 600 °C'ye ayarlanır. Daha sonra 15 dakika boyunca 950 °C'de fosfor difüzyonu gerçekleştirilir.

5. *Eklem yalıtımı:* Fosfor difüzyonu sonrası yonganın kenar kısımlarında n-türü eklem ile kaplanmış olur ve bunun sonucu üst ve alt kontaklar birleşebilir. Bu sorunu ortadan kaldırmak için kuru aşındırma uygulanır. Yaygın olarak plazma ile aşındırma sistemi uygulanır. Yongalar yığın halde fıçı tipli reaktöre yerleştirilir. Yongaların yüzeyleri korunur ve sadece kenar kısımları plazmaya maruz bırakılır. RF alanında florin bileşiklerinin (CF_4 , SF_6) uyarılması sonucunda reaktif iyonlar, elektronlar kenar bölgeleri hızlı bir şekilde aşındırır. Bu işlemde farklı olarak kenar kısımları lazer ile kesmekte bir yöntemdir.

6. *Yansıma engelleyici katman birikim (ARC birikimi):* Titanyum dioksit (TiO_2) optik özelliklerinden ötürü yaygın olarak kullanılan yansıma engelleyici bir kaplamadır. Titanyum organik bileşikler ve su, kimyasal buhar depolama yöntemi ile 200 °C sıcaklığında yonga yüzeyine püskürtülür ve bileşik yüzeyde hidrolize olur. Bu işlem taşıma bandı reaktörlerinde kolayca uygulanır.

7. *Üst kontak baskısı:* Üst kontak metali olarak elektriksel direnç değeri, maliyeti ve kolay kullanılabilmesi yönlerinden dolayı gümüş yaygın olarak kullanılır. Perde baskılama yöntemi ile gümüş tozu belli bir desen ile baskılanır.

8. *Alt kontak baskısı:* Üst yüzeye uygulanan baskı yöntemi aynen alt yüzeyde uygulanır ancak kullanılan malzeme gümüş alüminyum karışımıdır ve baskılama deseni farklıdır. Alüminyum kullanılmasının sebebi tek başına gümüş, p-Si ile ohmik kontak oluşturamamasıdır. Alüminyumun lehim tutmaması nedeniyle tek başına alüminyum da kullanılmaz.

9. *Eş zamanlı fırınlama*: Yüksek sıcaklıkta fırınlama işlemiyle yonga yüzeyindeki organik bileşikler yakılarak uzaklaştırılır ve metalik dokular beraber sinterlenerek alt yüzeyde bulunan silikon tabakasıyla iyi bir elektriksel kontak oluşturulur.

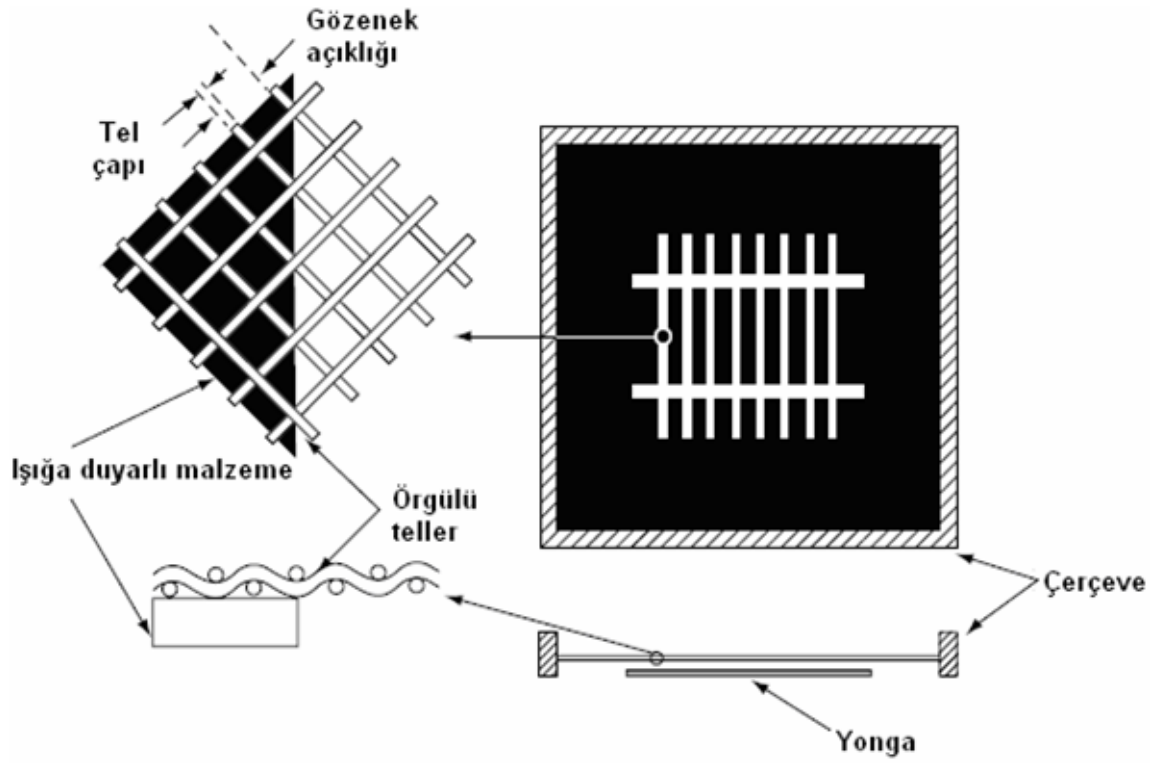
10. *Test ve sınıflandırma*: Güneş spektrumuna yakın yapay ışık kaynağı altında üretilen gözelerin *I-V* eğrisi ölçülür. Zarar görmüş gözeler ayrılırken testi geçen gözeler çıkış değerlerine bakılarak sınıflandırılır. Genellikle üretici firmalar gözeleri, maksimum güç noktasındaki akım-gerilim değerlerine göre sınıflandırmaktadır. Modül üretimi için herhangi bir uyumsuzluk gözlenmemesi için aynı sınıfta bulunan gözeler kullanılmaktadır.

3.3.1. Perde baskılama teknolojisi

Perde baskılama, yonga yüzeyine istenilen desende malzemeyi aktarma teknolojisidir. Güneş gözesi üretiminde, kontak oluşturma işleminde en çok ihtiyaç duyulan ve kullanılan yöntemdir. Desen kalıpları ve macunlar bu yöntem için gerekli elemanlardır [38].

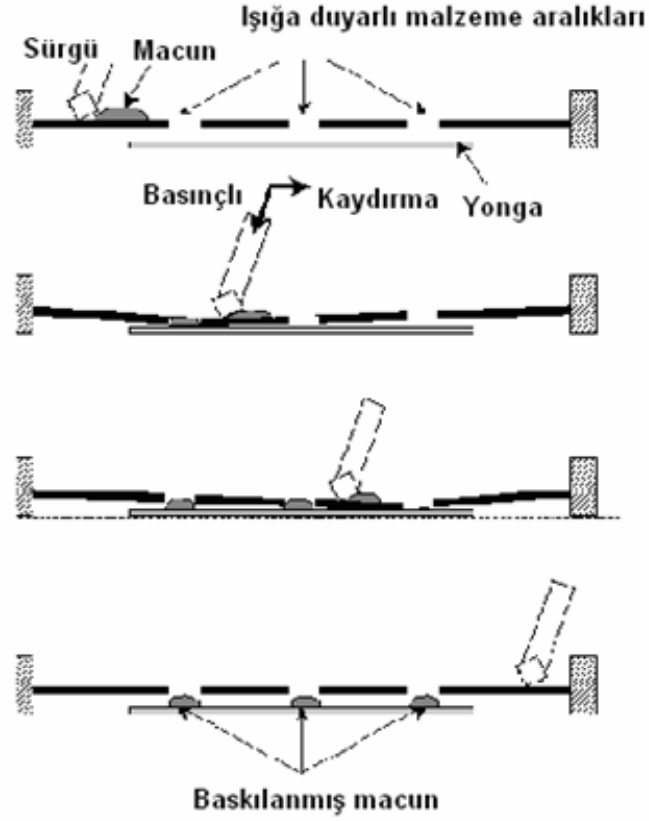
1. *Desen kalıpları*: Desen kalıbı, alüminyum çerçeve içine gerdirilmiş sentetik yada paslanmaz çelik tel dokuları ile oluşturulur. Kalıp, ışığa karşı duyarlı bir malzeme ile kaplanır ve bu malzeme baskılama yapılmak istenen bölgelerden fotoğraf teknikleri uygulanarak kaldırılır. İyi bir baskılama yapabilmek ve kalın tabakalar yaratabilmek için teller oldukça ince seçilmeli ve birbirlerine yakın biçimde yerleştirilmelidir [39].

2. *Macunlar*: Baskılama sürecinde macun bileşiminin formülü, güneş gözesinin metalizasyonu için oldukça önemlidir. İçeriğinde baskılama süreci için gerekli akışkanlığı sağlayan organik çözücüler, organik bağlayıcılar, elektriksel iletkenliği sağlayan gümüş ve alüminyum tozlar ve gümüş tanelerinin hareketini sağlayan, silikon yüzeyini aşındırarak yakın kontak oluşturan cam dokular bulunur.



Şekil 3.19. Üst kontak deseni için hazırlanmış kalıp

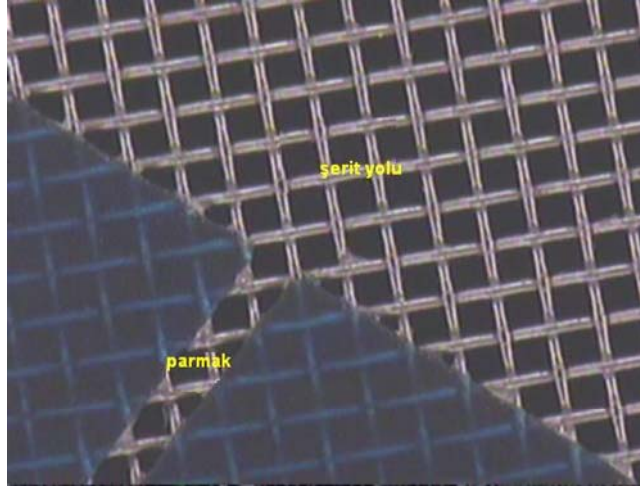
3. *Baskılama*: Şekil 3.19.'da biçimlendirilmiş emülsiyon ile kalıp üzerine macunun baskılanması gösterilmiştir. Kalıp ve yonga arasında bir bağlantı yoktur, aralarına belli bir miktar boşluk bırakılır. Macunun dağıtılması sonrası sürgüye (metal yada kauçuk malzemedен olabilir) basınç uygulanarak kalıp ile yonga temas ettirilir. Daha sonra sürgü bir uçtan diğerine macunu sürükleyecek ve sıkıştırarak şekilde hareket ettirilir. Desen üzerindeki boşluklarda macun araya girerek boşluğu doldurur ve yonga yüzeyine yapışır.



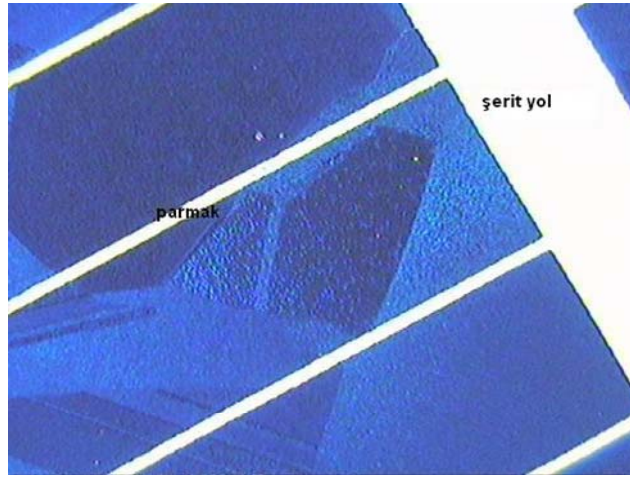
Şekil 3.20. Baskılama işlemi

4. *Fırınlama*: Macunlu yüzeyin fırınlanması üç aşamadan oluşur. İlk adım toz maddeleri bağlayan organik bileşikleri yakmaktır. İkinci adımda en yüksek sıcaklığa ulaşılır (600-800 °C) ve AR kaplama yüzeye işlenir. Üçüncü adımda yonga soğutulur.

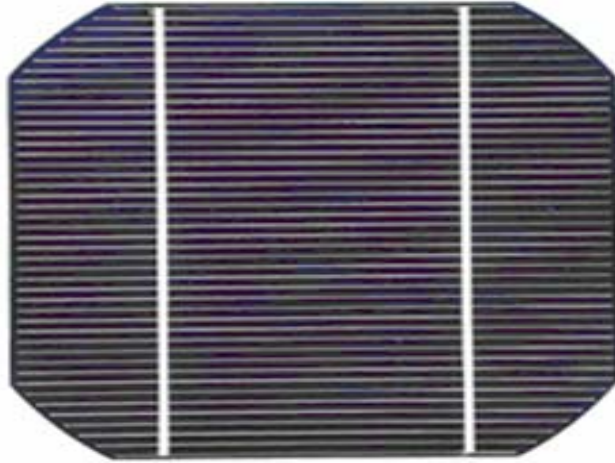
Şekil 3.21.(a)'da güneş gözesinin üst kontak baskılama işlemi ayrıntılı olarak gösterilmiştir. Metal macun, tellerden oluşan ağ tabakadan maskelenmemiş bölgelere zorlanarak yerleştirilir. Şekil 3.21.(b)'de perde baskılama yöntemiyle tamamlanmış güneş gözesi tanıtılmıştır. Parmak aralıkları ortalama 3 mm olarak konumlandırılmıştır. Gözeleri modül hale getirme işleminde şerit yollar birbirlerine lehimlenir. Şekil 3.21.(c)'de tamamlanmış güneş gözesinin üstten görünümü verilmiştir.



(a)



(b)

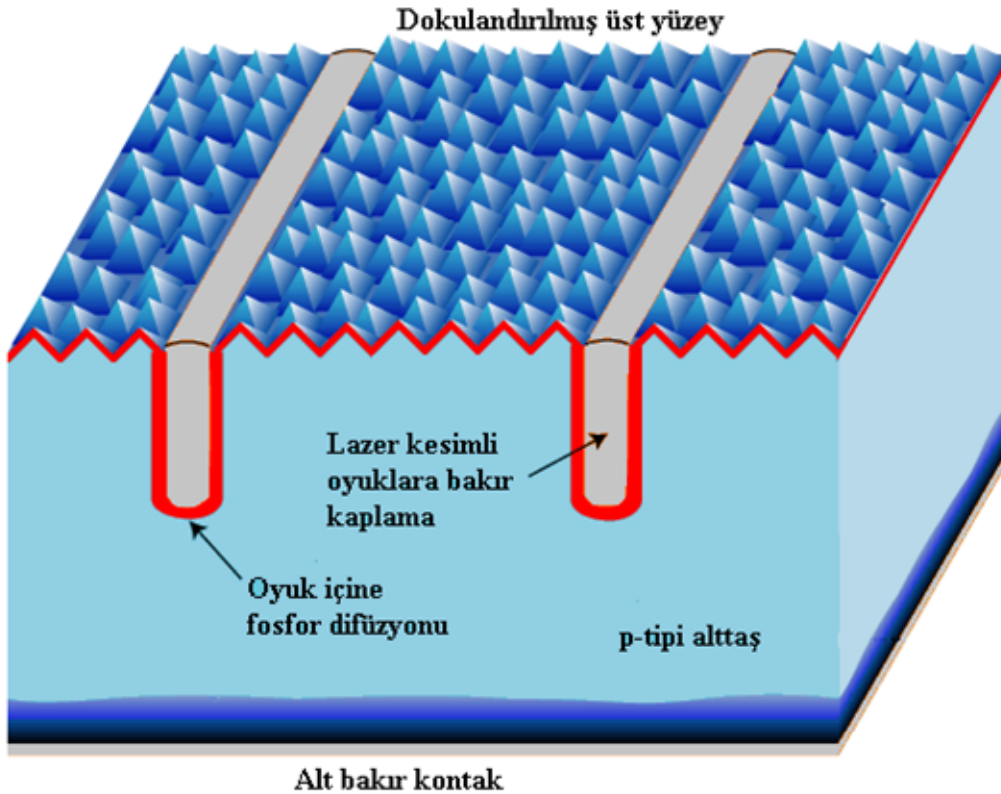


(c)

Şekil 3.21. Perde baskılama yöntemi ile üretilen gözenin (a) üst kontak baskısı, (b) tamamlanmış yakın görüntüsü, (c) üstten görünümü

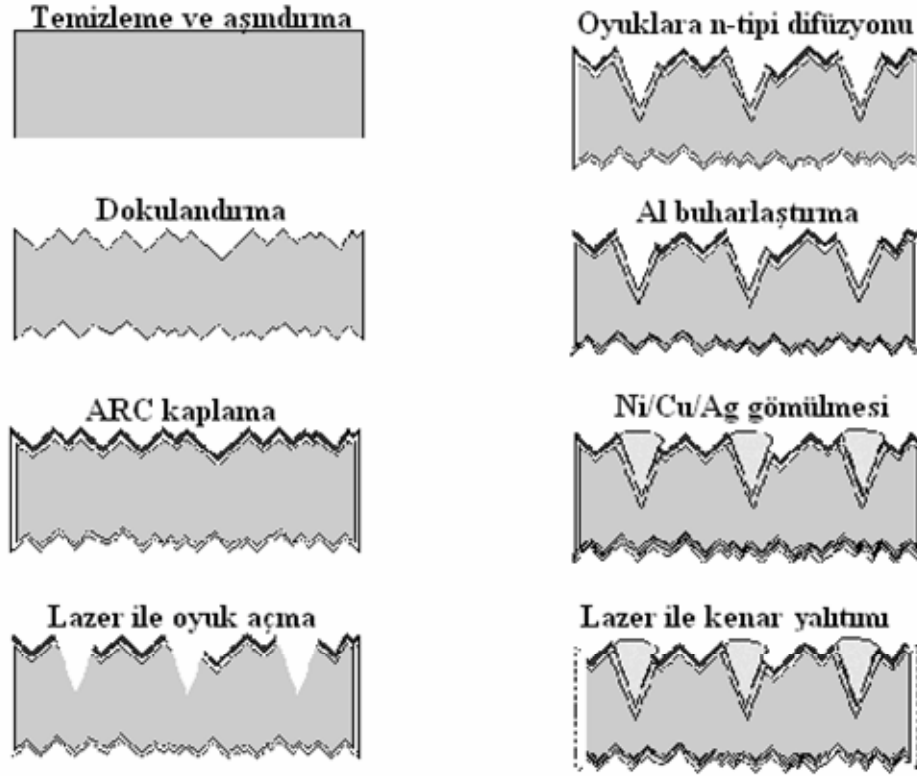
3.3.2. Gömülü kontak (buried contact) güneş göze teknolojisi

Gömülü kontak güneş gözesi yapısı, 1995 yılında New South Wales üniversitesi tarafından geliştirilmiştir [40]. Ticari olarak yüksek verimli güneş gözesi üretimine olanak sağlayan bir teknolojidir. Perde baskılama yönteminin dezavantajlarını ortadan kaldırarak, göze performansını %25 arttırmaktadır. Yöntemin temeli, silikon yüzeyine oluklar açıp içine metal elektrot malzemeyi gömmeye dayanır (Şekil 3.22.). Bunun sayesinde üst metal kontakın göze üzerine yapacağı gölgeleme etkisi en aza indirgenmektedir. Büyük ölçekli üretilen modüllerde perde baskılama yöntemi ile hazırlanmış gözelerde gölgelenme ile oluşan %10-15 kayıplar, gömülü kontak gözeler sayesinde %2-3 basamağındadır. Bu düşük gölgelenme kaybı geri yansımayı da engellediğinden, yüksek kısa devre akımlarına olanak sağlar. Oyukların oluşumu için birçok farklı yöntem kullanılır, ancak büyük ölçekli üretimlerde aralarında en etkili yöntem lazer kesimidir.



Şekil 3.22. Gömülü kontak gözenin şematik gösterimi

BP Solar firması tarafından ticari olarak üretilen LGBG (laser grooved buried grid) güneş gözelerinin üretim şeması Şekil 3.23.'de gösterilmiştir. Üretim önce yansımayı azaltmak için yüzeyin rastgele dokulandırılması ile başlar. Yüzey, silikon nitrit yansıma engelleyici katman ile kaplanır. Lazer ile oyuklar açılır ve oyuklara metal kontaklar gömülür.



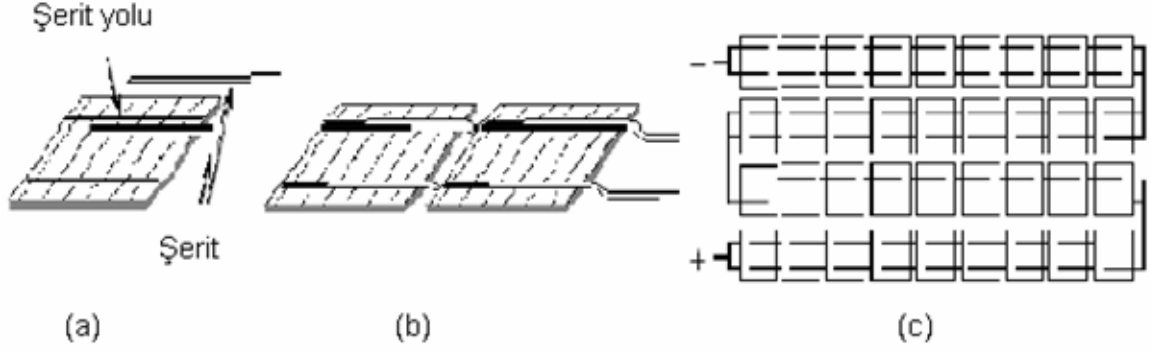
Şekil 3.23. LGBG güneş gözesi üretim şeması

3.4. Gözelerin Modül Haline Getirilmesi

Tek bir güneş gözesinin ürettiği güç az olduğundan birkaç göze elektriksel olarak birleştirilerek güç üretici oluşturulur. PV modül, göze üretiminin son hali olup piyasada satın alınabilen ürün halidir. Kurulacak olan sistemin performansı ve ömrü, modülün üretim aşamasındaki koruma katmanlarına doğrudan bağlıdır. Modül üretiminin temel aşamaları, birçok üretici firma tarafından on yıllar boyu geliştirilmiştir.

3.4.1. Göze kalıbı

Modüllerde gözeler genellikle seri olarak bağlanırlar. Gözelerin üretim işlemi bitiminde bakır şeritler, şerit yol üzerine lehimlenir (Şekil 3.24.(a)). Geleneksel lehim işlemi yerine iletken epoksi de kullanılabilir.



Şekil 3.24. (a) Göze elektriksel bağlantılarının yapılması; (b) iki göze seri bağlantılı; (c) 36 seri bağlantılı gözelerin düzenlenmesi

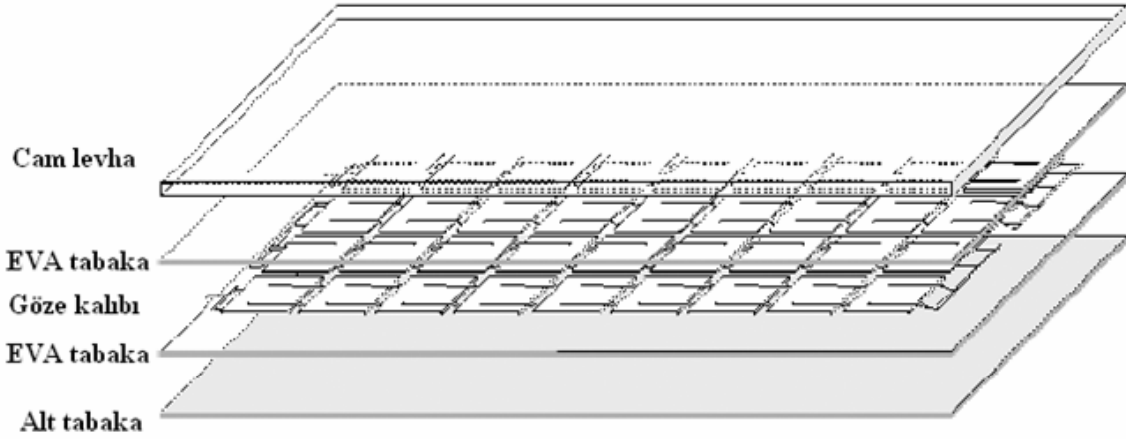
Elektrik iletiminde herhangi bir aksaklık olmaması için her bir gözede iki bakır şerit kullanılır. Arkada bulunan diğer gözeye şeritlerin lehimlenmesi ile seri bağlantılar yapılır (Şekil 3.24.(b)). Bakır şeritler birbirlerine ek şeritler ile bağlanarak dizi halinde göze kalıbı oluşturulur (Şekil 3.24.(c)). Modüllerin birbiri ile olan elektriksel bağlantıları yapılabilmesi için artı ve eksi uçlar dış devreye uzatılır [20].

Üreticiler arasında farklılık gösterse de, modüller genellikle 36 adet seri bağlanmış göze ile düzenlenir. Bu sayede çalışma koşullarına bağlı maksimum güç noktasında yaklaşık 15 V elde edilir. Bu değer 12 V akü şarjı için uygundur. Sistem gereksinimlerine bağlı olarak farklı akım-gerilim değerlerinde modüller üretilir. Bu işlemler artık birçok üretici firma tarafından otomatik cihazlar ile yapılmaktadır. Gözelerin oldukça kırılgan yapıda olmasından dolayı otomasyon sistemlerinin kullanılması üretim verimini arttırmıştır.

3.4.2. Modül katmanları

Göze dizisini mekanik yüklere, hava şartlarına, darbelere karşı dayanıklı hale getirmek için modül düzgünce kapsüllenmelidir. Üretilen modül esnememeli ve elektriksel olarak yalıtılmalıdır. Modülü oluşturan katmanlar daha sonra istiflenir (Şekil 3.25.).

Üst yüzeye yerleştirilen 2-3 mm kalınlığındaki cam levha mekanik esnemezlik ve koruma sağlarken aynı zamanda güneş ışığının gözeeye erişmesine izin verir. Göze kalıbı iki katman arasında sıkıştırılır. Bu katmanlar en yaygın olarak etilenvinil-asetat (EVA) malzemesidir [20]. EVA termoplastik yapılı bir malzemedir ve bu özelliği sayesinde ısı farklılıklarda form değişikliği tersinir yapıdadır. Modülün ışık görmeyen alt tabakasında genellikle plastik levha kullanılır. Bu sayede nem ve aşındırıcı etkenlerden modül korunur. Bazı üreticiler alt yüzeyde de cam levha kullanır. Bu sayede modülün korunumu artırılır.



Şekil 3.25. Lamine edilecek malzeme yığını

3.4.3. Laminasyon

Modül preslenmesi yada laminasyonu, laminasyon cihazında yapılır (Şekil 3.26.). Cihaz, modül tabakalarını ısıtıp modül köşelerine sıkı bir kaplama döşer. Bu kaplamada, dahili bir bölme ve bu bölmeyi modülü kapsayan bölmeden ayıran bir

zar bulunmaktadır. Her iki bölme bağımsız olarak tahliye edilebilir. Bu sayede modüle mekanik basınç uygulanırken modülün vakumda kalmasına olanak sağlar.

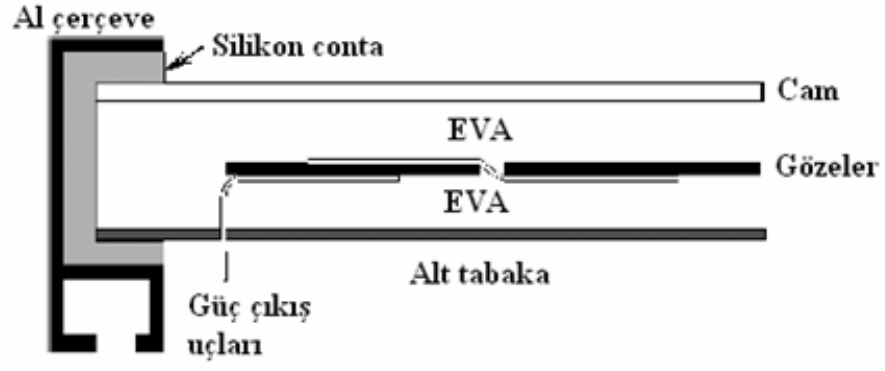
Laminasyon işleminde her iki bölme tahliye edilirken sıcaklık, EVA malzemesinin erime noktasının üstündeki değere arttırılır (yaklaşık 120 °C). Modül içinde boşlukların, nemin ve diğer gazların oluşmasını engellemek için havanın içerden vakumlanması çok önemli bir aşamadır. EVA malzemesi akarak gözeler arasına yerleşir. Daha sonra modül bölmesi hala vakumdayken, üst bölmeye hava doldurularak zarın yüzeye baskı yapması sağlanır.



Şekil 3.26. Laminasyon cihazı [41]

Laminasyon sonrası kenarlardan taşan tabakaların kesilerek düzeltilmesi, kenarları silikonlayarak modüle girebilecek nem kanallarının tıkanması, elektriksel bağlantı kutusunun arka yüzeye bağlanması gibi işlemler yapılır. Modül çerçevesi elektriksel olarak modülden yalıtılır. Üreticiye bağlı olarak alüminyum çerçeve ile kaplanır. Son halini alan modülün kesit görünümü Şekil 3.27.'de gösterilmiştir.

Üretim aşamalarını başarıyla geçen modüllere birtakım testler yapılır. Güneş simülatörlerinde standart koşullar altında, modüllerin akım-gerilim değerleri istenilen özelliklerde olup olmadığı test edilir.



Şekil 3.27. Standart modülün kesit görünümü

4. İNCE FİLM GÜNEŞ GÖZESİ ÜRETİM TEKNİKLERİ

İnce film teknolojisi, kristal silikon güneş gözelerine oranla üretim sırasında düşük malzeme ve enerji ihtiyacı ile göze üretim maliyetlerini azaltmasıyla dikkat çekmektedir. Ayrıca yüksek maliyetli tek tek gözeler halinde değil, içsel bağlantılara gerek duymayan bütün modül halinde de üretilmektedirler.

Üretilen birçok ince film gözeden ancak birkaçı ticari boyutta göze çarpar. İnce film güneş gözesi piyasasındaki çeşitlilik tamamen üretim ekonomisine bağlıdır.

İnce film güneş gözelerine olan ilginin artmasının ana sebebi modül maliyetlerinin azaltma ihtiyacıdır. Bu yüzden, üretilen güneş gözeleri fazla miktarda ve düşük maliyette üretilmelidir. Tek göze halinde üretilen her bir gözenin elektriksel bağlantılarının yapılması ile maliyeti arttırmaktansa içsel bağlantıları yapılmış tek bir modül üretmek çok daha az maliyetlidir.

İnce film güneş gözeleri teknolojisinde dört ana göze gelecek vaat etmektedir. Bunlar amorf silikon, düşük maliyetli alüminyum üzerine ince polikristal silikon, bakır indiyum diselenide / kadmiyum sülfat, kadmiyum tellür güneş gözeleridir. Bu malzemelerin tümü 1-10 µm kalınlık aralığında olup büyük hacimli düşük maliyetli üretim teknolojilerine sahiptirler. Araştırma ve geliştirme çalışmaları bu malzemelerin verimini arttırmak için devam etmektedir.

4.1. Amorf Silikon Güneş Gözeleri

Plazma ortamında Silan gazı ayrışımı ile hidrojenlendirilmiş amorf silikon (a-Si:H) biriktirme işlemi ilk olarak 1969 yılında Chittik tarafından gerçekleştirilmiştir [42]. Hem n-türü hemde p-türü malzeme ile katkılama Carlson [43], Spear ve LeComber [44] tarafından bulunmuştur. Carlson ve Wronski [45] a-Si optoelektronik yapısının güneş gözesi üretimi için uygun olabileceğini düşünerek, 1976 yılında %2 verimli ilk a-Si:H güneş gözesini üretmişlerdir. Daha sonraki yıllarda araştırma ve geliştirme devam etmiş ve a-Si:H göze verimi %10.4'e ulaşmıştır [46].

Üretilen bu malzemenin optoelektronik özelliklerini belirleyen en önemli faktörün yapıya giren hidrojen olduğu gözlemlenmiştir [47]. Staebler ve Wronski [48], a-Si:H malzemenin üzerine ışık düşürüldüğünde optoelektronik ve fotovoltaik özelliklerini araştırmış ve ışığın etkisiyle yapıda tersinir olayların gözlemlendiğini belirtmiştir. Bunun ardından kararsız yapısı nedeniyle a-Si:H'nun güneş göze malzemesi olarak dezavantaj oluşturabileceği vurgulanmıştır. Yüksek verimli ve kararlı yapıya sahip a-Si:H tabanlı güneş gözesi üretimi için birçok farklı teknolojiler denenmiştir ve halen üzerinde çalışılan bir konudur.

Amorf silikonun kristal silikondan farkı, amorf yapıda silikon atomlarının konumları birbirlerini kısa periyotlarla tekrarlar ve Si-Si arası bağ açıları tek bir değer almazken örgü içinde farklılık gösterir. Örgü içinde silikon atomları arası uzaklık ve bağ açıları rastgele bir dizilişe sahiptir.

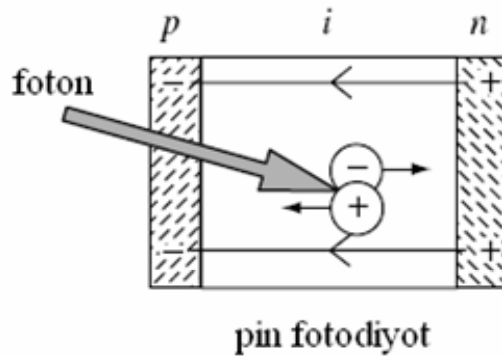
Amorf silikonun yasak enerji aralığında tamamlanmamış kopuk bağlardan kaynaklanan yüksek durum yoğunluğu bulunmaktadır (10^{18} - 10^{19} cm^{-3}). Hidrojenlendirilmiş amorf silikonda bu kopuk bağlar hidrojenle doyurulmakta ve durum yoğunluğu azaltılmaktadır (10^{15} - 10^{17} cm^{-3}). Böylece silan gazı ile birlikte fosfin veya diboran gazları kullanılarak n-türü yada p-türü amorf yarıiletken malzemeler yapılabilmektedir. P-n eklemi haline getirdikten sonra yüksek soğurma katsayısının ve kolay üretim yöntemlerinin olması a-Si:H'nun cazip bir güneş göze malzemesi yapmaktadır.

Tüm güneş gözelerinin temeli aynı fiziksel prensibe dayanır. Ancak a-Si güneş gözelerinin malzeme yapısı kristal silikondan oldukça farklıdır. Katkılanmamış, saf (intrinsic) a-i:H ve a-SiGe:H malzemelerinin üstün özelliklerini güneş gözelerinde kullanmak için kristal silikonda bulunan klasik p-n eklem yapısı yerine p-i-n ve n-i-p heteroeklem yapıları uygulanır.

4.1.1. Amorf silikon güneş göze yapısı

Yüksek verimli, hidrojenlendirilmiş amorf silikon kökenli güneş gözelerinin tek eklemli yada çok eklemli yapıda tasarımlanabilmektedir. Tek eklemli hidrojenlendirilmiş amorf silikon güneş gözelerinin temel iç yapısı, üç katmanlı *p-i-n* yada *n-i-p* dizilişi şeklindedir (Şekil 4.1.). Bu üç katman; çok ince (yaklaşık 20 nm) p-türü katman, arada bölgede p-türü tabakadan biraz daha kalın katkılanmamış *intrinsik (i)* katman, ve çok ince n-türü katman olarak sıralanır. Gelen fotonlar, neredeyse saydam olan p-türü katmandan geçerek daha kalın bir tabaka olan intrinsik bölgede soğurulurlar. Soğurulan her foton bir elektron ve bir deşik fototaşyıcısı üretir. Bu fototaşyıcılar göze içinde oluşan elektrik alan ile sırasıyla n-türü ve p-türü bölgelere sürüklenerek elektrik üretilir.

Çoklu eklem yapıda farklı bant aralıklarına sahip gözeler, en büyük bant aralıklı göze malzemesi en üstte olacak şekilde üst üste yerleştirilmektedir. Böylece yüksek enerjili fotonlar üst gözede soğurulurken düşük enerjili fotonlar daha alt gözelerde soğurulmaktadır. Hidrojenlendirilmiş amorf silikon germanyum ve karbon ile alaşımlanarak bant aralığı değiştirilebilmektedir. a-SiGe:H alaşımlarında daha dar bant aralığı elde edilirken a-SiC:H alaşımlarında bant aralığı genişlemektedir. Bu nedenle de çoklu eklem yapılarında a-SiGe:H ve a-SiC:H kullanılmaktadır. Çok eklemli göze yapılarında verimliliğin ve ışık eşikli bozulmalara karşı kararlılığın arttığı gözlemlenmiştir [49].



Şekil 4.1. *pin* fotodiyot yapısı

4.1.2. Amorf silikon güneş gözesi üretimi

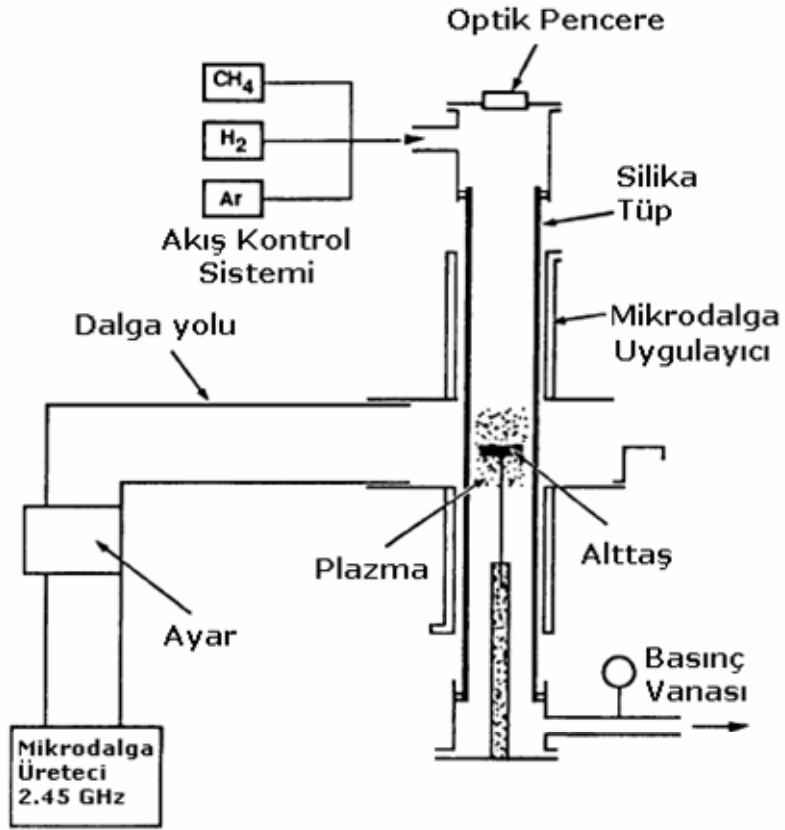
Amorf silikon, silikon ile hidrojenin alaşımıdır. Bağ uzunluklarının ve bağ açılarının dağılımı, kristal silikon örgüsündeki uzun menzilli düzenliliği bozduğundan, elektriksel ve optiksel özellikleri olarak da farklılık gözlenir.

Amorf silikon biriktirme yöntemlerinin hepsinin temeli, silan gazı kullanarak kimyasal buhar biriktirme işlemidir (CVD). Tipik biriktirme sıcaklığı 250-300 °C'dir ve daha yüksek sıcaklıklarda hidrojenin yapıdan ayrılması söz konusudur. CVD yöntemi ile a-Si:H üretilmesinde temel ilke SiH₄ gazının ayrıştırılmasıdır. Bunun için genel olarak kullanılan yöntem plazma eşikli kimyasal buhar biriktirme yöntemidir. (PECVD). Bunun dışında radyo frekansından (RF) ultra yüksek frekans aralığına (UHF) birçok farklı plazma reaktör tasarımı (iki odalı, üç odalı) vardır. Üretilecek filmin kalitesini arttırmak için elektron siklotron rezonans reaktörü (ECR) ve sıcak tel (HWCVD) yöntemleri de geliştirilmiştir [20,56].

4.1.2.1. Plazma eşikli kimyasal buhar biriktirme

Kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi, akkor ampüllerin flamanlarını karbon yada metal ile kaplayarak daha dayanıklı hale getirmek için 1880'li yıllarda geliştirilmiştir. Daha sonraki yıllarda işlemin yararlılığı anlaşıldıkça farklı uygulamalar için farklı CVD yöntemleri geliştirilmiştir.

Plazma eşikli CVD yönteminde (PECVD) kimyasal tepkimeler, üretilen plazma ortamında oluşturulur. CVD yönteminde iki çeşit plazma kullanılır. Bunlardan biri "glow-discharge" plazma diğeri "arc" plazmadır. "Glow-discharge" plazma, yüksek frekanslı elektrik alan yaratarak üretilir. Buna en iyi örnek mikrodalgadır (2.45 GHz). Şekil 4.2.'de mikrodalga plazma birikim reaktörü şematik olarak verilmiştir.



Şekil 4.2. Mikrodalga plazma birikim reaktörü

İlk a-Si:H, silan gazı kullanarak radyo frekanslı gerilimi ile indüklenmiş glow discharge yöntemi ile Chittik [40] tarafından hazırlanmıştır. Bu metod günümüzde plazma eşikli kimyasal buhar biriktirme olarak adlandırılır (PECVD). Bu öncü çalışmanın ardından malzeme kalitesini ve üretim hızını arttırmak için birçok farklı yöntem geliştirilmiştir (Çizelge 4.1.). Bunların içinde a-Si tabanlı malzeme üretiminde en yaygın olarak tercih edilen yöntem RF PECVD'dir.

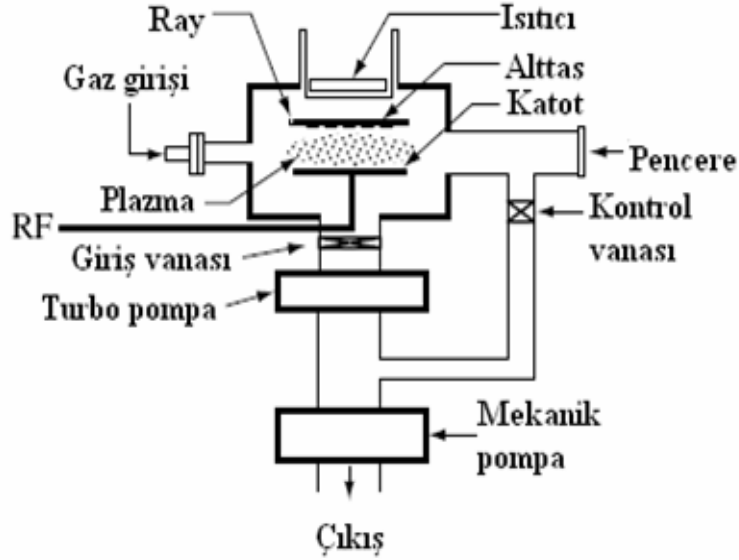
Çizelge 4.1. Amorf silikon tabanlı göze üretiminde farklı biriktirme yöntemleri

Yöntem	Maksimum Üretim (Å/s)	Avantaj	Dezavantaj	Üretici	Referans
RF PECVD	3	Yüksek kalite	Yavaş	Birçok firma	[50]
DC PECVD	3	Yüksek kalite	Yavaş	BP Solar	[51]
VHF PECVD	15	Hızlı	Düzgün değil	Yok	[52]
Mikrodalga PECVD	50	Çok hızlı	Film kalitesiz	Canon	[53]
Hot-wire	50	Çok hızlı	Düzgün değil	Yok	[54]
Foto-CVD	1	Yüksek kalite	Yavaş	Yok	[55]

Şekil 4.3.'te görülen tipik RF PECVD odasıdır. SiH_4 ve H_2 gaz karışımı, havası boşaltılmış odaya gönderilir. Odanın içine iki elektrot plaka yerleştirilir ve RF sinyali bu elektrotlar arasına uygulanır. Plakalardan biri topraklanır. Plakalar arasında uygun RF gerilimi oluşturulduğunda gaz molekülleri iyonlarına ayrılarak plazma oluşur. Farklı alttaş malzemeler plakaların birine yerleştirilir ve ince, hidrojenlendirilmiş silikon film alttaş üzerinde büyütülür. Alttaşlar ısıtılarak optimum film kalitesi elde edilir.

PECVD sistemi birçok temel bölümden oluşur. Bunlar: (1) gaz dağıtım sistemidir (basınç regülatörü, akış regülatörü, birçok farklı gaz vanası); (2) ince film biriktirme odasında ise elektrotlar, alttaş malzemeler, alttaş ısıtıcıları ve RF güç beslemesi girişleri bulunur; (3) pompalama sisteminde genellikle turbomoleküler pompa ve ona ek olarak mekanik pompa kullanılır ve böylece ortam vakumlanır; (4) manometre, iyonizasyon ölçü aygıtları, termal çiftli ölçü aygıtları, kontrol vanaları gibi elemanlardan oluşan basınç kontrol sistemi; (5) işlenmiş gazların çıkış sistemi (çıkan gazları kimyasal bir aşındırıcı ile nötr hale getirmek için yada yakma odası kullanarak

piroliz işlemini yapmak için). Çok odalı sistemlerde alttaş malzemelerini, vakumlanmış katkılama ve tavlama odalarına taşımak için nakil sistemleri de bulunmaktadır.



Şekil 4.3. RF PECVD reaktörü

PECVD yönteminde ince film büyötmek için bir çok aşama vardır: gaz difüzyonu, gaz fazlı kimyasal reaksiyonlar, radikallerin difüzyonu ve biriktirme aşamaları gibi. Kaliteli bir a-Si film üretmek için biriktirme koşulları belli sınırlar içerisinde kontrol edilmelidir. Biriktirme odasının basınç değeri, RF güç yoğunluğu, alttaş sıcaklığı, elektrotlar arası uzaklık, aktif gaz akışı gibi parametreler sürekli kontrol edilmelidir.

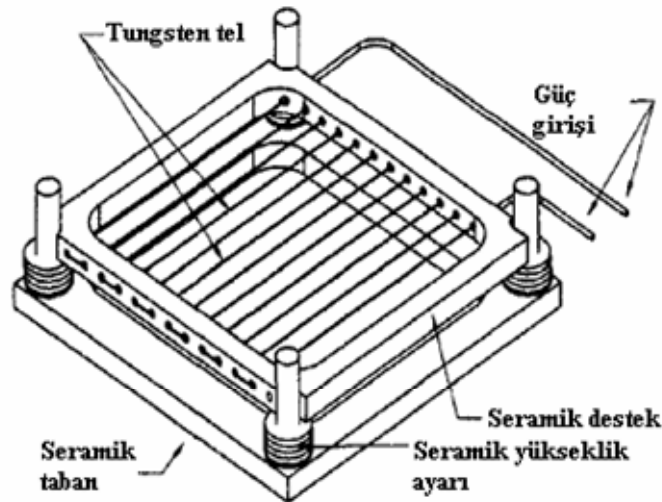
Standart RF PECVD biriktirme yöntemi $f = 13.56$ MHz frekans değerinde yapılır. Bunun dışında literatürde çok yüksek frekanslarda (VHF, $f \sim 20-150$ MHz), düşük frekanslarda ($f \sim$ kHz), mikrodalga frekansında (MW, $f = 2.45$ GHz) ve DC ($f = 0$) PECVD dahil olmak üzere farklı a-Si:H biriktirme işlemleri uygulanmıştır [47]. DC PECVD yöntemi amorf silikon üretiminin ilk dönemlerinde RCA laboratuvarları tarafından oldukça sık kullanılmış ve halen BP Solar firması tarafından kullanılmaktadır. AC PECVD (RF, VHF ve MW PECVD yöntemleri buna dahildir) yöntemi daha verimli iyonizasyon gerçekleştiğinden ve plazma elde edilmesi daha kolay olduğundan daha yaygın biçimde kullanılmaktadır.

Yüksek frekans bölgesinde çalışan PECVD, Neuchatel üniversitesinde araştırma yapan bir grup bilim adamı tarafından geliştirilmiş bir yöntemdir. Yöntem yüksek frekanslı RF güç kullanarak a-Si:H birikim hızını arttırmaya dayanır. Yüksek kaliteli ve kararlı hızlı a-Si:H film üretimine olanak sağlayan bu yöntem henüz büyük işletmelerde kullanılmamıştır. Büyük ölçekli üretimde düzgün olmayan dağılımdan ötürü halen iyileştirme çalışmaları sürmektedir.

2.45 GHz değerindeki mikrodalga plazma biriktirme yöntemi (MW PECVD) ile de yüksek oranda birikim sağlanır. Mikrodalga plazma direk olarak alttaşıla temas ettiğinde üretilen filmin optik elektronik özelliklerinin RF filmlere oranla daha zayıf olduğu gözlemlenmiştir.

4.1.2.2. Hot-wire CVD yöntemi

Mahan tarafından [56] geliştirilen Hot-wire CVD (HWCVD) yöntemi ile hazırlanan a-Si:H malzemelerde kararlılığın arttığı ileri sürülmektedir. Sistemin kurulumu RF PECVD sistemiyle benzer elemanlara sahiptir sadece RF elektrotu yerine ısıtılmış filaman kullanılır. Şekil 4.4.'de görülen filaman sistemi standart PECVD odasında plakalar arasına yerleştirilir.



Şekil 4.4. Hot-wire yönteminde kullanılan ısıtıcı [56]

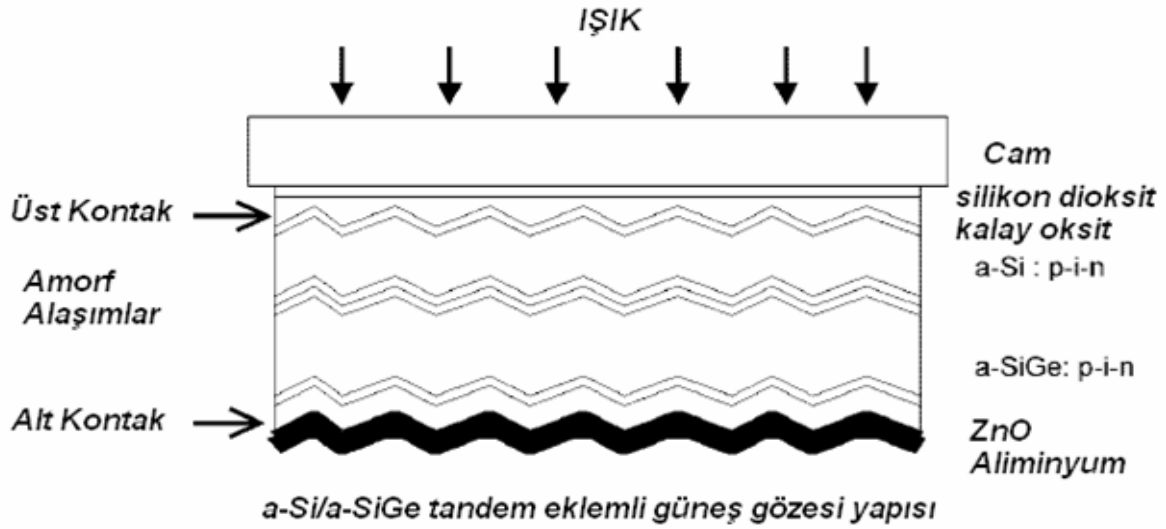
HW işleminde SiH_4 gazı odanın içerisine yollar. Bu gaz iyonlarına yüksek sıcaklığa çıkarılmış (yaklaşık 1800-2000 °C) metal filamanlar sayesinde ayrılır. Silikon iyonları daha sonra oda içerisinde yayılarak birkaç santimetre uzaklığa yerleştirilmiş alıtış üzerine birikir. Sonuçlara göre diğer yöntemlere oranla çok daha kararlı a-Si malzemeler üretilmiştir ancak henüz büyük ölçekli üretime geçilmemiştir.

Amorf silikon film üretimi için PECVD ve HW yöntemleri dışında farklı yöntemlerde kullanılır. Bunlardan bazıları (1) elektron demeti ile buharlaştırma, (2) spontan CVD, (3) mor ötesi ışık ile uyarım esasına dayanan foto-CVD, (4) uzaktan (remote) plazma CVD, (5) elektron siklotron rezonans (ECR) mikrodalga birikimi, (6) lazer ile birikim, (7) gaz jeti ile birikimdir. Bu üretim tekniklerinin birçoğu RF PECVD yöntemine oranla çok daha düşük verimli a-Si güneş gözesi üretir. Bu yüzden büyük ölçekli üretim tesislerinde kullanılmamaktadır.

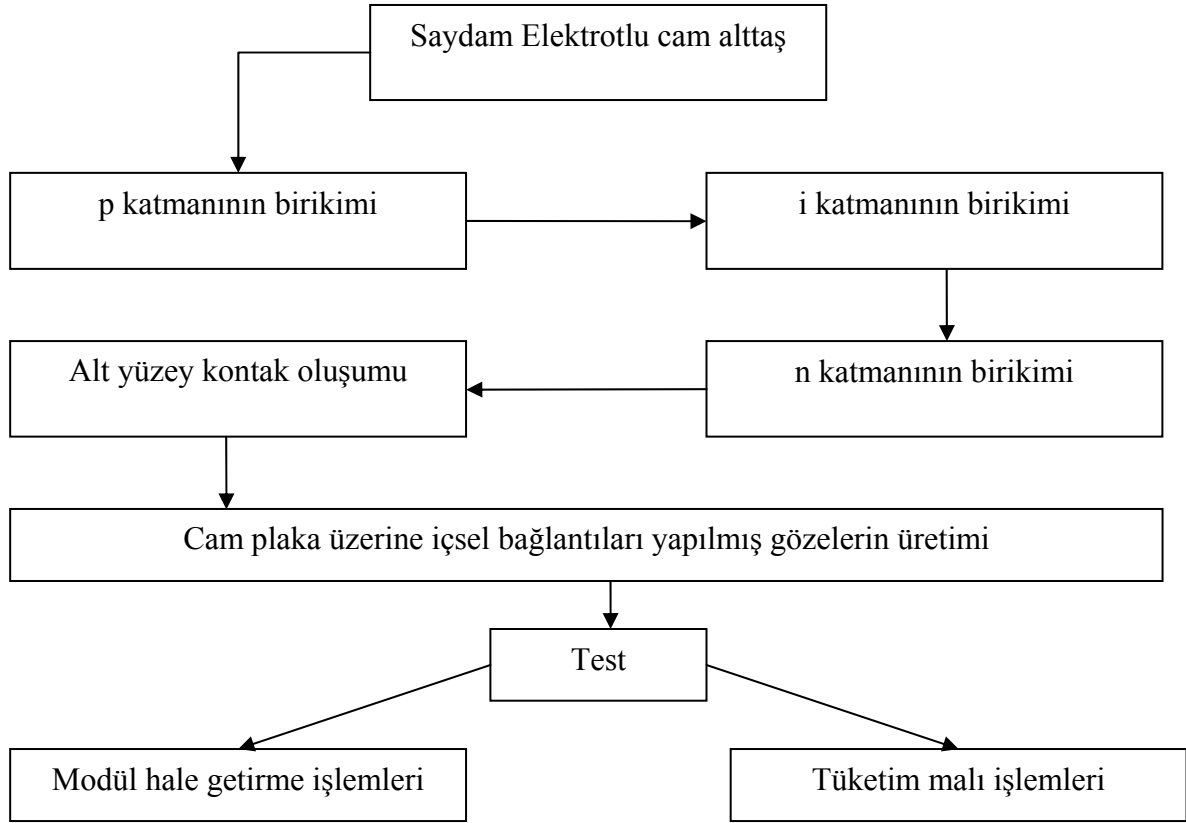
BP Solar firması tarafından kullanılan a-Si/a-SiGe tandem modüllerin üretim aşamaları Şekil 4.5.'de gösterilmiştir. BP Solar firmasının TF1 tesisinde yılda 10 MW_p değerinde modül üretimi yapılmaktadır [51]. Tesisde PV modül üretimi için iki cam şerit kullanılmaktadır. Kaplanmamış cam şerit alt yüzey için kullanılırken diğer cam şerit kalay oksit ile dokulandırılmış ve alıtış amaçlı olarak kullanılmıştır. Alt yüzeydeki cam yüzeye elektriksel iletimi sağlamak için delikler açılmıştır. Kaplanmış cam yüzeyine elektriksel kontak iletken gümüş şeritler ile oluşturulmuş ve daha sonra Nd-YAG lazeri ile kalay oksit tabaka çizilerek işlenmiştir. Bu işleme modeli, modülün çalışma akım ve gerilim değerlerini belirlemektedir. Yıkama işleminden sonra işlenmiş alıtışlara farklı katmanlar kaplanmaktadır. a-Si:H ve a-SiGe:H katmanları plazma eşlikli kimyasal buhar birikimi yöntemi (PECVD) ile 190-230 °C sıcaklık aralığında üretilir. Kalay oksit üzerine depolanan ilk katman ~10 nm kalınlığında boron ile katkılanmış silikon karbon alaşımı (a-SiC:H) içerir. Üst eklem ~200 nm kalınlığında, intrinsic a-Si:H'dan, alt eklem ise, ~200 nm kalınlığında a-SiGe:H intrinsic katmanından oluşmaktadır. Her iki eklemde de uygun n ve p tabakalar bulunmaktadır. Göze yapısı, düşük basınçlı CVD yöntemi ile depolanan çinko oksit tabakasının ve alüminyum tabakasının katkılanması ile tamamlanır. Toplam tandem gözenin kalınlığı 1.5 µm'dir. Çinko oksit tabakasının birikimi sonrası yeni bir lazer işlem uygulanır. Alüminyum birikimi sonrası üçüncü lazer çizimi ile arka yüzeyin bir

kısmı kaldırılır ve böylece gözelerin seri içsel bağlantıları tamamlanır. Dördüncü lazer işlemi ise gözelerin çevresi boyunca elektriksel yalıtım sağlamak için uygulanır.

Üretilen modüller güneş enerji simülatöründe test edilir ve sonra tavllanır. Daha sonra dokulandırılmış cam plaka yüzeyi etil vinil asetat (EVA) ile lamine edilir. Ürün hale gelen modülün kablo bağlantıları yapılır, çerçeveslenir ve paketlenir. Şekil 4.6.'da hidrojenlendirilmiş amorf silikon modül üretim aşamaları gösterilmiştir.



Şekil 4.5. a-Si:H/a-SiGe:H tandem eklemli güneş gözesi yapısı



Şekil 4.6. a-Si modül üretim aşamaları

4.2. CdTe İnce Film Güneş Gözeleri

Kadmiyum Tellür ilk olarak 1947 yılında, Frerichs'in fotoiletkenlik deneyleri sonucunda yeni bir elektronik malzeme olarak ortaya çıkmıştır [57]. 1954 yılında Jenny ve Bube [58] yayınladıkları makalede, CdTe'e safsızlıklar katkılayarak malzemeyi p-türü ve n-türü iletken hale getirebildiklerini belirtmişlerdir. Malzeme üzerine çalışmalar devam ederken ilk CdTe fotovoltaik uygulamayı 1956 yılında Loferski yapmıştır [59]. 1959 yılında Rappaport ~%2 verimli tek kristal CdTe göze üretmeyi başarmıştır [60]. 1979 yılında Fransız CNRS grubu farklı bir yöntem geliştirerek %7 verime ulaşmışlar daha sonraki yıllarda >%10.5 verimli gözeler üretmişlerdir [61]. 1980'lerde ve 1990'larda CdTe/CdS güneş göze üretiminde göze tasarımında, biriktirme yöntemlerinde, düşük dirençli kontak oluşumunda gelişmeler yaşanmıştır. CdTe'ün kimyasal olarak oldukça kararlı olması nedeniyle verim arttırmak için birçok farklı elementle ve bileşikle reaksiyonları denenmiş ve başarılı olunmuştur.

CdTe güneş gözesi uygulamaları için aşağıda belirtilen faktörlerden dolayı oldukça uygundur [62]:

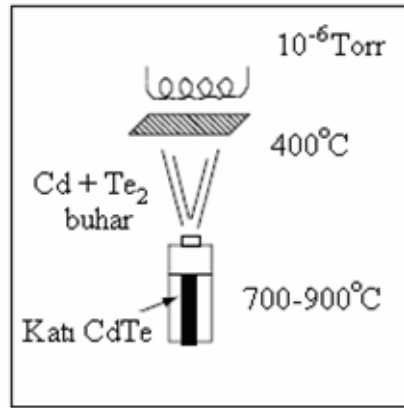
- CdTe'nin yasak bant aralığı 1.45 eV olduğundan güneş spektrumuyla örtüşür.
- Doğrudan bant aralığına sahip olmasından dolayı yüksek ışık soğurumu gerçekleşir.
- CdTe'nin CdS ile güçlü p-n eklem oluşturma eğilimi göze üretiminde büyük kolaylık sağlar.
- Birçok farklı, düşük maliyetli ve kolay CdTe biriktirme yöntemleri vardır.

4.2.1. CdTe ince film üretim teknikleri

Elektronik olarak CdTe katkılanıp n ve p-türü yarıiletken hale getirilebilir. II^B-VI^A bileşiği olan CdTe, doğrudan ve güneş spektrumu ile eşleşen bant aralığı ile fotovoltaik enerji dönüşümü için ideal bir yarıiletkendir. CdTe göze üretiminde birçok yöntem vardır. Bunların içinden halen ticari olarak üretimi devam eden

yöntemlerden birkaçına değinilecektir. CdTe göze üretimini üç ana başlık altında toplamak mümkündür: (1) Cd ve Te₂ buharının bir yüzey üzerine yoğunlaşması/reaksiyonu (Fiziksel Buhar Depolama Yöntemi: PVD, Buhar nakil birikimi: VTD, Kapalı alan sublimleşme: CSS ve kopartma birikimi), (2) Cd ve Te iyonlarının yüzey üzerine galvanik etkisi (elektro birikim), (3) öncü gazların yüzey üzerine reaksiyonu (Metal organik kimyasal buhar depolama: MOCVD, perde baskılama ve sprej birikimi).

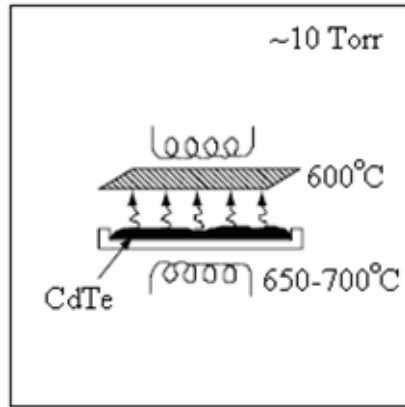
Fiziksel Buhar Depolama Yöntemi (Physical Vapor Deposition, PVD): CdTe buhar biriktirme yönteminin temeli, Cd ve Te₂ buharlarının ve CdTe katısının arasındaki dengedir, $Cd + 1/2Te_2 \longleftrightarrow CdTe$. CdTe, elementsel kaynakların eş buharlaşması ile üretilbileceği gibi aynı zamanda katı CdTe kaynağın doğrudan süblimleşmesi ile yada taşıyıcı gazlar kullanarak buhar nakli ile de üretilir.



Şekil 4.7. Fiziksel buhar depolama yöntemi.

Buharlaşma işleminde açık potalar kullanılır. Alttaşa gelen buharın birikim hızı ve düzenliliği kaynağın sıcaklığı, kaynağın alttaşa olan uzaklığı, pota geometrisi ve toplam basınç değerleri ile ayarlanır [63,64]. Potalar genellikle boron nitrit yada grafit malzemelerinden üretilir. Vakum ortamında, ~10⁻⁶ Torr, CdTe kaynaklı ve 0.5 cm çapında ağız olan pota kullanarak, 800 °C sıcaklığında, kaynak ile alttaş arası uzaklığı 20 cm olan buhar biriktirme sonucunda büyütme hızı ~1µm/dak'ya ulaşılır (Şekil 4.7.). Fiziksel buhar biriktirme yöntemi ile ilgili çalışmalar halen Stanford Üniversitesi [65], Delaware Üniversitesi [66], Japonya Canrom Merkezi araştırma laboratuvarınca [67] sürdürülmektedir.

Kapalı alan sublimleşme (Close-space sublimation, CSS): CdTe filmleri 400 °C sıcaklığının üstünde alttaş üzerine buharlaştırmak istendiğinde, büyütülen CdTe yüzeyinden Cd ve Te'nin yeniden buharlaşması birikimi engelleyen önemli bir etkidir. Bunu engellemenin yolu daha yüksek basınç değerlerinde, ~1 Torr, çalışmaktır. Ancak yüksek basınçta kaynaktan alttaşa olan kütle aktarımı zorlaştığından, alttaş ile kaynak birbirine oldukça yakın konuma getirilir. CdTe kaynağı alttaş ile eşit alana sahip bir tutucu ile sabitlenir. Kaynak tutucu ile alttaş kaplaması ısıyı yayan ve iyi ileten malzemelerdir. Kaynağın alttaştan ısıl olarak yalıtılması için ısıl olarak yalıtkan bir malzeme kullanılır. Böylece kaynak ile alttaş arasında biriktirme işlemi boyunca sıcaklık farkı oluşturulur (Şekil 4.8.).

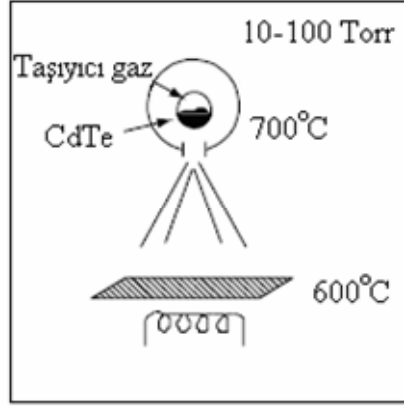


Şekil 4.8. Kapalı alan sublimleşme yöntemi.

CSS işlemi Kodak [68], USF [69,70], NREL [71], Matsushita [72] ve Antec [73,74] araştırma merkezleri tarafından geliştirilmekte ve ticari olarak Antec tarafından üretilmektedir.

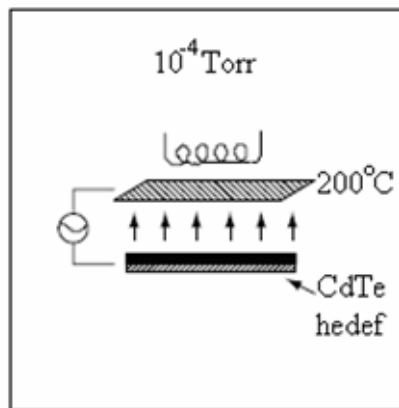
Buhar nakil birikimi (Vapor transport deposition, VTD): Bu yöntemle hareketli alttaş üzerine, yüksek sıcaklık ve basınçta yüksek birikim hızında CdTe depolanır. Cd ve Te ile doymuş buhar akışı, alttaş üzerine taşınım ile iletilir. Alttaş üzerinde Cd ve Te buharları aşırı doymuş haldeyken yoğunlaşıp reaksiyona girerek CdTe formunu oluşturur. CdTe kaynağı, içinde katı halde CdTe bulunan ısıtılmış bir odacıktan ve Cd, Te buharları ile karışarak ileten taşıyıcı bir gazdan oluşur. Odacıkta bulunan ince bir yarık aracılığıyla buhar yaklaşık 1 cm uzaklıktaki hareketli alttaş üzerine

iletilir (Şekil 4.9.). Kaynağın geometrik yapısı taşıyıcı gazdaki buharın düzenini etkiler. Hareketli alttaş üzerine oldukça yüksek birikim hızına erişilir. Halen Energy Conversion enstitüsü tarafından araştırılıp, First Solar firması tarafından geliştirilmektedir [75].



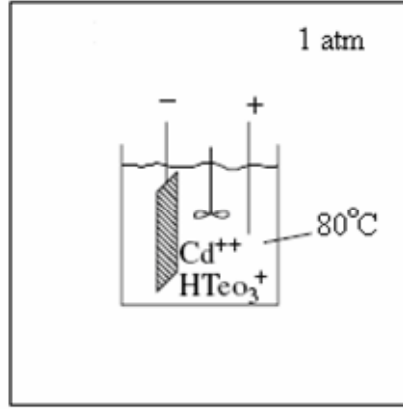
Şekil 4.9. Buhar nakil birikim yöntemi.

Sputter (kopartma) biriktirme: Radyo frekansında, bileşik (CdTe) hedeflerden (target), yüksek enerjili elektromanyetik dalgalar üreten magnetron kullanarak CdTe filmler biriktirilir. CdTe hedef zamanla aşınarak, Cd ve Te kütle transferi sağlanır ve alttaş üzerine yayılarak yoğunlaşırlar (Şekil 4.10.). Genellikle 300 °C'den az, alttaş sıcaklığında ve yaklaşık 10 mTorr basınçta biriktirme işlemi gerçekleşir ve film tabakası 2 µm kalınlığındadır. Toledo Üniversitesi [76] ile NREL [77] araştırma merkezi bu yöntemi halen araştırmaktadır.



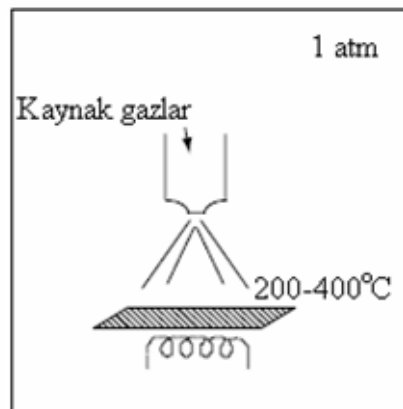
Şekil 4.10. Sputter biriktirme yöntemi.

Elektro-biriktirme: Bu yöntem, HTeO_2^+ ve Cd^{2+} iyonlarının bulunduğu asidik bir çözeltiden bazı tepkimeleri sonucunda Cd ve Te maddelerinin elde edilmesi temeline dayanır (Şekil 4.11.).



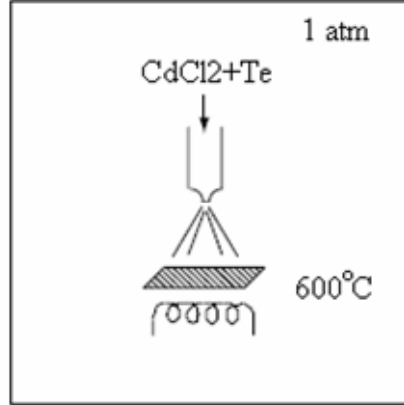
Şekil 4.11. Elektro-biriktirme yöntemi.

Metal organik kimyasal buhar depolama (MOCVD): Bu yöntemde ortamı vakumlamaya gerek duymadan, düşük sıcaklıkta CdTe filmler üretilir. Filmlerin üretiminde taşıyıcı gaz olan hidrojenin içine dimetilkadmiyum ile diizopropiltelluryum gazları eklenir. Alttaşlar grafit tutucular ile desteklenir ve farklı yöntemlerle ısıtılırlar. Isı enerjisi yardımıyla gazların parçalanması (piroliz), Cd ve Te maddelerin reaksiyonu sayesinde birikim gerçekleşir (Şekil 4.12.). Büyütme hızı tamamen alttaş sıcaklığına bağlıdır ve ortalama 200-400 °C sıcaklığında tutulmalıdır. MOCVD yöntemi SMU/USF [78] ve Georgia Enstitüsü [79] tarafından araştırılmaktadır.



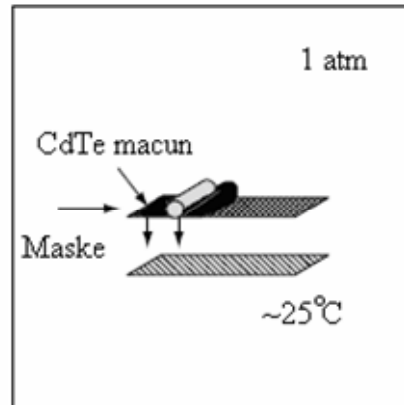
Şekil 4.12. MOCVD yöntemi.

Sprey biriktirme: Vakum ortamına ihtiyaç duyulmayan bu yöntemde filmler, içinde CdTe, CdCl₂ ve taşıyıcı propilen glikol olan çamursu karışımın alttaş üzerine püskürtülmesi ile oluşturulur (Şekil 4.13.). Püskürtme işlemi oda sıcaklığında yapılır daha sonra filmler 200 °C sıcaklığında fırınlanır. Verimi %14'den büyük gözeler üretilmiştir ve halen Golden Photon [80] tarafından araştırmalar devam etmektedir.



Şekil 4.13. Sprey biriktirme yöntemi.

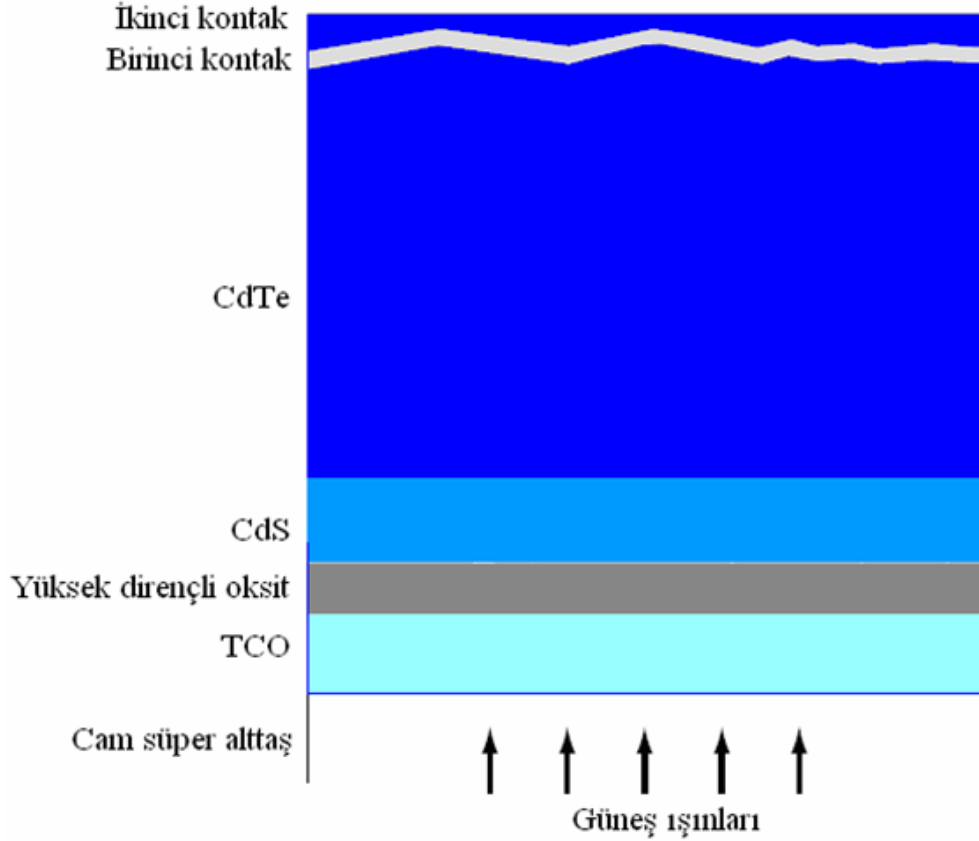
Screen printing (perde baskılama): CdTe film üretme teknikleri arasında en kolay olan yöntemdir. Cd, Te ve CdCl₂ ile hazırlanan macun, alttaşın üzerine maske üzerinden uygulanır (Şekil 4.14.). Kurutma işlemi ile kimyasallar ayrıştırılır ve yeniden kristalleşme işlemi için 700 °C'ye kadar fırınlanır. 1970 yılında öncü çalışmalarıyla bu yöntemi geliştiren Matsushita'dır [81].



Şekil 4.14. Perde baskılama ile biriktirme yöntemi.

4.2.2. CdTe ince film güneş göze üretimi

Tüm yüksek verimli CdTe güneş gözelerinin yapısı Şekil 4.15.'de gösterilmiştir. Gözenin yapısını cam alttaş tabaka, saydam iletken oksit tabaka (TCO), yüksek dirençli oksit tabaka, n-türü CdS pencere tabaka, p-türü CdTe soğurucu tabaka ve alt kontak tabaka oluşturur.



Şekil 4.15. Temel CdTe güneş göze yapısı şematik olarak gösterilmiştir

Pencere tabakası: CdTe gözenin alttaşını üretme işleminde ilk adım, camı SnO_2 , In_2O_3 gibi saydam iletken oksit (transparent conducting oxide, TCO) tabakayla kaplamaktır. Böylece üst kontak oluşturulurken ışığın optik iletimde engellenmemiş olur. Birçok CdTe göze yapısında n-türü yarıiletken olarak çok ince bir CdS tabaka kullanılır. Fotonların soğurucu CdTe tabakasına ulaşma olasılığını arttırmak için olabildiğince ince üretilmelidir. CdS ile TCO tabakaları arasında biriktirilen yüksek dirençli oksit tabakası göze akım yoğunluğunu arttırıcı bir etkindir.

Alttaş: Genel olarak alttaş malzemesi olarak saydam cam kullanılır. Maliyeti düşük olan soda-kireç camı ile pencere camı alttaş olarak uygundur. Yüzeyin pürüzsüzlüğü üretilecek olan ince film gözenin kalitesini arttırır. İşlem sıcaklığı 520 °C ile sınırlıdır. Eğer daha yüksek sıcaklıklarda film birikimi yapılacaksa alttaş olarak borosilikat cam kullanılır. Bu cam malzemesi, 600 °C sıcaklığın üstünde herhangi bir yumuşama oluşmadan işlenebilir.

CdTe soğurucu tabaka: CdTe film biriktirme yöntemleri bir önceki konuda anlatılmıştır. Fiziksel buhar biriktirme yönteminde olduğu gibi klorürsüz biriktirme işlemlerinin sonunda gözenin kristalografik şeklini [82], elektriksel ve optik özelliklerini (fotoakımın ve açık-devre gerilimin artışı) iyileştirmek için “CdCl₂ birikimi” gerçekleştirilir. Bu işlemi gerçekleştirmek için birçok farklı yöntem vardır. Bunlardan bazıları CdTe tabakasını CdCl₂ içeren bir çözeltiye bırakıp kurutma işlemi [83], CdCl₂ buharında biriktirme işlemi [84] ve Cl₂ gazına maruz bırakma işlemidir [85].

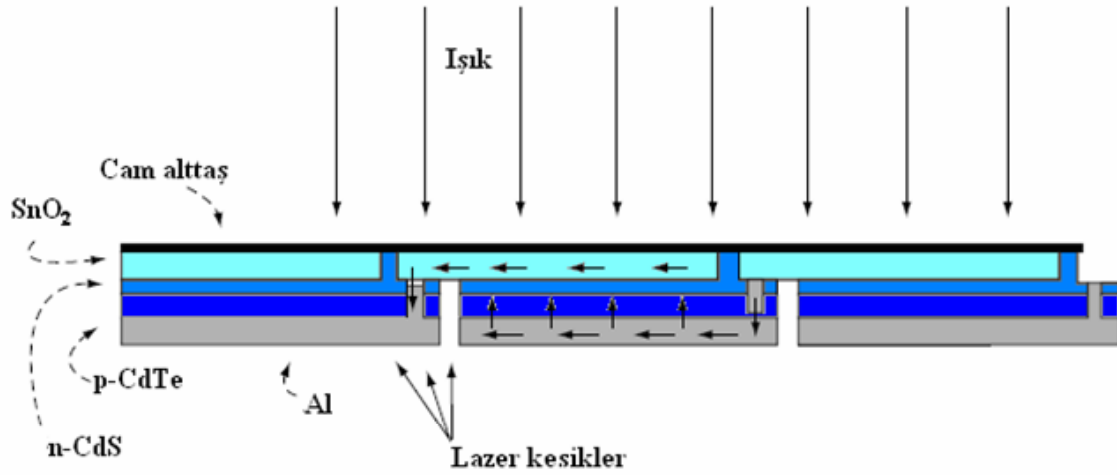
Alt kontak: Şekil 4.15.'de gösterildiği üzere gözenin alt kontağı ilk olarak CdTe tabakasından ikinci katman olarak da akım taşıyan iletken oluşur. Alt kontak oluştururken yüzey kimyasal aşındırma ile Te ile zenginleştirilir ve bakır malzeme ile kaplanır.

4.2.2.1. CdTe modül üretimi

CdTe modülü, mekanik destek sağlayan cam alttaş üzerine elektriksel olarak içten bağlanmış CdTe gözelerin birleştirilmesiyle oluşturulur. Modülün elektriksel çıkış gücü herbir gözenin çıkış gücüne, içsel bağlantı şemasına ve kayıplara bağlı olarak değişiklik gösterir. Komşu gözelerin bağlantıları ya harici kontaklarla yapılır yada biriktirme işlemi sırasında gözeler birbirlerine tek parça halinde (monolitik) entegre edilir. Maliyeti düşürmek için tek parça üretim tercih edilen bir yöntemdir. Üretimin farklı aşamalarında biriktirilen katmanların lazer ile kesimi ile içsel bağlantılar yapılır. Şekil 4.16.'da gösterildiği gibi ilk lazer kesimi TCO tabakasını yalıtım için, ikinci kesim CdS ve CdTe'den geçerek TCO tabakasından alt

kontağa elektriksel bir yol açmak için ve üçüncü kesimde gözeler arası alt kontaktarı yalıtılmak için yapılır.

Gözelerin içsel bağlantıları yapıldıktan sonra modülü dış etkenlerden korumak için ek bir yüzey ile kaplanır. Cam yüzeyin olduğu bölüme ikinci bir cam yüzey lamine edilir. Daha önce a-Si bölümünde anlatıldığı üzere EVA (etil-vinil-asetat) malzemesi kullanılır.



Şekil 4.16. Üç lazer kesimi uygulanmış ve elektriksel bağlantıları yapılmış CdTe modül

Günümüzde üretilen CdTe PV modülleri yaklaşık 1 m² alana ve %10 verime sahiptir. CdTe modül üreticileri arasında Matsushita Battery Company, First Solar, BP Solar ve Antec Solar firmaları yer alır. Çizelge 4.2.'de bu firmaların üretimleri hakkında bilgi verilmiştir.

Çizelge 4.2. CdTe modül üretici firmaların üretim bilgileri

Üretici	Ülke	Üretim yöntemi	Modül gücü (W)	Modül verimi (%)	Alan (m ²)	Referans
Antec	Almanya	CSS	47	7.0	0.66	[86]
BP Solar	USA	ED	92	11.0	0.84	[87]
First Solar	USA	VTD	67	10.1	0.66	[88]
Matsushita	Japonya	Screen	59	11.0	0.54	[89]

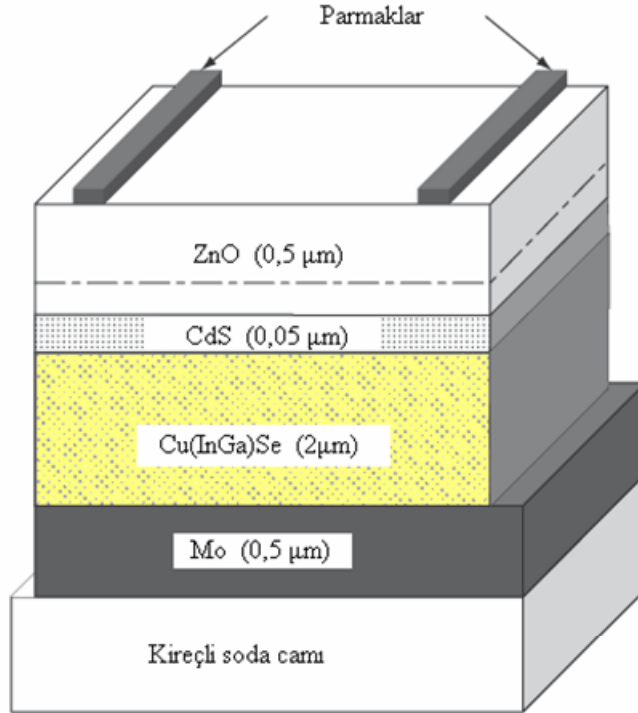
4.3. Cu(InGa)Se₂ (CIGS) İnce Film Güneş Gözeleri

Maliyet bakımından ileriki yıllarda en çok gelişme kaydetmesi beklenen bir güneş göze teknolojisidir. Düşük maliyetli ince film üretimi, büyük alana yarıiletken malzeme birikimi ve tek parça modül üretimi gibi avantajları vardır. Bunlardan daha önemlisi hem göze üretiminde hemde modül üretiminde yüksek verimlere ulaşılmasıdır. NREL Araştırma laboratuvarı [90] tarafından açıklanan en yüksek verim değeri 0.5 cm² toplam alanda %18.8 olarak açıklanmıştır. Bunun dışında Cu(InGa)Se₂ güneş gözeleri dış alan uygulamalarında uzun zamanlı kararlılık göstermiştir [91]. Büyük alanlı uygulamaların dışında aynı zamanda oldukça hafif ve esnek alttaş malzemelerin üzerine kaplanarak uzay çalışmalarında da kullanılmaktadır.

Cu(InGa)Se₂ gözelerin sentezi ve karakterizasyonu her ne kadar 1953 yılında Hahn tarafından resmen bildirilsede [92] gözeler ile ilgili çalışmalar 1970'li yıllarda Bell Laboratuvarlarında gerçekleşmiştir. Bell laboratuvarında çalışan bilim adamları bu malzemelerle birçok kristal büyüterek malzemelerin yapısal, elektronik ve optik özelliklerini karakterize etmişlerdir [93,94]. Yapılan ilk Cu(InGa)Se₂ güneş gözesi n-türü CdS'yi p-türü tek kristal CuInSe₂ üzerine buharlaştırarak yapılmıştır [95]. Ancak kaliteli tek kristal büyütmenin zorluğundan dolayı çalışmalar ince film üzerine yoğunlaşmıştır. İlk ince film CuInSe₂/CdS göze Kazmerski tarafından üretilmiştir [96]. Ancak çalışmalara olan ilgi Boeing tarafından üretilen yüksek verimli (%9.4) gözeler ile artmıştır [97]. CuInSe₂'nin soğurucu tabaka yasak bant aralığı, İndiyumun Galyumla kısmen yer değiştirmesi ile 1.02 eV'den 1.1-1.2 eV'ye çıkması sonucu verimde gözlenen artış [98] önemli gelişmeler arasındadır.

CuInSe₂ uygun elektronik ve optik özelliklerinden dolayı (doğrudan bant yapılı ve yüksek soğurma katsayılı olması) güneş göze uygulamaları için idealdir. CuInSe₂ tabanlı güneş gözeleri dünyada en az 10 grup tarafından üretilmektedir. Üreticiler birçok farklı teknik uygulasa da tüm gözelerin temel yapısı aynıdır. Alttaş üzerine büyütülen Cu(InGa)Se₂/CdS eklemi ve Mo alt kontak yapılarından oluşur (Şekil 4.17.). Birçok üretici firma Cu(InGa)Se₂ tabanlı modüllerin ticari gelişimi ile yakından ilgilenmektedir. Bunların arasından Shell Solar Industries (SSI), Würth

Solar, Energy Photovoltaics, International Solar Electric Technology, Global Solar Energy, Showa Shell ve Matsushita firmaları üretim teknolojileri açısından öncü olanlardır.



Şekil 4.17. Tipik bir Cu(InGa)Se₂ güneş gözesinin şematik kesit görünümü

4.3.1. Cu(InGa)Se₂ ince film üretim teknikleri

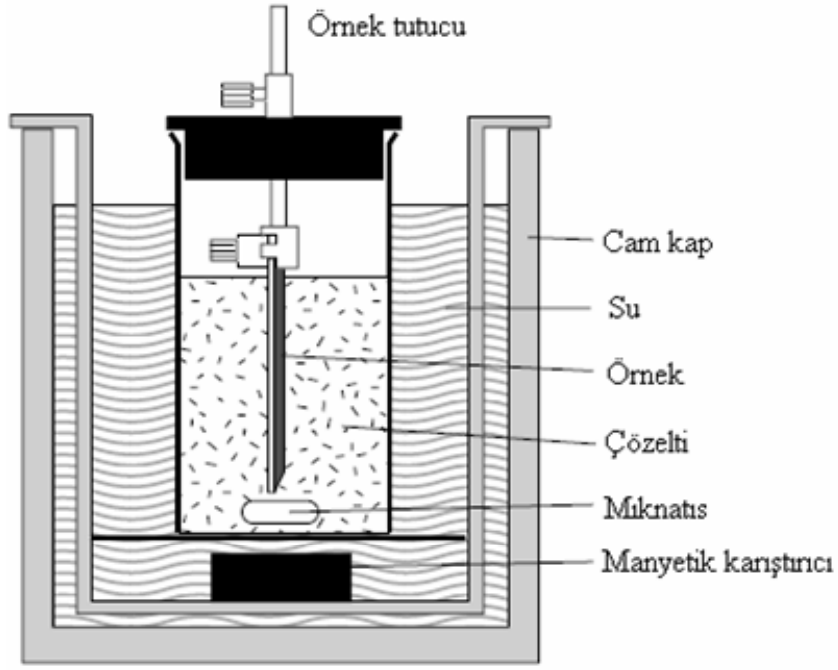
Cu(InGa)Se₂ ince film üretiminde birçok farklı yöntem vardır. Ticari olarak en verimli üretimi elde etmek için düşük maliyette yüksek biriktirme hızı elde edilmelidir. Ticari amaçlı göze ve modül üretiminde ümit vaat eden iki genel yaklaşım vardır. Bunlardan ilki vakum ortamında tüm bileşenlerin (Cu, In, Ga, Se) eşzamanlı olarak buharlaşarak, 400-600 °C sıcaklığına kadar ısıtılmış alttaşın üzerine yollanmasıyla oluşturulan yöntemdir. Bu yöntem tek aşamalı bir işlemdir. İkinci yaklaşım ise iki aşamalı bir yöntemdir. Bileşenler, film oluşumu için alttaş üzerine yollanmadan önce tavlama işlemine maruz bırakılır.

Alttaş: Cu(InGa)Se₂ güneş göze üretiminde alttaş malzemesinde en yaygın olarak pencere camı olarak bildiğimiz kireçli soda camı kullanılır. Maliyetinin düşük olması ve yaygın olarak kolay bulunabilmesi malzemeye olan talebi arttırır. Cu(InGa)Se₂ göze birikiminde alttaş sıcaklığı en az 350 °C, en fazla 550 °C aralığındadır. Bu değerler arasında alttaş formunu korumalı ve yumuşama gözlenmemelidir. Cam ayrıca elektriksel olarak yalıtkan olmalı yüzeyide pürüzsüz olmalıdır. Kireçli soda camlarında belli oranlarda gözlenen safsızlıkların modül üretimine zarar verici etkileri olduğundan bazı üreticiler Borosilikat camı tercih ederler [99]. Borosilikat camda alkali safsızlıklar gözlenmez ve yapısal kusurlar çok daha az gözlenir. Bu özelliklerinden dolayı maliyeti çok daha fazladır. Cam dışında bazı üreticilerin kullandığı metal yada plastik alttaşlar hafif ve esnek olmalarından dolayı tercih edilirler.

Alt kontak: Molibden kontak yapımı tüm yüksek verimli gözelerde kullanılır. Genellikle doğru akım (DC) sputtering yöntemi ile biriktirilir. Mo tabakasının kalınlığını istenilen direnç değeri belirler.

CdS tabakası: Yapılan ilk deneysel yüksek verimli CuInSe₂ gözeler, p-türü tek kristal CuInSe₂ ile n-türü CdS eklemleri ile oluşturulmuştur [100,101]. Bu nedenle ilk ince film çalışmalarında eklem oluşumu için CuInSe₂ film üzerine CdS biriktirilmiştir [102]. CdS tabakasını oluşturmak için kimyasal banyo birikimi (chemical bath deposition, CBD) uygulanır. Bu yöntem daha önce anlatılan kimyasal buhar birikimi yönteminin sıvı haldeki uygulamasıdır. Cu(InGa)Se₂ üzerine CdS tampon katmanı birikimi genellikle alkali sıvı çözeltilerde yapılır. Çözeltinin bileşenleri her üretici firma tarafından gizlilikle saklanmaktadır. Biriktirme işlemi için kullanılan sistem manyetik karıştırıcıdan, çözeltinin içinde bulunduğu cam bir kaptan ve sıcaklık kontrolü için termal çiftten oluşmaktadır (Şekil 4.18.).

Saydam kontaklar: Üretilecek olan gözenin elektriksel kontakları hem ışığı geçirmeli hemde yüksek iletkenliğe sahip olmalıdır. Bu yüzden firmalar saydam iletken oksit tabakalar üretmektedirler (transparent conducting oxide, TCO). Üç ana malzeme kullanılır: SnO₂, In₂O₃:Sn (ITO) ve ZnO. İçlerinden maliyeti en düşük



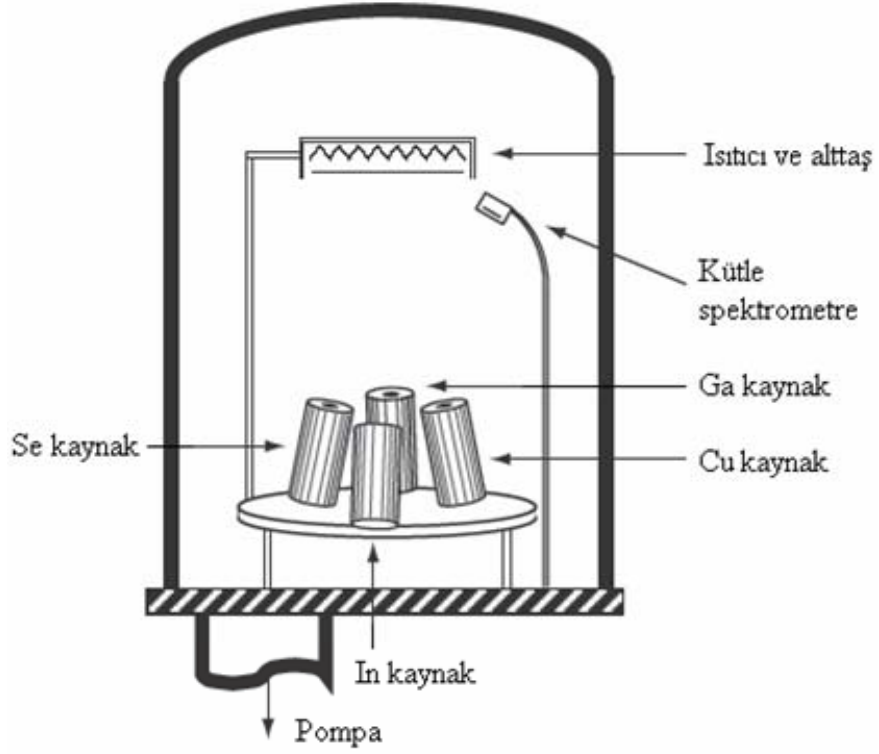
Şekil 4.18. CdS tabaka üretimi için CBD yöntemi

olan ZnO malzemesi yaygın olarak kullanılır. TCO katmanının üzerine metal kontaklar biriktirilir. Üzerine düşen ışığı olabildiğince alt tabakalara geçirmesi ve gölgelenme yapmaması için parmaklı yapıdadırlar.

4.3.1.1. Cu(InGa)Se₂ ortak buharlaşma

En yüksek verimli gözeler bileşenlerin elementsel kaynaklardan ortak buharlaşması ile elde edilmiştir [103]. Laboratuvar çalışmalarında kullanılan sistem Şekil 4.19.'da gösterilmiştir.

İşlemede farklı metalleri buharlaştırmak için püskürtme hücreleri bulunur. Metallerin farklı buharlaşma sıcaklıkları olduğundan her kaynak için bir hücre kullanılır. Bakır kaynak için hücre sıcaklığı 1300-1400 °C, İndiyum kaynak için 1000-1100 °C, Galyum kaynak için 1150-1250 °C ve Selenyum kaynak için 300-350 °C aralığında olmalıdır. Üretilecek olan filmin kompozisyonunu, akı dağılımı ve püskürtme hızı belirler. Kütle spektrometresi kullanarak her kaynağın püskürtme oranı kontrol edilir. Farklı biriktirme varyasyonları üreticiler tarafından denenmekte ve uygulanmaktadır. Üreticiler, akı dağılımını ve püskürtme hızını zamanla değiştirerek göze verimini arttırmaya çalışmaktadırlar.



Şekil 4.19. Çok kaynaklı ortak buharlaştırma yöntemi

Yöntemin en büyük avantajı, Cu(InGa)Se_2 film içeriğinin ve bant aralığının üretim esnasında kontrol edilebilmesidir. Sistemin dezavantajı büyük ölçekli üretimler için uygun olmayışıdır.

4.3.1.2. Selenizasyon

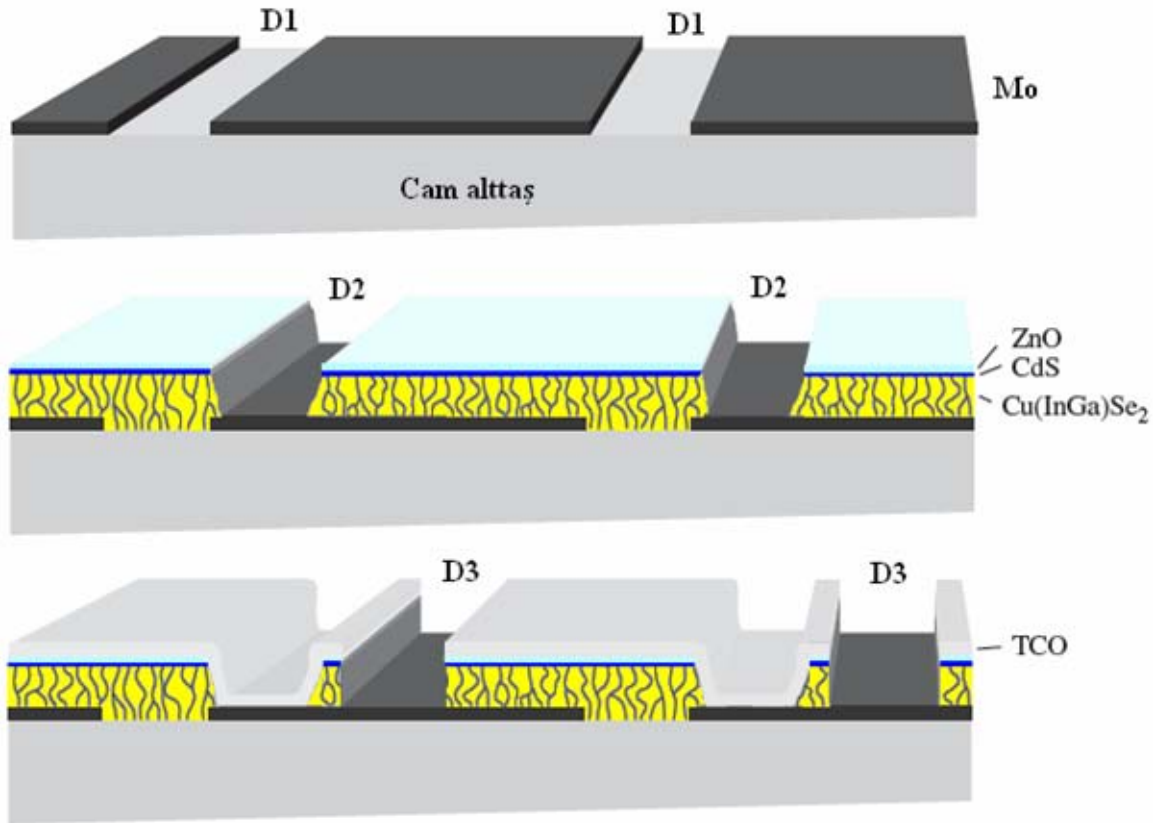
Cu(InGa)Se_2 film büyütme işleminde bir diğer yöntem iki aşamalı işlem yada selenizasyon olarak adlandırılır. İlk olarak Grindle tarafından uygulanmıştır [104]. Showa Shell ve Shell Solar firmaları tarafından ticari amaçlı pilot üretimi gerçekleştirilmiş ve geniş alana sahip modüllerde %13.4 verime ulaşılmıştır [105].

Bu yöntemde soğurucu katman oluşumu için biriktirme işlemi ile bileşik oluşturma işlemi birbirinden ayrılır. Tabakaların H_2Se içinde selenizasyonu ve daha sonra Se ortamında uygulanan ani ısıl işlemi sonucunda yüksek verimli soğurucu katmanlar elde edilir [106]. Bu ardışık işlemler büyük alan gereksinimli göze uygulamaları için oldukça uygundur. İlk olarak Cu, In, Ga katmanları kopartma (sputter) biriktirme ile Mo kaplamalı cam alttaş üzerine biriktirilir. Daha sonra filmler 400-500 °C

sıcaklığında H_2Se yada Se buharı ile tepkimeye sokulur. Bir üçüncü işlem olarak film kalitesini arttırmak için ani ısıtma işlemi (rapid thermal process, RTP) her bir katmana ayrıca uygulanır.

4.3.2. $Cu(InGa)Se_2$ modül üretimi

Kireçli soda camı alttaşı malzeme olarak en yaygın kullanılan malzemedir. Düşük maliyeti, pürüzsüz yüzeyi ve kararlı yapısı sayesinde ticari üretim için vazgeçilmezdir. Bunun dışında bazı üreticilerin kullandığı esnek alttaşı malzemelerde bulunur. Bu sayede farklı uygulamalar için esnek ve hafif güneş gözeleri üretilir.



Şekil 4.20. Tek parça içsel bağlantılı ince film $Cu(InGa)Se_2$ modül üretim aşamaları

İnce film teknolojisinin Si kökenli güneş gözelerine kıyasla en büyük avantajlarından biri gözelerin tek parça halinde içsel seri bağlantıları yapılarak modül hale getirilmesidir. Bu sayede modül doğrudan üretim bandından geçerek üretilir. Si gözelerde ise modül üretimi birbirini izleyen uzun işlemlerden sonra

gerçekleşir. Tipik tek parça içsel bağlantılı modül şeması Şekil 4.20.'de gösterilmiştir. Baskı işleminde en yaygın olarak Mo deseni için lazer aşındırma (D1) ve sonraki yüzeyler için mekanik aşındırma kullanılır (D2 ve D3). Üretilen modüllerin dokulandırılmış cam plaka yüzeyi etil vinil asetat (EVA) ile lamine edilir. Ürün hale gelen modülün kablo bağlantıları yapılır, çerçeveselenir ve paketlenir.

5. ORGANİK GÜNEŞ GÖZELERİ

1950'li yıllarda silikon güneş gözelerinin icat edilmesinden sonra güneş enerjisinden elektrik enerjisi üretim sistemleri yaygınlaşmış ve çeşitlilik kazanmıştır. Ancak üretim maliyetlerinin çok olması ve üretim sürecinin zorluğu bilim adamlarını farklı malzeme arayışlarına itmiştir. Organik güneş gözeleri halen kullanılan inorganik gözelere ciddi bir alternatif olma yolundadır. Fotovoltaik pazarının genişlemesi, yeni teknolojilerin gelişmesine olanak sağlamıştır. Organik gözeleri bu kadar çekici kılan özellikleri arasında kullanılan malzemelerin düşük bütçeli olması, birçok farklı, kolay ve ucuz yöntemle hazırlanabilmesi, kullanılan organik malzemelerin görel olarak küçük boyutta olması ve büyük ölçekli uygulamalarda üretim kolaylığının olması, yapısal özelliklerinin, yük taşınımının, iletim ve değerlilik enerjilerinin ve bant aralıklarının kimyasal olarak ayarlanabilmesi yer almaktadır. Bu avantajları sayesinde son yıllarda organik güneş gözelerine olan ilgi eşi görülmemiş bir şekilde artmıştır.

Pochettino [107], 1906 yılında Anthracene adlı organik bileşikte fotoiletkenliği ilk kez gözlemlemiştir. 1950'lerin sonunda ve 1960'lı yıllarda organik malzemeler fotoalgıç amaçlı görüntüleme sistemlerinde kullanılmaya başlanmıştır [108]. 1960'ların başında birçok boyanın, örneğin methylene mavisi, yarıiletken malzeme özelliği olduğu keşfedilmiştir [109].

Genelde tüm organik gözeler düzlemsel katmanlı yapıdadır. Organik ışık soğurucu tabaka iki farklı elektrot arasına yerleştirilir. Elektrotlardan biri saydam yada yarısaydam, genellikle indiyum-kalay-oksit (ITO), olmak zorundadır. Diğer elektrot genellikle alüminyum olarak seçilir, ancak kalsiyum, magnezyum yada altın da kullanılmaktadır. Organik gözelerin çalışma prensibi, temel olarak ışık yayan diyodların (LED) tam tersidir. LED'lerde düşük iş fonksiyonlu elektrota (katot) gelen elektronların, yüksek iş fonksiyonlu elektrotlardaki (anot) deşiklerle yeniden birleşmesi (rekombinasyon) sonucu ışık yayınlanmaktadır. Bu olayın tam tersi fotovoltaik cihazlarda gözlenmektedir. Işık soğurulduğunda bir elektron en yüksek yerleşmiş moleküler yörüngeden (highest occupied molecular orbital, HOMO) en düşük yerleşilmemiş moleküler yörüngeye (lowest unoccupied molecular orbital,

LUMO) doğru iletir. Enerjisini bırakan foton HOMO'dan LUMO'ya bir elektronu uyarır, ancak bu süreç sonunda serbest bir elektron-deşik çifti yerine, eksiton adı verilen ve birbirine sıkıca bağlı elektron-deşik çifti yaratır. Organik güneş gözelerinin geleneksel gözelerden en büyük farkı optik uyarımlar sonucu oluşan elektron-deşik çiftinin bağlı yapıda olmasıdır. Elektron-deşik çiftini ayırmak için bağlanma enerjisini yenebilecek bir elektrik alanı ihtiyacı vardır. Bu alan asimetrik ışık fonksiyonlarına sahip elektrotlarla sağlanmaktadır. Işık fonksiyonu malzemedeki bir elektronu koparmak için gerekli enerji miktarı olarak tanımlanmaktadır. Elektron-deşik çiftinin ayrılmasından sonra elektron bir elektrotta giderken deşik diğer elektrotta giderek dış devreden akım geçmeye başlar ve böylece ışık soğurumu sonucu fotoakım elde edilmiş olur.

Günümüzde halen araştırma-geliştirme çalışmaları devam etmekte olan organik gözeleri, boyaya duyarlı güneş gözeleri (Dye-sensitised solar cell, DSSC), moleküler organik güneş gözeleri (Molecular organic solar cell, MOSC), polimer organik güneş gözeleri olmak üzere üç grupta toplanmaktadır. Bu üç tip organik gözeden ticari üretime geçmesi en olası olan boyaya duyarlı güneş gözeleridir. Boyaya duyarlı gözelerin birkaç yıla kadar düşük güçte kapalı alan uygulamalarında (hesap makinaları, saatler, elektronik etiketler gibi) ticari üretiminin başlaması beklendiğinden, izleyen kesimde bu gözeler ayrıntılı olarak ele alınmıştır.

Boyaya duyarlı güneş gözelerine olan ilgi O'Regan ve Grätzel'in yaptığı çalışmalar sonucu oldukça artmıştır [110]. Bu fotoelektrokimyasal gözeler temel olarak ışık uyarımı sonucu boya moleküllerinden geniş bant aralıklı inorganik yarıiletken malzemeye yük taşınımı esasına dayanmaktadır. Nano boyutta olan gözenekli TiO_2 kullanarak yeterli miktarda ışık soğurulur ve yüksek verimlere ulaşılır. Birçok akademik araştırma grupları organik gözeler hakkında bilinmeyenleri araştırırken firmalar ve enstitüler geniş alanlı ve yüksek verimli modül üretim teknolojileri üzerine çalışmalar yapmaktadır.

Phthalocyanines ve perylenediimides gibi düz aromatik moleküllerden üretilen moleküler organik gözeler 1970'lerin başından beri araştırılmaktadır. 1979 yılında Kodak firmasının patentini aldığı organik gözelerin verimi %0.95 olarak kayıtlara

geçmiştir. Bu değer yaklaşık 20 sene boyunca sabit kalmıştır. Son zamanlarda yapılan çalışmalar sonucunda brom katkılı tek kristal pentacene moleküler organik güneş gözelerinin verimi %4.5 değerine ulaşmıştır [111].

Organik göze araştırmalarında en yeni olan ve en hızlı gelişen alan, elektriksel olarak iletken polimerlerin fotovoltaik malzemelerde kullanılmasıdır. Bu teknolojinin en büyük avantajı, üretim işleminde kimyasal olarak istenilen özelliklerin kolayca kazandırılmasıdır. Phenylene-vinylene ve fullerene (C₆₀) gibi ışık soğurucu polimerler kullanarak %3 verime ulaşılmıştır [112]. Daha birçok araştırılması gereken konu olsa da ulaşılan bu verim değeri gelecekte ucuz ve verimli plastik polimer göze üretimi için ümit vaat etmektedir.

5.1. Boyaya Duyarlı Güneş Gözeleri (DSSC)

Fotoelektrokimyasal güneş gözeleri fotoelektrot, redoks elektrolizi ve karşı elektrottan oluşur. Birçok yarıiletken malzeme, n- ve p- Si, n- ve p-GaAs, n- ve p-InP, ve n-CdS, fotoelektrot olarak kullanılmaktadır. Bu malzemeler uygun redoks elektroliz sıvısında kullanıldığında güneş enerjisini elektrik enerjisine yaklaşık %10 verimle çevirirler. Ancak güneş ışınları elektrot malzemesinin zamanla aşınmasına neden olur. Bilim adamları bu sorunu çözmek ve daha kararlı gözeler üretmek için çalışmaktadırlar. Oksitlenmiş yarıiletken malzemelerin çözelti içinde ışınlandığında çok daha kararlı olduğu gözlenmiştir ancak kararlı oksit yarıiletkenlerin geniş yasak bant aralığı olduğundan görünür bölge ışınımını soğuramazlar. Bu tip yarıiletken malzemeler, TiO₂, ZnO, SnO₂ gibi, ışığa duyarlı organik boyalarla kaplanarak görünür bölge ışınımını soğurabilirler. Işığa duyarlı organik boyalar yarıiletken malzemenin yüzeyine tutunup ışığı soğururlar. Organik gözelerde gözlenen en büyük gelişme, nano-gözenekli TiO₂ ince film elektrotlarının kullanılmasıdır. Bu elektrotlar, yüzeyinde büyük miktarda ışığa duyarlı boya tutar ve geniş dalgaboyu aralığında ışığı soğurur. Grätzel ve arkadaşlarının yaptığı çalışmalar sonucu DSSC performansında belirgin artış gözlenmiş ve göze verimi %7-10'a kadar ulaşmıştır [113].

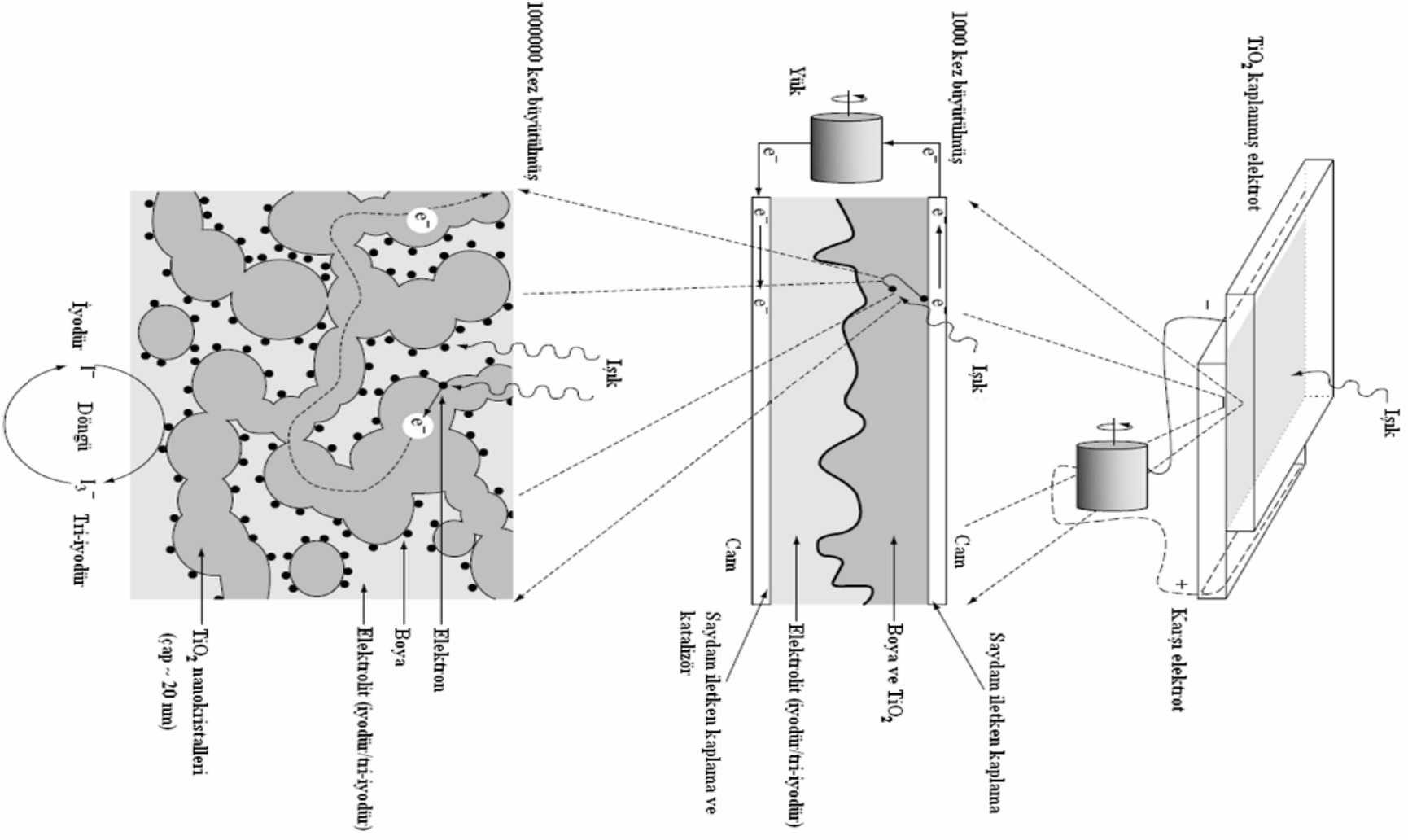
5.1.1. Malzeme yapısı

Grätzel grubu tarafından üretilmiş boyaya duyarlı güneş gözesi şeması Şekil 5.1.'de gösterilmiştir. TiO_2 ve AgBr gibi geniş bant aralıklı yarıiletkenler yüzey tutucu boya kaplamalar sayesinde ışığa duyarlı hale getirilir. Bu tip gözelerin fotoelektrokimyasal olarak elektron ve enerji transferi, doğada önceden bilinen fotosentez işlemiyle aynıdır. Organik boyanın, uyarılmış elektron üretimi için güneş ışınımını soğurucu görevi vardır. TiO_2 malzemesi elektron alıcıdır, iyot ise elektron verici olarak kimyasal tepkimeye girer. Güneş ışınımı ile uyarılmış boyadan bir elektron, yarıiletken TiO_2 yüzeyine elektron enjeksiyonu ile geçirilir. Elektron daha sonra gözenekli TiO_2 katmanına iletilir. Cam yüzeyin üzerinde bulunan iletken tabaka tarafında soğurur. Boyanın kaybettiği elektron redoks tepkimesi sonucunda geri kazandırılır.

Saydam iletken oksit kaplamalı cam alttaş (TCO): TiO_2 fotoelektrotunun alttaşı olarak kullanılır. Yüksek verimli göze üretimi için alttaşın yüksek saydamlıkta olması gereklidir. İndiyum-kalay oksit (indium-tin oxide, ITO) en yaygın kullanılan saydam iletken oksit tabakasıdır.

TiO_2 fotoelektrot: Çözelti içerisinde Si, GaAs, InP, CdS gibi malzemeler ışınım altında ayrışıp yapılarının bozulması nedeniyle, fotoelektrot malzemesi olarak çok daha kararlı yapıda olan TiO_2 oksit yarıiletkeni kullanılmaktadır. TiO_2 ince film fotoelektrotu hazırlanması oldukça kolay bir işlemdir. TiO_2 çözeltisi, TCO alttaşı üzerine kaplanır ve daha sonra 450'den 500 °C'ye sinterlenerek 10 µm kalınlığında TiO_2 film elde edilir. Üretilen film 10-30 nm çapındaki TiO_2 nanoparçacıklarından oluşmaktadır. TiO_2 film yüzeyinin çok pürüzlü olması, yüzeye tutunacak boya miktarının artmasına neden olur. Bu sayede ışığı yakalama veriminde belirgin artış gözlenir.

Işığa duyarlı Ru bileşik: Ru bileşiği TiO_2 yüzeyine tutunarak foton soğurma işlemi gerçekleştirir. $RuL_2(NCS)_2$ bileşiği yada diğer adıyla N3 boyası (kırmızı boya) 400-800 nm dalgaboyu aralığında ışığı soğurabilir. $RuL(NCS)_3$ bileşiği



Şekil 5.1. DSSC organik göze şeması

(siyah boya) elektromanyetik dalga spektrumunda yakın-kırmızı altı bölgeden 900 nm dalgaboyuna kadar ışığı soğurabilir.

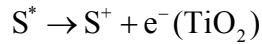
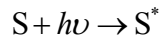
Redoks elektrolit: DSSC'de kullanılan elektrolit I^- / I_3^- redoks iyonlarından oluşup elektronlara, TiO_2 fotoelektrotu ile karşı elektrot arasında aracılık yapar. Tipik olarak düşük viskozitesi olan acetonitrile, propinitrile gibi nitrile kökenli çözücüler kullanılır.

Karşı elektrot: Platinyum kaplanmış TCO alttaş yada karbon kullanılır. Pt kaplandığı zaman yapmış olduğu ayna etkisi ile ışığı geri yansıtmasından dolayı fotoakımda belirgin bir artış gözlenir.

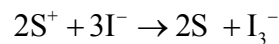
5.1.2. DSSC çalışma prensibi

Güneş enerjisi, organik güneş gözelerinde aşağıdaki belirtilen adımlardan sonra elektrik enerjisine çevirilir:

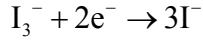
- TiO_2 yüzeyinde bulunan ışığa duyarlı Ru bileşik gelen fotonları soğurur.
- Işığa duyarlı boya malzemesi temel enerji seviyesinden (S) uyarılmış enerji seviyesine (S^*) uyarılır. Uyarılan elektronlar TiO_2 elektrotunun iletim bandına enjekte edilir.



- TiO_2 'nin iletim bandına enjekte edilen elektronlar, TiO_2 'nin nano parçacıklarının arasında alt kontağa doğru taşınırlar. Karşı elektrota dış devreden geçerek ulaşırlar.
- Yükseltgenen boya malzemesi (S^+), elektrolitten (I^-) elektron alarak temel enerji seviyesine geri döner (S). İyodür yükseltgenerek tri-iyodür olur.



- Yükseltgenen elektrolit (tri-iyodür), karşı elektroda yayılıp dış devreden elektron alarak eski haline döner.



Sonuç olarak herhangi bir kalıcı kimyasal dönüşüm olmadan elektrik üretilir.

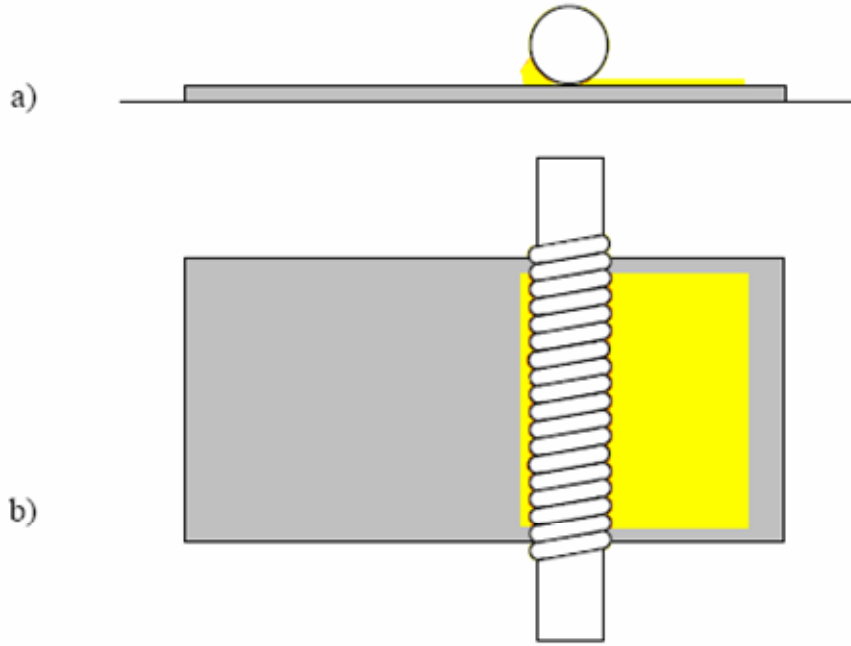
5.2. Boyaya Duyarlı Güneş Gözesi Üretimi (η =% 8)

TiO₂ elektrot üretimi: TiO₂ ince filmi üretiminde birkaç farklı yöntem vardır. Bunlardan ilki geniş alanlı ince film üretimi için kullanılan neşter (doctor blade) yöntemidir (Şekil 5.2.). Kullanılan alttaş malzemenin üzerine polimer solüsyonunu telle sarılmış çubuk yardımıyla ince bir şerit haline getirene kadar yayma işlemidir. Bu yöntem 1 µm kalınlığındaki filmler için oldukça uygundur ancak kalınlığı birkaç 100 nm olan filmlerde düzenli kalınlık elde etmek zordur. Çubuk üzerine sarılan tel, çubuğu desteklediği gibi aynı zamanda polimer film kalınlığını belirler.

Bir diğer yöntem ise perde baskı yöntemidir (screen printing). Hazırlanan TiO₂ macunu TCO alttaş üzerine perde baskı makinası kullanarak basılır ve 500 °C'de 1 saat boyunca sinterlenir. Perde baskılama işleminde filmin kalınlığı, macun bileşimi ve maske aralığı ayarları ile kolayca kontrol edilir.

Her iki yöntemde film kalınlıkları 5-15 µm aralığındadır. Filmlerin yüksek verimli olmalı için gözenekli yapıda olmalı gerekmektedir. Gözenekli yapıdaki filmlerde parçacık difüzyonu çok daha kolay gerçekleşir.

Bu yöntemlere ek olarak, polimer solüsyonunun alttaş üzerine istenilen desende püskürtülmesi (sprey) olarak tanımlanabilen, kartuşlu baskılama yöntemi de bazı firmalar tarafından geliştirilmektedir. Konarka Solar firması tarafından bu tip organik gözeler üretilmektedir [114].



Şekil 5.2. Neşter yöntemi ile ince film üretimi a) yanıl b) üstten görünüm

TiO₂ film üzerine boya kaplaması: TiO₂ filmlerin üretiminden sonra filmler ışığa duyarlı N3 boya çözeltisine batırılır ve daha sonra oda sıcaklığında 12-18 saat boyunca bekletilmektedir. Bu işlem sonunda filmde yoğun renklenme gözlenmektedir. Daha sonra yüzeye tutunamayan boyanın akıp gitmesi için filmler alkol ile yıkanmaktadır.

DSSC üretimi, diğer göze üretimlerine kıyasla oldukça kolay ve zahmetsizdir. Ayırıcı bir film tabakası, genellikle polyethylene, boya ile kaplanmış TiO₂ elektrotunun üzerine yerleştirilmektedir. Daha sonra elektrolit çözeltisi TiO₂ yüzeyine pipet yardımıyla bir yada iki damla damlatılmaktadır. Pt elektrot, TiO₂ elektrotu üzerine yerleştirilip, bu iki elektrot birbirlerine ataç yardımıyla tutturulmaktadır.

5.2.1. DSSC modül üretimi

1991 yılında Prof. M. Grätzel ve O'Regan'ın [110] boyaya duyarlı gözeler üzerine öncü çalışmalarından sonra organik gözeler çok kısa zamanda gelişme

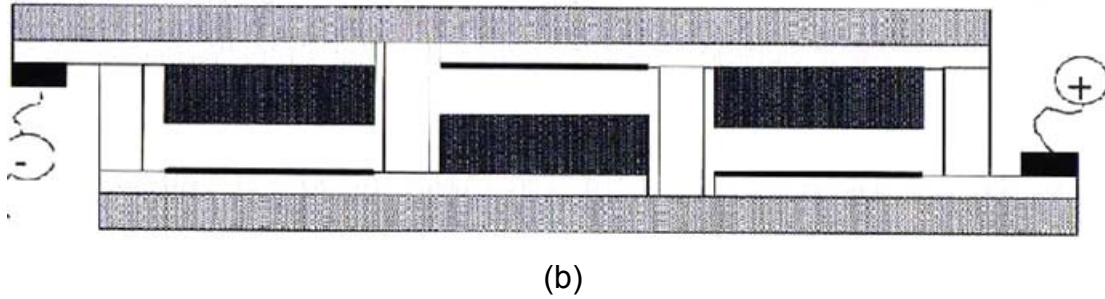
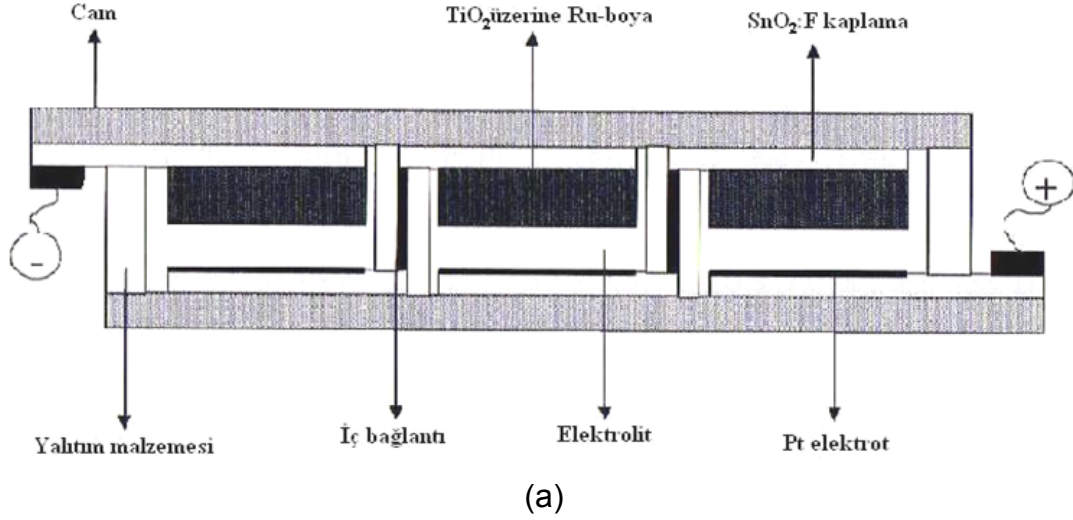
göstermiştir. İnorganik gözelerle göre çok daha az maliyetle üretilmesi sonucu ticari olarak üretime geçiş teknolojileri hızlı şekilde gelişmiştir. Verim değerlerinin %11.14'e (EPFL'de Prof. M. Grätzel'in önderliğindeki grup ile ulaşılmış [115]) ulaşması ile inorganik gözelerle yarışabilir hale gelmiştir. Büyük alanlı DSSC verimi ($>1 \text{ cm}^2$) %8.18 değerine ulaşınca dünya çapında birçok enstitü ve firma ticari üretime geçmeye başlamıştır. Avustralya'da STI, Amerika'da Konarka Company, Japonya'da Aisin firmaları endüstriyel üretime geçiş için büyük miktarlarda yatırım yapmaktadırlar. Laboratuvar çalışmalarından büyük ölçekli modül üretimine geçiş için gerekli teknolojik parametreler araştırılmaktadır. Güvenilir ve ucuz üretim teknolojisi için gerekli başlıklar aşağıda belirtilmiştir.

- TiO_2 katmanlarının büyük alanda düzenli birikimi,
- Boyama ve elektrolit doldurma yöntemlerinin geliştirilmesi,
- Herbir gözenin iç elektriksel bağlantılarının yapılması,
- Modüllerin sızdırmaz hale getirilmesi,
- Uzun zamanlı kararlı hale getirilmesi,
- Her aşamanın maliyetinin belirlenmesi.

Modül üretiminde iki farklı bağlantı tasarımı vardır. Bunlardan ilki seri (içsel bağlantılı ve tek parça üretim) diğeri paralel bağlantıdır [116]. Seri modüller, çubuk şeklindeki birim gözelerin tek parça halinde yada Z / W bağlantı tasarımı ile üretilmesi ile oluşur [117-119]. Paralel modüller ise, metal kontakları gömülmüş büyük TCO alttaş üzerine üretilir. Farklı uygulama amacına bağlı olarak değişik alttaşlar kullanılır. Konarka Co.'nun kullandığı esnek göze üretimi için iletken polimer alttaş yada binaya entegre panel üretimi için saydam iletken cam alttaş bunlara örnek olarak verilebilir.

Z-türü içsel bağlantılı modül Şekil 5.3.(a)'da gösterilmiştir. Tasarımdaki Z harfi, $\text{SnO}_2:\text{F}$ kaplama sayesinde akımın bir gözeden diğerine izlediği yoldan gelir (diğer bir adı STI tasarımıdır). Komşu gözeler iletken elemanlar sayesinde elektriksel olarak birbirlerine bağlanmaktadır. Yalıtım malzemesi, iç bağlantıyı koruduğu gibi elektrolitlerin diğer gözelerle karışmasını da engeller. Tasarımın en büyük avantajı, iç bağlantı direnci düşük olduğundan yüksek çıkış gerilimi elde

edilmesidir. W bağlantı tasarımı Şekil 5.3.(b)'de görüleceği üzere modülün her iki yüzeyinde ışığı soğurabileceği bir tasarımdır. Fotoelektrot ve karşı elektrot katmanları karşılıklı olarak her iki cam altına biriktirilir. Z bağlantı tasarımına kıyasla komşu gözeler arasında iletken elemana ihtiyaç duyulmamaktadır.



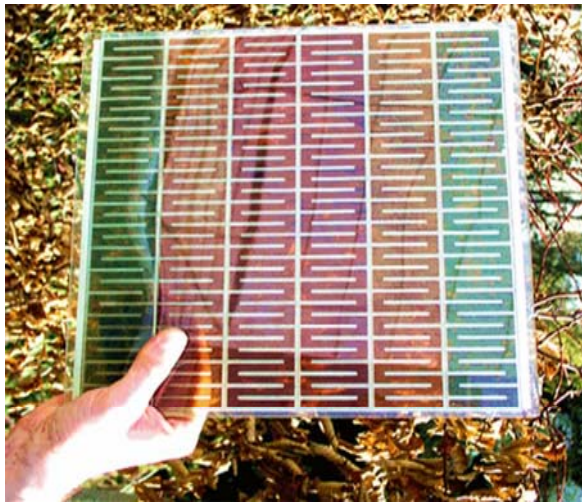
Şekil 5.3. İç bağlantıları yapılmış (a) Z türü (b) W türü modüllerin şematik gösterimi

DSSC üretiminde seri modül ve paralel modül üretim aşamaları Çizelge 5.1.'de belirtilmiştir. Silikon gözelerle kıyasla DSSC'nin sıvı eklemeli yapısı üretim tasarımlarını sınırlandırmaktadır. Büyük ölçekli üretimde bu iki tür tasarım gelecek vaat etmektedir. Her iki yöntemin avantajı olduğu gibi dezavantajı da vardır. Seri modüllerin üretimi kolaydır ve modüller binalara entegre edilebilir [120] ancak verimleri düşüktür. Paralel modüllerin endüstriyel üretimi biraz daha karmaşıktır ama daha yüksek verim değerlerine ulaşılır [121]. Şekil 5.4.'de seri ve paralel bağlı üretilmiş gözelerin son hali gösterilmiştir.

Çizelge 5.1. DSSC seri ve paralel modül üretimi

<i>Seri bağlı modül</i>	<i>Paralel bağlı modül</i>
1. Camın hazırlanması	Camın hazırlanması
2. Yalıtım	Gümüş parmakların basımı, fırınlama
3. TiO ₂ film basımı, kurutma ve fırınlama	TiO ₂ film basımı, kurutma ve fırınlama
4. Pt basımı, kurutma ve fırınlama	Pt basımı, kurutma ve fırınlama
5. Pt elektrota deliklerin açılması	Pt elektrota deliklerin açılması
6. Boya eklenmesi	Laminasyon
7. İç bağlantı yapımı	Boya eklenmesi
8. Elektrolit dolumu	Elektrolit dolumu
9. Deliklerin yalıtımı, kablolama ve çerçeveleme	Deliklerin yalıtımı, kablolama ve çerçeveleme

DSSC üretim teknolojisini geliştirmek için birçok farklı firma ve enstitü çalışmaktadır. Bunlardan Almanya'da INAP (Institut für Angewandte Photovoltaik GmbH) enstitüsü, Avustralya'da STI (Sustainable Technologies International), Hollanda'da ECN (Energy Research Centre), İsveç'de IVF, İsviçre'de Greatcell Solar SA ve EPFL, Solaronix SA önde gelen çalışma gruplarıdır.



(a)



(b)

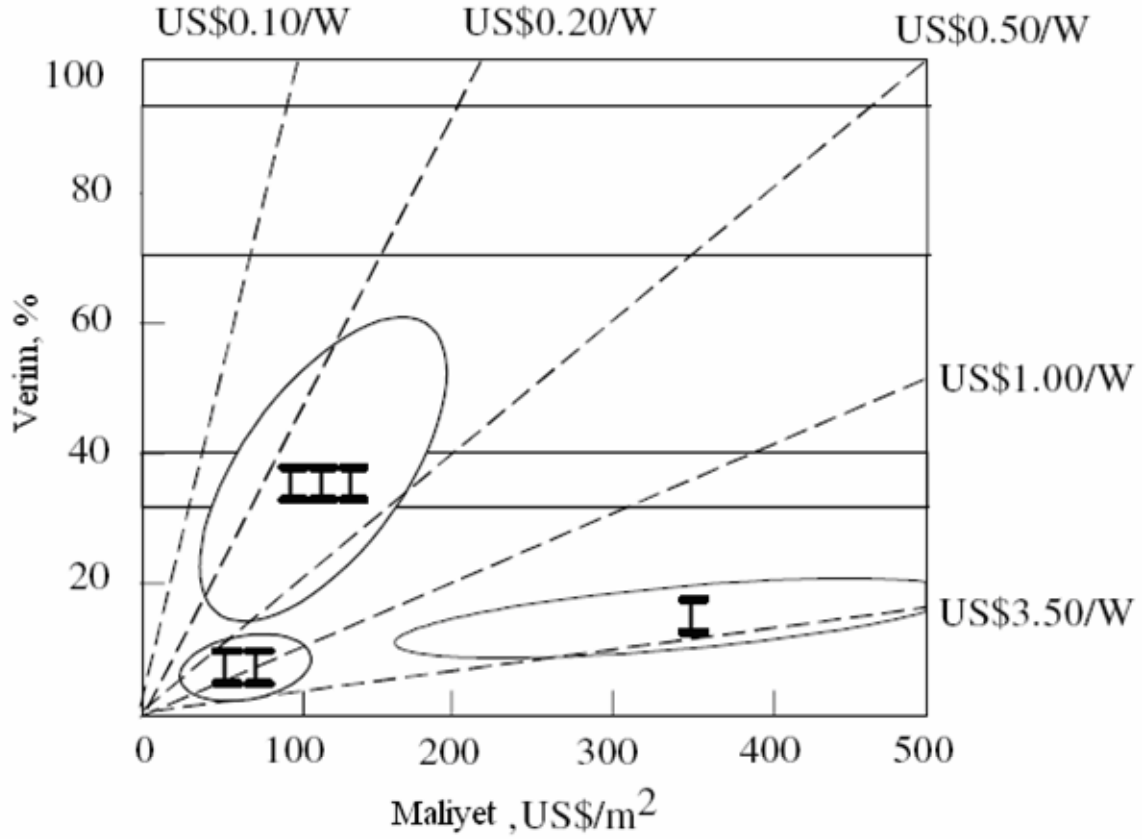
Şekil 5.4. (a) Seri (b) paralel bağlı DSSC modül

6. YENİ TEKNOLOJİLER

Günümüzde ticari olarak satılmakta olan silikon yonga tabanlı gözeler “birinci nesil” teknoloji olarak adlandırılır. Teknoloji gelişip farklı üretim yöntemleri buldukça üretim maliyetleri azalmaya ve verim değerleri artmaya başlamıştır. Ancak beklenen değerlere ulaşılmadığından, 1980’lerde başlayan uzun bir süre boyunca fotovoltaik endüstrisi “ikinci nesil” gözelerle yani ince film güneş göze teknolojisine geçmiştir. Kullanılan yarıiletken malzemeye bağlı kalmaksızın ince film teknolojisi, silikon yonga kullanılmadığından malzeme giderlerini oldukça büyük oranda azaltmıştır. İnce film teknolojisi aynı zamanda geniş alanlı modül üretimine olanak sağlamıştır. Yaklaşık 100 cm²’lik silikon yonga alanından yaklaşık 1 m²’lik ince film modül üretimine geçilmiştir. Verim açısından “ikinci nesil” gözeler çoğu bilim adamının öngörüsüne göre “birinci nesil” gözelerle aradaki farkı yakın zamanda kapatacaktır.

Verim artırma çalışmaları sonucunda fotovoltaik gözelerde yapılan bazı temel değişikliklerle “üçüncü nesil” gözeler doğmuştur. Geliştirilen yeni fikirler ince film teknolojisine uygulanabildiğinde fotovoltaik gözeler, enerji üretimi sektöründe en ucuz ve en verimli seçenek olacaktır.

Şekil 6.1.’de üç nesil göze teknolojisinin birim alanda üretim maliyetlerinin göze verimlilikleriyle olan ilişkisi grafiksel olarak gösterilmiştir. “Birinci nesil” yonga teknolojisinin üretim maliyeti oldukça yüksek ve verimi orta düzeydedir. Üretim maliyetini US\$150/m²’nin altına indirmek yada verim değerini %20’nin üstüne çıkarmak oldukça zordur. “İkinci nesil” ince film teknolojisinin üretim maliyeti daha düşüktür (yaklaşık US\$ 30/m²) ancak %5-10 aralığındaki verim değerleri “birinci nesilden” azdır. Eğer “üçüncü nesil” teknolojisi kullanarak göze üretimi gerçekleşirse çok daha düşük üretim maliyet değerlerine ulaşmak mümkündür.



Şekil 6.1. Üç nesil güneş gözelerinin verim-maliyet grafiği [122]

Üçüncü nesil göze içeriğinde, verim değerinin birbiri üstüne gözelerin yığılması ile artan tandem gözeler ile diğer çevirim kavramları bulunmaktadır. Tandem gözeleri de içeren genel yaklaşımlardan biri *çoklu eşik enerji yöntemleridir (multiple energy threshold processes)*. İkincisi yaklaşım, güneşten gelen bir tek fotonun çoklu elektron-deşik çifti yaratması ilkesine dayanan ve gelen yüksek enerjili fotonların enerjilerinin daha verimli şekilde kullanıldığı ileri sürüldüğü yaklaşımdır. Üçüncü yaklaşım ise sıcak taşıyıcı etkileri olarak adlandırılmaktadır. Bu yaklaşımda güneşten gelen enerji, ışıkla uyarılmış taşıyıcıların etkin ve enerjik devinimleri ile depolanır. Verimi arttırmak için bu taşıyıcılar ortam sıcaklığına ulaşmadan toplanmalıdır [122].

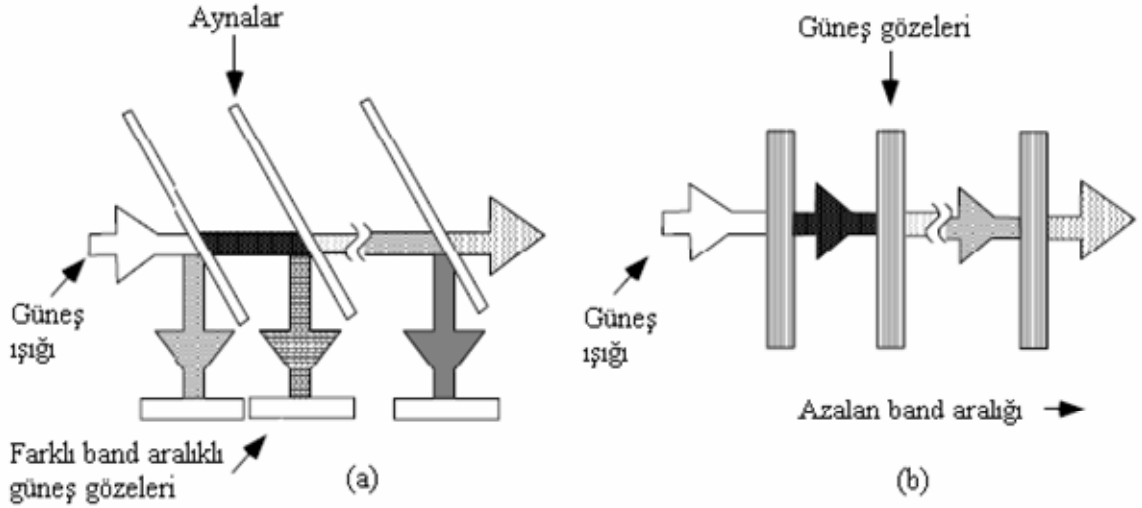
Diğer yaklaşımlar, güneş ışınımının soğurucu bir yüzeyi ısıtması temeline dayanır. Isıtılan soğurucu yüzeyden çekilen enerji elektrik enerjisine çevrilir. Güneş ısı elektrik (solar thermal electric), termiyonik ve termoelektrik bu sınıfın belli başlı

yöntemleridir. Bir diğeri ısı yaklaşım termofotovoltaik dönüştürücülerdir. Bu yöntemde soğurucu yüzey soğurduğu enerjiyi tekrar yayar. Kullanılan güneş gözesi ile bu yayıcı yüzeyden salınan ışık, elektrik enerjisine çevrilir. Bu yaklaşımın geliştirilmesi ile oluşan termofotonik'de ısı yayan yüzey, ışık yayan diyot (LED) gibi elektrolüminesans cihazı ile yer değiştirmiştir.

6.1. Tandem Güneş Gözeleri

Tek eklemlili güneş gözelerinde gözlenen en büyük kayıp, enerjisi yasak bant aralığından büyük olan fotonun soğurulduktan sonra arta kalan enerjisinin ısıya dönüşümüdür. Bu kaybı azaltmanın bir yolu geniş güneş spektrumunun farklı enerji aralıklarına eş yasak bant aralıklı gözeleri sıralamaktır. Bu fikir ilk olarak 1955 [123] yılında ortaya atılsada fazla ilgi çekmemiştir. İlk deneysel çalışma 1978 yılında [124] yapılmış ve yüksek verim elde edilince dikkatleri üzerine çekmiştir.

Çalışmaların başından beri, gözeleri yığın halinde üst üste sıralamakla otomatik olarak spektral filtreleme yapılacağı bilinmektedir. Yasak bant aralığı en büyük olan göze en üstte olacak şekilde yerleştirilmektedir. Spektral ayırım kavramında en basit yaklaşım prizma gibi optik dağıtıcı bir eleman kullanarak farklı enerjideki fotonları farklı yerlere konumlandırmaktır. Uygun gözeler kullanarak bu fotonlar soğurulur. (Şekil 6.2.(a)). Kavram olarak kolay görünse de pratikte mekanik ve optik zorluklar nedeniyle istenmeyen bir yöntemdir. Genel olarak daha çok tercih edilen yaklaşım, Şekil 6.2.(b)'de gösterilen, gözeleri yığın halde yerleştirmektir. Güneş ışığı gözeeye geldiğinde ilk olarak en yüksek bant aralığına sahip gözeeye çarpar daha sonra giderek azalan bant aralıklı gözelerle ulaşır. Bu düzenleme ile eklemler, fotonun enerjisini filtreleme görevi üstlenir. Gözelerin bu şekilde düzenlenmesi ile harici bir spektrum ayırımına gerek kalmaz. Yığın yapılanmada en alttaki eklem haricinde her eklemün saydam olması gerekmektedir. Bu alttaş malzeme seçiminde ve arka kontak oluşumunda kısıtlayıcı bir kavramdır. 1990'ların sonuna doğru üç eklemlili tandem gözeler uzay araştırmaları için piyasada bulunabilir hale gelmiştir [125]. Dört eklemlili tandemlerin evrimi ileri için ümit vaat edicidir. Deneysel olarak %40 verim değerlerine ulaşması beklenmektedir [122].



Şekil 6.2. Tandem göze kavramı: (a) spektrum ayırımı (b) göze yığılı

Yığılı tandem gözelerde gözeler arası etkileşim imkanı fazladır. Yığılının tam arasında bulunan göze, kendinden önce bulunan gözelerden, yüksek enerjili fotonun arta kalan enerjisini soğurur. Ayrıca her iki yüzeyinden ışığı yansıtır yada diğer gözelerden yansıyan ışığı toplar. Fotonların bu geri kazanımı sayesinde verimde artış gözlenir.

Tandem gözeler genelde iki-uçlu (terminal) olarak üretilir. Birbirlerine seri olarak bağlanan gözeler epitaksiyel olarak aynı alttaş üzerine büyütülür. Tandem gözeler günümüzde yüksek verimlerinden ve ışınımaya dayanıklı olmalarından dolayı uzay uygulamalarında kullanılmaktadır. Bunlardan, yüksek bant aralığına sahip göze üstte ve Si taban göze altta olmak üzere farklı kombinasyonlarda gözeler üretilmektedir. AlGaAs, GaAs, GaInAs ve GaAsP bunlara örnektir. Yapılan teorik çalışmalar %36-40 verim değerlerine ulaşılabilineceğini göstermiştir [126]. Pratik uygulamalarda verim değerlerinde artış oldukça hızlı gelişme kaydetmiştir. Metalorganik kimyasal buhar depolama (MOCVD) yönteminden kaynaklı zorluklara rağmen, üst gözenin kalınlığının ayarlanması ile verim değerlerinde her geçen gün artış gözlenmiştir (Çizelge 6.1.).

Çizelge 6.1 Tandem güneş gözelerinin verim rekorları [127].

Göze	Verim	Tanımı
GaAs	25.1 ± 0.8	Kopin, AlGaAs pencere
GaAs (ince film)	23.3 ± 0.7	Kopin
GaAs (poli kristal)	18.2 ± 0.5	RTI enstitüsü
InP	21.9 ± 0.7	Spire, Epitaksiyel
GaInP/GaAs	30.3	Japan Energy
GaInP/GaAs/Ge	28.7 ± 1.4	Spectrolab
Si	24.7 ± 0.5	UNSW, PERL
GaAs	27.6 ± 1.0	Spire
GaInAsP	27.5 ± 1.4	NREL
GaInP/GaAs/Ge	32.4 ± 2.0	Spectrolab
GaAs/GaSb	32.6 ± 1.7	Boeing
InP/GaInAs	31.8 ± 1.6	NREL
GaInP/GaAs	30.2 ± 1.4	NREL

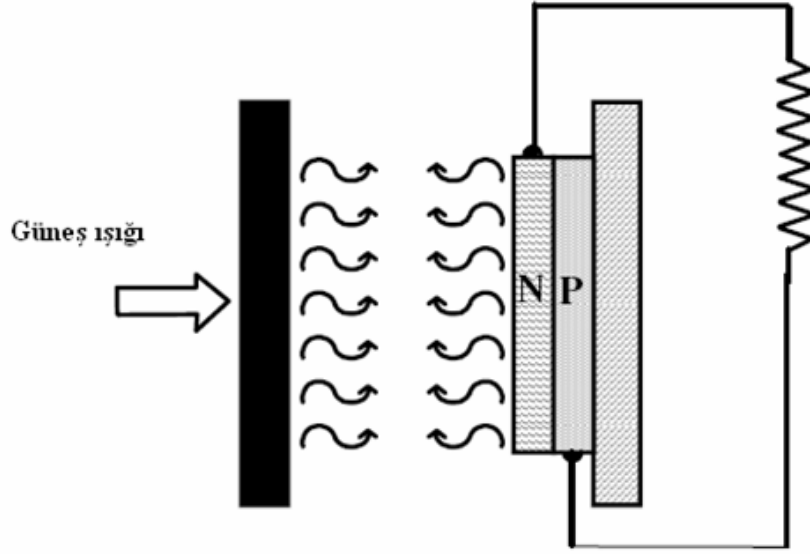
GaInP/GaAs/Ge iki ve üç eklemlili güneş gözeleri ticari olarak büyük hacimlerde birçok farklı firma tarafından üretilmektedir. Gözeler, Emcore Corp. ve Aixtron firmaları tarafından hazırlanan MOCVD reaktörlerinde üretilir. Bu gözeler diğer birkaç yöntemle üretilebilse de hakim yöntem MOCVD üretim tekniğidir. Saflaştırılmış H₂ gazı içinde trimethylindium (TMI), trimethylgallium (TMG), arsine ve phosphine kullanarak bu tabakalar üretilir.

6.2. Termofotovoltaik ve Termofotonik Dönüştürücüler

Termofotovoltaik fikri ilk olarak 1962 yılında Fortini [128] ve 1963 yılında Wedlock [129] tarafından ısı enerjisini elektrik enerjisine çevirmek için düşünülmüştür. Swanson'un yaptığı çalışmalar sonucunda yüksek verimli güneş-elektrik enerji çevirimi elde edilmiştir [130].

Termofotovoltaik (TPV) dönüştürücüler, sıcak cisimden yayınlanan kırmızı altı (infra red) ışığı elektriğe çeviren güneş gözelerinden oluşan cihazlardır. Isı

kaynağı birçok farklı fosil yakıt olabilirken, yenilenebilir enerji kaynağı olarak güneş, içeriğimizle örtüşmektedir. Güneş yada farklı bir ısı kaynağı ile ısıtılan yayıcı yüzey yüksek sıcaklık değerlerine ulaştıktan sonra göze üzerine ışımaya yaparak enerji aktarır. Yayıcı yüzeyden yayınlanan düşük enerjili fotonlar gözeden yansıtılarak tekrar yayıcı yüzeye döner. Böylece düşük enerjili fotonlar boşa harcanmamış olur. Şekil 6.3.'de ideal bir TPV dönüştürücü gösterilmiştir.



Şekil 6.3. Termofotovoltaik dönüştürücü

Piyasada oldukça verimli TPV dönüştürücüleri bulunmaktadır. Yayıcı yüzeyi ısıtmada herhangi bir ısı kaynağı kullanılabilir. Hareketli bir parçası yoktur dolayısıyla enerji üretiminde sessizdir (Şekil 6.4.). GaSb (galyum antimon) kökenli gözeler, TPV üreteçlerinde kullanılmaktadır.

Güneş-elektrik enerji dönüşümlerinde yeni bir yaklaşım olan termofotonik (TPH) dönüştürücüler, güneş gözesinin ısıtılmış LED'den yayınlanan parlak ışınımı elektrik enerjisine dönüştürmesi esasına dayanır. TPV cihazlarında olduğu gibi LED farklı ısı kaynaklarıyla ısıtılabilir ancak konumuz gereği güneşten soğurulan ışınım ile ısıtma esas alınacaktır. Bu dönüştürücü aslında TPV dönüştürücünün geliştirilmiş halidir. Sistemde LED kısa devre olduğunda yada LED'in

beslemesi kesildiğinde dönüştürücünün TPV dönüştürücüsünden farkı kalmaz. Sistemde ışık saçan diyod (light-emitting diode, LED), fotovoltaik göze, bu iki parça arası optik bağlantı ve elektronik kontrol devresi bulunmaktadır.



Şekil 6.4. Piyasada bulunabilen TPV üreteç

Sistemin TPV'den farklı olarak daha düşük çalışma sıcaklığında daha yüksek verim elde edilmesi gibi avantajları bulunmaktadır. TPH sistemlerinin termal elektrik üreteç sistemleri ve atık ısı üreten santraller gibi kullanım alanları vardır.

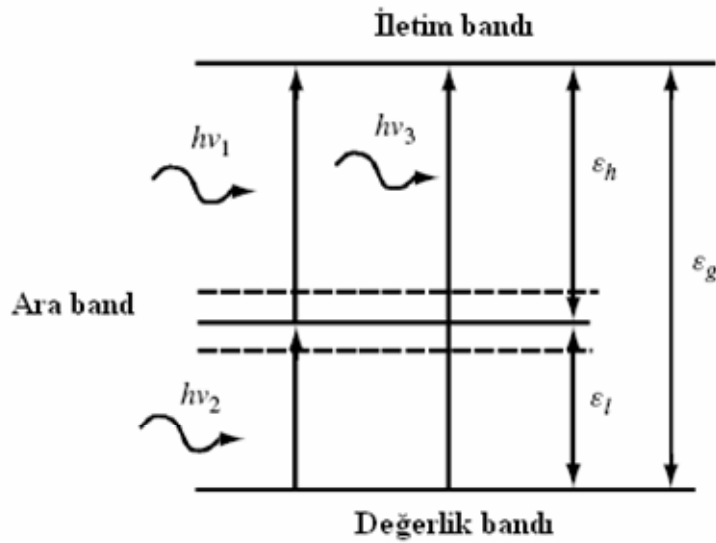
2000 yılında Martin Green [131] ilk kez bu fikri önermiştir. Şu anda bazı zorluklarından dolayı herhangi bir uygulaması geliştirilmemiştir.

6.3. Yeni Kavramlar

Standart gözelerde gözlenen en büyük kayıp mekanizmalarından biri, yük taşıyıcılarının örgü içindeki ısı kayıplarıdır. Eğer bu ısı kayıp ortadan kaldırılsa pratik olarak çok daha verimli gözeler üretilebilir. Sıcak Taşıyıcı Gözeler (hot carrier cells) ile güneşten gelen enerji farklı bir tasarımda olan göze içinde depolanır. Verimliliği arttırmak için taşıyıcılar ortam sıcaklığının çok üstünde toplanıp fotoakım elde edilir. Sistem halen kavram niteliğini korumaktadır ve herhangi bir pratik uygulama henüz gerçekleşmemiştir.

Verim arttırma çalışmalarının kilit noktası gelen yüksek enerjili fotondan çoklu elektron-deşik çifti oluşturmaktır. Şuanki çalışmalar ışığında, hacimli (bulk) yarıiletken malzemedan üretilmiş gözelerde yüksek enerjili fotonların bu etkisi gözlenemeyecek mertebededir. Dolayısıyla gelen fotonun enerjisi ne olursa olsun hacimli yarıiletken gözeler tek bir elektron-deşik çifti oluşturmakta, arta kalan enerji ısı enerjisine dönüşmektedir. Bu çoklu elektron-deşik çifti oluşturma kavramı birçok araştırma gurubu tarafından denenmektedir. 2020 yılına kadar bu kavramla üretilen gözelerin verimlerinin %25 olması beklenmektedir.

Verimi azaltan önemli etkenlerden biri de yarıiletken malzemenin, yasak bant aralığından düşük enerjili fotonlara olan tepkisizliğidir. Ara bir enerji seviyesi eklendiğinde verimin yüksek oranda artacağı beklenmektedir. Fotonların soğurulması sonucu elektronların hareketi üç farklı soğurma mekanizması ile olur (Şekil 6.5.). Bunlar geleneksel gözelerdeki gibi değerlik bandından iletim bandına doğru ($h\nu_3$ enerjili foton), değerlik bandından ara banda doğru ($h\nu_2$ enerjili foton) ve ara banttan iletim bandına ($h\nu_1$ enerjili foton) doğru olarak gerçekleşir. Ara bant yapısı ile güneş ışınımı spektrumundan daha geniş bir kısmın soğurulma olasılığı artar. Halen araştırmalar birçok grup tarafından devam etmekte ancak henüz herhangi bir uygulama gerçekleşmemiştir.



Şekil 6.5. Ara bantlı gözenin enerji bant yapısı

Güneş gözelerinin verimlerini arttırma çalışmaları sonucunda uygulanan farklı tekniklerle yüksek değerler elde edilmiştir. Göze yüzeyinde oluşabilecek yeniden birleşimi en aza indirgeyerek yüzeyde “ölü tabaka” oluşması engellenmiştir. Yüzeyde oluşabilecek gölgeleme etkisi farklı metotlarla önlenmiştir. Kontaklarda en iyi elektriksel iletkenliğe sahip metaller kullanılmıştır. Alt yüzeyde oluşabilecek yeniden birleşimi engellemek için yüzey pasivasyonu uygulanmıştır. Geri yansımayı engelleyici kaplama kullanarak gözede ışığın soğurumu arttırılmıştır. Laboratuvar ölçeğinde farklı göze tasarımları geliştirilmiştir. New South Wales ve Stanford Üniversiteleri bu konuda öncü çalışmalara imza atmışlardır.

7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında, tek kristal silikon, polikristal silikon, ince film amorf silikon, ince film CdTe, ince film Cu(InGa)Se₂ ve organik gözeler gibi bazı temel güneş gözelerinin üretim teknikleri incelenmiştir. Farklı tip gözelerin önce malzeme özellikleri ve üretim teknikleri incelenmiş daha sonra modül üretimi ile ticari ürün hale getirme çalışmaları araştırılmıştır. Göze üretici firmaların yaptığı araştırma ve geliştirme çalışmalarına değinilmiştir.

İlk ticari göze olarak üretilen, üretim aşamaları detaylı olarak bilinen ve fotovoltaik endüstrisinde en yaygın olarak kullanılan kristal silikon güneş gözelerinin farklı üretim yöntemleri araştırılmıştır. Cz büyütme tekniğinde kristaller oldukça çeşitli hammaddeden üretilebilir. Hammaddeler potada eritildiğinden değişik cinsteki malzemelere istenilen özellikler kazandırılabilir. Cz teknolojisi uzun yıllardır uygulandığından artık olgun bir teknolojidir. Cz silikon büyütme tekniği ile hazırlanan tek kristal silikon gözeler yüksek kalitede üretilir. Bu metodu daha verimli hale getirmek için çalışmalar sürmektedir. Cz kristal büyütme için yüksek saflıkta kristal hazırlamak gereklidir. Modül üretimi aşamasında göze alanını en verimli halde kullanmak için külçeler kare biçiminde kesilir. Cz kristal külçeleri dairesel üretildiğinden külçelerin kesimi sırasında yüksek malzeme kaybı oluşur. Sistemin toplam maliyetinin yüksek olması bu yöntemin başlıca dezavantajlarıdır. Ticari olarak bulunabilen tek kristal fotovoltaik modüllerin fiyatı 3.5-4.5 \$/W_p aralığında değişmektedir. Üretim maliyeti yüksek olsa da modül verimlerinin diğer modül türlerine göre çok yüksek olması sayesinde fotovoltaik endüstrisinde çok yaygın olarak kullanılırlar. Float zone yöntemi ile hazırlanan tek kristal gözeler çok yüksek mertebede kristal kusursuzluğuna sahiptir. Yüksek maliyet gerektiren üretim işlemi sonucu ticari amaçlı olarak kullanılmamaktadır. Laboratuvar ölçekli üretimlerde rekor verim değerlerine ulaşılmaktadır.

Tek kristal silikon üretiminin yüksek maliyetli oluşu nedeni ile araştırmacıların maliyeti azaltacak yöntemler arayışına başlaması, polikristal şerit üretim tekniklerinin doğmasını sağlamıştır. Araştırmamızda farklı şerit üretim tekniklerine de değinilmiştir. Bunların arasında EFG ve STR gibi teknikler uzun yıllar boyunca

süren araştırma-geliştirme çalışmalarının sonucunda artık ticari olarak büyük ölçekli üretim tesislerinde kullanılmaktadır. Çalışmamızda deyindiğimiz diğer şerit silikon üretim teknikleri halen geliştirilme aşamasındadır. Fotovoltaik endüstrisinde rekabet edebilmesi için bazı engellerin ortadan kaldırılması gereklidir. İşçilik ve sermaye maliyetlerinin azaltılması için üretim işlem basamağı başına verimliliğin artması gerekmektedir. Ayrıca mekanik ve elektronik kalitenin artırılması ile göze veriminin %18-20 aralığına getirilmesi, şerit gözelerle olan ilgiyi arttıracaktır. Bu gibi engellere rağmen geniş çaplı üretime geçildiğinde (500 MW_p/yıl) %15 verimli modülün tahmin edilen üretim maliyetinin 0.95 \$/W_p olması, fotovoltaik pazarında gelecekte sağlam bir yer edinmesine olanak sağlayacaktır.

İnce film teknolojisi, güneş gözelerinde kullanılan hammadde miktarını azaltarak maliyeti düşürme amaçlı ortaya çıkmıştır. Amorf silikon ince film göze üretiminde hem verim artırma çalışmalarında hemde üretim maliyetlerinin azaltılmasında büyük gelişmeler gözlenmiştir. Üretim hacmi gün geçtikçe artan bir teknolojidir ve üretim kapasiteleri büyük, çok sayıda a-Si üretici firma bulunmaktadır. a-Si, ucuz alttaş üzerine üretilebilen bir göze olması sayesinde üretim maliyetleri oldukça düşüktür. Farklı alttaşlar kullanıldığında a-Si göze çok daha hafif ve esnek olarak üretilebilir. Bu özelliği sayesinde geniş kullanım alanına sahiptir. Diğer ince film gözelerle oranla daha düşük verimli olmasına rağmen yaklaşık 20 yıldır bilinen üretim teknikleri sayesinde daha olgun bir teknolojidir. a-Si gözelerin dezavantajları arasında malzeme yapısının ışık altında kararsız olmasıdır. Gözelerin verimleri ilk birkaç yüz saat kullanım sonunda belirgin oranda azalır. Tüm amorf silikon gözelerde ışık altında bu davranış gözlenir. Ayrıca üretim maliyetini azaltmak için daha hızlı seri üretime geçilmelidir. Son yıllarda tandem gözeler ile yüksek verim değerlerine ulaşılmasının ardından a-Si modüller üç katmanlı tandem modül olarak üretilmektedir. Çizelge 7.1.'de görüldüğü gibi USSC firması tarafından üretilen a-Si/a-SiGe/a-SiGe tandem modülde %10.4 verime ulaşılmıştır.

CdTe ince film gözelerin gelecekte fotovoltaik endüstrisinde yer alabilmeleri için malzeme özelliklerinin, göze performansının ve modül uygulamalarının iyileştirilmesi gerekmektedir. CdTe gözeler karasal uygulamalar haricinde uzay araştırmalarında da kullanılabilir. Üretime geçmeden önce bu gözelerin

çevresel etkileri değerlendirilmelidir. Üretim tesislerinde doğaya verilecek olan kadmiyum zehiri çevrecileri endişelendirmektedir. Modüllerin kullanım ömürleri sona erdiğinde geri dönüşüm yapılması gerekmektedir. Geniş çaplı CdTe göze üretimine geçiş için performansın, maliyetin ve kadmiyum işletmeciliğinin iyileştirilmesi gerekmektedir.

Son yıllarda Cu(InGa)Se₂ ince film göze üretiminde muazzam bir gelişme gözlenmiştir. Bu gelişmenin sonucunda modül ve göze verimlerinde belirgin oranda artış gözlenmiştir. Diğer ince film teknolojilerinde olduğu gibi hafif ve esnek bir alıtış üzerine büyütüldüklerinde uygulama alanları artmaktadır. Malzeme özelliklerinden dolayı uzay uygulamalarında elverişlidir. Ancak modüllerin çevreye zarar verme riski bulunmaktadır. Modüllerden yağmur suyuna karışabilecek sızıntılara karşı üreticiler kapsülleme işlemini büyük dikkatle yapmak zorundadır. Geniş ölçekli üretim alanlarında doğada az bulunan indiyum ve galyum gibi elementlerin yeniden dönüşüm işlemi önem kazanmaktadır. Çizelge 7.1.'de görüldüğü üzere Showa Shell firması tarafından %13.4 verimli Cu(InGa)Se₂ modül üretilmiştir. Cu(InGa)Se₂ modüllerin, diğer ince film teknolojilerine oranla yüksek verimli üretilmelerine rağmen üretim maliyetleri 1.5-2.0 \$/W_p dolayında olması, kararlı yapıları ve üretim yöntemlerinin çeşitliliği sayesinde gelecekte fotovoltaik endüstrisinin vazgeçilmez bir parçası olması öngörülmektedir.

Organik gözeler, hızlı gelişen araştırma çalışmalarının sonucunda yakın tarihte ticari üretime geçilebilecek bir göze türüdür. Hesap makinaları ve saatler gibi iç alan uygulamalarında ticari olarak üretilmesi beklenmektedir. Ancak ticari üretim için veriminin artırılması ve uzun zamanlı kararlılığın sağlanması, dış alan uygulamaları için güvenilir olması (yüksek sıcaklığa, yüksek neme ve mor üstü ışınımaya dayanıklılık) gerekmektedir.

Birinci ve ikinci nesil gözelerden elde edilen tecrübe ile daha verimli ve daha düşük maliyetli göze üretimi için araştırmacılar yeni teknolojiler ve yeni kavramlar geliştirmişlerdir. Bunların arasında günümüzde kullanılan tandem (çok eklemli) göze yapısı sayesinde yüksek verim değerlerine ulaşılmıştır. Ancak büyük ölçekli üretime geçmeden önce malzeme yapıları, üretim yöntemleri, kullanılacak olan malzemelerin kolay bulunabilmeleri ve maliyet konuları üstüne araştırmaların

devam etmesi gerekmektedir. Laboratuvar çalışmalarında günümüzde en verimli gözeler tandem olarak hazırlanan gözelerdir. Termofotovoltaik dönüştürücüler ticari olarak bulunabilen ürün haline gelse de askeri amaçlı olarak daha geniş ilgiye sahiptir. Kullanım alanlarının artması için sistem veriminin ve sistem bileşenlerinin ömürlerinin arttırılması üzerine çalışmalar gerekmektedir. Diğer yeni kavramlar halen kağıt üzerinde olgunlaşmaktadır. Araştırmacıların üçüncü nesil göze kavramlarında amaçladıkları, aslında birinci nesil yüksek verimli gözeler ile ikinci nesil düşük maliyetli göze üretim yöntemlerinin bazı yeni kavramlarla harmanlanmasıdır. İleriki yıllarda üçüncü nesil gözeler üretilmeye başlandığında fotovoltaik endüstrisi elektrik üretim yöntemlerinin başlıca kaynaklarından biri olacaktır.

Çizelge 7.1 AM 1.5 spektrumunda rekor modül verimleri

Modül türü	Verim (%)	V_{oc} (V)	I_{sc} (A)	FF (%)	Tanım
Tek Kristal Si	22.7±0.6	5.60	3.93	80.3	UNSW/Gochermann [132]
Polikristal Si	15.3±0.4	14.6	1.36	78.6	Sandia [133]
CuInGaSe ₂	13.4±0.7	31.2	2.16	68.9	Showa Shell [134]
CdTe	10.7±0.5	26.2	3.21	62.3	BP Solarex [135]
a-Si/a-SiGe/a-SiGe (tandem)	10.4±0.5	4.35	3.29	66.0	USSC [136]

Yapılan bu tez çalışmasının amacı, ülkemizde henüz ticari olarak üretilmeyen güneş gözelerinin yapısını, özelliklerini, üretim tekniklerini, verim-maliyet analizini ve yakın gelecekteki yeni teknolojilerini girişimcilere ve sanayi kuruluşlarına tanıtmaktır. Bu çerçevede yapısal özellikleri ve üretim teknikleri birbirinden farklı gözeler incelenmiştir. Üretilmesi planlanan göze ve üretim tekniği ilk aşamada çok önemli değildir. Zamanla deneyim kazandıktan ve fotovoltaik pazarda yer bulduktan sonra, yapılacak olan yatırım artık eski ve maliyetli teknolojilerden ziyade gelecek yıllarda ümit vaat eden teknolojiler üzerine olmalıdır. Yatırımların gerçekçi ve ileri vadede verimli olabilmesi için sanayicilerimizin üniversitelerle ve

büyük üretici firmalarla işbirliği içinde olmaları zorunludur. Şu gerçek unutulmamalıdır ki büyük üretici firmalar günümüzde talebe cevap veremez durumdadır. Fotovoltaik pazarı çığ gibi büyüyen bir endüstridir ve yan dalları ile birçok iş imkanı doğurmaktadır. Önümüzdeki birkaç yılda rüzgar enerjisinden elde edilen bilgi birikimi ile güneş enerjisi ile ilgili yasaların içinin doldurulması sayesinde güneş göze yatırımlarının yapılması kaçınılmazdır.

8. KAYNAKLAR DİZİNİ

1. Sier, R., 1999, Hot air caloric and stirling engines, Vol.1, A history, 1st Edition (Revised), L.A. Mair.
2. Ericsson, J., 1931, Dictionary of American Biography, Vol. VI, New York: Charles Scribner's Sons, pp. 171-176.
3. Becquerel, A.E., 1839, Recherches sur les effets de la radiation chimique de la lumiere solaire au moyen des courants electriques, Comptes Rendus de L'Academie des Sciences, Vol. 9, pp. 145-149.
4. Smith, W., 1873, Effect of Light on Selenium during the passage of an Electric Current, Nature, p.303.
5. Adams, W.G., and Day, R.E., 1877, The Action of Light on Selenium, Proceedings of the Royal Society (London), Vol. A25, p.113.
6. Friedman, D., 1995, Prog. Photovolt. 3, p.47.
7. Gratzel, M., 2000, Prog. Photovolt. 8, pp.171–186.
8. Fritts, C.E., 1883, On a New Form of Selenium Photocell, Proceedings of the American Association for the Advancement of Science, Vol. 33, p. 97.
9. Czochralski, J., 1918, A new method for the measurement of crystallisation rate of metals, Z. phys. Chem. 92, pp. 219-221.
10. Fagen, M.D., 1975, A History of Engineering and Science in the Bell System, Vol 1, Bell Labs.
11. Bergmann, L., 1931, Uber eine neue Selen- Sperrschicht Photozelle, Physikalische Zeitschrift, Vol. 32, p. 286.
12. Chapin, D.M., Fuller, C.S. and Pearson, G.L., 1954, A New Silicon P-N Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power, Journal of Applied Physics, Vol. 25, pp. 676-677.
13. Perlin, J., 1999, From Space to Earth - The Story of Solar Electricity.
14. Lindmayer, J., Allison, J., 1973, The violet cell: an improved silicon solar cell, COMSAT Tech. Rev. 3, pp. 1-22.
15. Ralph, E. L., 1975, Recent advancements in low cost solar cell processing, Conf. Record 11th. IEEE Photovoltaic Specialists Conf., Scottsdale, IEEE Press, Piscataway, 315-316.
16. Green, M.A., 1987, High Efficiency Silicon Solar Cells, Trans Tech Publications, Aedermannsdorf, Switzerland.

17. Ferekide, C., Britt, J., 1994, CdTe solar cells with efficiencies over 15%, PVSEC-7 international photovoltaic science and engineering conference N°7, Nagoya , JAPON, vol. 35, 1-4 (10 ref.), pp. 255-262.
18. Strong, S., 1996, Proc. 25th IEEE Photovoltaic Specialist Conf., pp.1197–1202.
19. Bell Laboratories Record, 1954, pp. 232-234, pp. 436-437; p. 166.
20. Luque, A., Hegedus, S., 2003, Handbook of Photovoltaic Science and Engineering, John Wiley and Sons, West Sussex, 1181p.
21. Green, M., 1982, Solar Cells: Operating Principles, Technology, and System Applications, Chap. 1, Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, pp. 1–12.
22. Green, M., 1995, Silicon Solar cells. Advanced Principles and Practice, Chap. 7, Centre for Photovoltaic Devices and Systems, University of New South Wales, Sydney.
23. Luque, A., 2001-2003, Solar Power, Notes of the Cycle d'études de Postgrade en Energie, 5–12, EPFL.
24. Carlson, D.E., 1989, Low-cost power from thin film photovoltaics. In: Johansson, T.B., Bodlund, B. and Williams, R.H., Eds., Electricity, Lund University Press, Lund, Sweden, pp. 595-626.
25. Woodcock, J., 1993, Proc. 14th Euro. Conf. Photovoltaic Solar Energy Conversion, pp. 857–860.
26. Zweibel, K., 1999, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 59, pp. 1–18.
27. Hogan, S., Darkazalli, D. and Wolfson, R., 1991, An Analysis of High Efficiency Si Cells Processing. Proc. 20th European Photovoltaic Solar Energy Conf., Lisbon, pp. 276-279.
28. Markvart, T. and Castaner, L., 2003, Practical handbook of photovoltaics: fundamentals and applications, Elsevier, Oxford, 1015p.
29. Final Report of the EC project 'Multi-Megawatt Upscaling of Silicon and Thin Film Solar Cell and Module Manufacturing 'Music FM'- APAS RENA CT94', in press.
30. Internet: Gigamat Technologies, http://www.gigamat.com/crystal_growers.htm.
31. Hopkins, R., 1987, J. Cryst. Growth 82, 142p.
32. Ravi, K., 1977, J. Cryst. Growth 39, 1p.
33. Kalejs, J., 1994, Mobil Solar Energy Corporation Thin EFG Octagons, 28p.

34. Sachs, E., 1984, in Proc. of the Flat-Plate Solar Array Project Research Forum on the High-Speed Growth and Characterisation of Crystals for Solar Cells, JPL, 279p.
35. Lange, H., Schwirtlich, I., 1990, J. Cryst. Growth 104, 108p.
36. O'Mara, W., Herring, R., Hunt, L., 1990, Handbook of Semiconductor Silicon Technology, Noyes Publications, 814p.
37. Kern, W., and Puotinen, D.A., 1970, Cleaning solutions based on hydrogen peroxide for use in silicon semiconductor technology, RCA Review Vol. 31, pp. 187-206.
38. Van Overstraeten, R., Mertens, R., 1986, Physics, Technology and Use of Photovoltaics, Chap. 4, Adam Hilger Ltd, Bristol.
39. Nijs, J., 1994, Proc. 1st World CPEC, pp. 1242–1249.
40. Green, M.A., 1995, Silicon Solar Cells: Advanced Principles and Practice, Bridge Printery, Sydney.
41. Internet: Hawkes Technical, <http://www.hawkestech.com/solar-module.asp>
42. Chittik, R.C., Alexander, J.H. and Sterling, H.E., 1969, The preparation and properties of amorphous silicon. J. Electrochem. Soc., Vol. 116, pp. 77-81.
43. Carlson, D.E., 1977, Semiconductor device having a body of amorphous silicon, US Patent 4,064,521.
44. Spear, W.E. and LeComber, P.G., 1975, Substitutional doping of amorphous silicon, Solid State Communications, Vol. 17, pp.1193-1196.
45. Carlson, D.E. and Wronski, C.R., 1976, Amorphous silicon solar cells, Appl. Phys. Lett., Vol. 28, pp. 671-673.
46. Green, M.A., Emery, K., King, D., Igari, S., and Warta, W., 2003, Solar Cell Efficiency Tables: Version 22, Progress in Photovoltaics: Research and Applications.
47. Brodsky, M.H., Frisch, M.A., Ziegler, J.F. and Lanford, W.A., 1977, Quantitative analysis of hydrogen in glow discharge amorphous silicon, Appl Phys. Lett., Vol. 30, pp. 561-563.
48. Staebler, D.L. and Wronski, C.R., 1977, Reversible conductivity change in discharge produced amorphous silicon, Appl. Phys. Lett., Vol. 31, pp. 292-294.
49. Johansson, T., Kelly, H., Reddy, A., Williams, R., 1993, Renewable Energy Sources for Fuels and Electricity, Island, Washington DC, 1160p.

50. Chapman, B., 1980, *Glow Discharge Processes*, John Wiley & Sons, New York.
51. Arya, R., Carlson, D., 2002, *Prog. Photovoltaics* 10, pp. 69–76.
52. Chatham, H., Bhat, P., Benson, A., Matovich, C., 1989, *J. Non-Cryst. Solids* 115, pp. 201–203.
53. Saito, K., Sano, M., Matsuyama, J., Higashikawa, M., Ogawa, K., Kajita, I., 1996, *Tech. Digest PVSEC-9*, 579p.
54. Mahan, A., Carapella, J., Nelson, B., Crandall, R., Balberg, I., 1991, *J. Appl. Phys.* 69, 6728–6730.
55. Konagai, M., Kim, W., Tasaki, H., Hallerdt, M., Takahashi, K., 1987, *AIP Conf. Proc.* 157, 142–149.
56. Mahan, A. H., 2003, 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion Solar Cell Research and Development Using the Hot Wire CVD Process, NREL.
57. Frerichs, R., 1947, *Phys. Rev.* 72, 594–601.
58. Jenny, D., Bube, R., 1954, *Phys. Rev.* 96, 1190–1191.
59. Loferski, J., 1956, *J. Appl. Phys.* 27, 777–784.
60. Rappaport, P., 1959, *RCA Rev.* 20, 373–397.
61. Cohen-Solal, G., Lincot, D., Barbe, M., 1982, *Conf. Rec. 4th ECPVSC*, 621–626.
62. Zanio, K., 1978, *Cadmium Telluride: Materials Preparation, Physics, Defects, Applications, Semiconductors and Semimetals*, Vol. 13.
63. Jackson, S., Baron, B., Rocheleau, R., Russell, T., 1985, *J. Vac. Sci. Technol. A* 3, 1916–1920.
64. Jackson, S., Baron, B., Rocheleau, R., Russell, T., 1987, *AIChE J.* 33, 711–721.
65. Fahrenbruch, A., Bube, R., Kim, D., Lopez-Otero, A., 1992, *Int. J. Sol. Energy* 12, 197–222.
66. McCandless, B., Youm, I., Birkmire, R., 1999, *Prog. Photovolt.* 7, 21–30.
67. Takamoto, T., Agui, T., Kurita, H., Ohmori, M., 1997, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 49, 219–225.
68. Tyan, Y., Perez-Albuerne, E., 1982, *Conf. Rec. 16th IEEE Photovoltaic Specialist Conf.*, 794–800.
69. Chu, T., 1992, *IEEE Electron. Dev. Lett.* 13, 303–304.

70. Ferekides, C., 2000, *Thin Solid Films* 361–362, 520–526.
71. Wu, X., 2000, *Conf. Rec. 28th IEEE Photovoltaic Specialist Conf.*, 470–474.
72. Ohyama, H., 1997, *Conf. Rec. 26th IEEE Photovoltaic Specialist Conf.*, 343–346.
73. Bonnet, D., Richter, H., Jaeger, K., 1995, *Conf. Rec. European 13th Photovoltaic Solar Energy Conversion*, 1456–1461.
74. Bonnet, D., 1997, *Conf. Rec. 14th European Photovoltaic Solar Energy Conversion*, 2688–2693.
75. Powell, R., 1999, U.S. Patent 5,945,163.
76. Wendt, R., Fischer, A., Grecu, D., Compaan, A., 1998, *J. Appl. Phys.* 84, 2920–2925.
77. Abou-Elfoutouh, F., Coutts, T., 1992, *Int. J. Sol. Energy* 12, 223–232.
78. Chu, T., Chu, S., 1992, *Int. J. Sol. Energy* 12, 122–132.
79. Sudharsanan, R., Rohatgi, A., 1991, *Sol. Cells* 31, 143–150.
80. Jordan, J., 1993, International Patent Application WO93/14524.
81. Ikegami, S., 1987, *Tech. Digest Int'l PVSEC-3*, 677–682.
82. McCandless, B., Moulton, L., Birkmire, R., 1997, *Prog. Photovolt.* 5, 249–260.
83. Meyers, P., Leng, C., Frey, T., 1987, U.S. Patent 4,710,589.
84. McCandless, B., Hichri, H., Hanket, G., Birkmire, R., 1996, *Conf. Rec. 25th IEEE Photovoltaic Specialist Conf.*, 781–785.
85. Qu, Y., Meyers, P., McCandless, B., 1996, *Conf. Rec. 25th IEEE Photovoltaic Specialist Conf.*, 1013–1016.
86. Green, M.A., 1999, *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 7, 31–37.
87. Jenny, D., Bube, R., 1954, *Phys. Rev.* 96, 1190–1191.
88. Frerichs, R., 1947, *Phys. Rev.* 72, 594–601.
89. Suyama, N., 1990, *Conf. Rec. 21st IEEE Photovoltaic Specialist Conf.*, 498–503.
90. Contreras, M., 1999, *Prog. Photovolt.* 7, 311–316.
91. Wieting, R., 1999, *AIP Conf. Proc.* 462, 3–8.
92. Hahn, H., 1953, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 271, 153–170.

93. Shay, J., Wernick, J., 1974, Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties, and Application, Pergamon Press, Oxford.
94. Tell, B., Shay, J., Kasper, H., 1971, Phys. Rev. B4, 4455–4459.
95. Wagner, S., Shay, J., Migliorato, P., Kasper, H., 1974, Appl. Phys. Lett. 25, 434, 435.
96. Kazmerski, L., White, F., Morgan, G., 1976, Appl. Phys. Lett. 29, 268, 269.
97. Mickelsen, R., Chen, W., 1981, Proc. 15th IEEE Photovoltaic Specialist Conf., 800–804.
98. Chen, W., 1987, Proc. 19th IEEE Photovoltaic Specialist Conf., 1445–1447.
99. Jensen, C., Wieting, R., 1995, Proc. 13th Euro. Conf. Photovoltaic Solar Energy Conversion, 1631–1633.
100. Woodcock, J., 1993, Proc. 14th Euro. Conf. Photovoltaic Solar Energy Conversion, 857–860.
101. Zweibel, K., 1999, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 59, 1–18.
102. Kazmerski, L., Ireland, P., White, F., Cooper, R., 1978, Proc. 13th IEEE Photovoltaic Specialist Conf., 184–189.
103. Mattox, D., 1998, Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing, Noyes Publ., Park Ridge, NJ.
104. Grindle, S., Smith, C., Mittleman, S., 1979, Appl. Phys. Lett. 35, 24–26.
105. Tanaka et al., 2001, Proc. 17th Euro. Conf. Photovoltaic Solar Energy Conversion, 989–994.
106. Binsma, J.J.M. and Van der Linden, H.A., 1982, Preparation of thin CuInS₂ films via a two-stage process. Thin Solid Films, Vol. 97, p. 237.
107. Pochettino, A., 1906, Acad. Lincei Rend. 15, 355.
108. Borsenberger, P.M., Weiss, D.S., 1993, Organic Photoreceptors For Imaging Systems, Marcel Dekker, New York.
109. Bube, R.H., 1960, Photoconductivity of Solids, Wiley, New York
110. O'Regan, B., Grätzel, M., 1991, Nature 353, 737.
111. Schön, J.H., Kloc, Ch., Batlogg, B. 2000, Appl. Phys. Lett. 77, 2473.
112. Shaheen, S.E., Brabec, C.J., Padinger, F., Fromherz, T., Hummelen, J.C., Sariciftci, N.S., 2001, Appl. Phys. Lett. 78, 841.
113. Kalyanasundaram, K., Grätzel, M., 1993, Metal Complexes as Photosensitizers in Photoelectrochemical Cells, in Kalyanasundaram K,

Grätzel M, Eds, Photosensitization and Photocatalysis Using Inorganic and Organometallic Compounds, 247–271, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands.

114. Choulis, A.S., Hoth, C.N., Schilinsky, P., and Brabec, J.C., , Advanced Materials, High Photovoltaic Performance of Inkjet Printed Polymer:Fullerene Blends,
115. Grätzel, M., 2004, J. Photochem. Photobiol. A 164.
116. Tulloch, G.E., 2004, J. Photochem. Photobiol. A 164, 209.
117. Kay, A., Grätzel, M., 1996, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 44, 99.
118. Gaudiana, R., Li, L., US Patent 6706963 B2.
119. Biancardo, M., West, K., Krebs, F.C., 2006, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 90, 2575.
120. Robert, F., 2003, Science 300, 1219.
121. Spath, M., Sommeling, P.M., van Roosmalen, J.A.M., Smit, H.J.P., van der Burg, N.P.G., Mahieu, D.R., Bakker, N.J., Kroon, J.M., 2003, Photovolt.: Res. Appl. 11, 207–220.
122. Green, M., 2003, Third Generation Photovoltaics: Advanced Solar Energy Conversion, Springer, New York.
123. Jackson, E.D., 1955, Trans. Conf. on Use of Solar Energy, Tuscon, Arizona, Oct.
124. Moon, R.L., James, L.W., Vander Plas, H.A., Yep, T.O., Antypas, G.A. and Chai, Y., 1978, Multigap solar cell requirements and the performance of AlGaAs and Si cells in concentrated sunlight, Conf Record, 13th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Washington, DC, 859-867.
125. Karam, N.H., Ermer, J.H., King, R.R., Hadda, M., Cai, L., Joslinn, D.E., Krut, D.D., Takahashi, M., Eldredge, J.W., Nishikawa, J.W., Cavicchi, B.T. and Lillington, D.R., 1998, High efficiency GaInP₂/GaAs/Ge dual and triple junction solar cells for space applications, Proceedings, 2nd World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Vienna, 6-10 July, 3534-3539.
126. Fan, J., Tsaun, B., Palm, B., 1982, Proc. 16th IEEE Photovoltaic Specialist Conf., 692.
127. Green, M., 2001, Prog. PV 9, 49–56.
128. Fortini, A., 1962, “La Conversion D’Energie Thermo-photoelectrique, L’Onde Electrique 442: 530-540.

129. Wedlock, B.D., 1963, Thermophotovoltaic energy conversion, Proc IEEE 51, 694-698.
130. Swanson, R.M., 1979, A proposed thermophotovoltaic solar energy conversion system, Proc IEEE 67: 446-447.
131. Green, M., 2000, Third Generation Photovoltaics: Advanced Structures Capable of High Efficiency at Low Cost. Proceedings of the 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference: 51.
132. Zhao, J., Wang, A., Yun, F., Zhang, G., Roche, D.M., Wenham, S.R., Green, M.A., 1997, 20,000 PERL silicon cells for the '1996 World Solar Challenge' solar car race, Progress in Photovoltaics: Research and Applications; 5: 269-276.
133. King, D.L., Schubert, W.K., Hund, T.D., 1994, World's first 15% efficiency multicrystalline silicon modules, Conference Record, 1st World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Hawaii, 1660-1662.
134. Tanaka, Y., Akema, N., Morishita, T., Okumura, D., Kushiya, K., 2001, Improvement of Voc upward of 600 mV/cell with CIGS-based absorber prepared by selenization/sulfurization, Proceedings of the 17th EC Photovoltaic Solar Energy Conference, Munich, 989-994.
135. Cunningham, D., Davies, K., Grammond, L., Mopas, E., O'Connor, N., Rubcich, M., Sadeghi, M., Skinner, D., Trumbly, T., 2000, Large area ApolloTM module performance and reliability, Conference Record, 28th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Alaska, 13-18.
136. Yang, J., Banerjee, A., Glatfelter, T., Hoffman, K., Xu, X., Guha, S., 1994, Progress in triple-junction amorphous silicon-based alloy solar cells and modules using hydrogen dilution, Conference Record, 1st World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Hawaii, 380-385.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Göksan Gül

Doğum Yeri : Ankara

Doğum Yılı : 1981

Medeni Hali : Evli

Eğitim ve Akademik Durumu:

Lise 1996 -1999

Lisans 1999 -2005

Yabancı Dil: İngilizce

İş Tecrübesi:

2007 – 2008 BMD Solar

2008 – 20.. Egeres Enerji Danışmanlık