T.C.
ERCİYES ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ
KOORDİNASYON BİRİMİ

PROJE BAŞLIĞI

Mürekkep püskürtme (Inkjet) yöntemi ile CdTe / CdS Tabanlı Güneş Pilinin elde edilmesi ve verim, optik, elektrik, yapısal özelliklerinin belirlenmesi (Tübitak Proje Kodu :(110T331)

Proje No:
DIP-12-4102

Proje Türü
Dış Kaynaklı ACİP

SONUÇ RAPORU

Proje Yürütücüsü:

Prof. Dr. Mehmet ARI
Fen Fakültesi/Fizik Bölümü

Araştırmacının Adı Soyadı

Tugba Çifci
Fen Bilimler Enstitüsü/Fizik Bölümü

Şubat 2014

KAYSERİ

TEŞEKKÜR

Bu projenin gerçekleşmesinde mali destekler sağlayan Tübitak'a (Proje no: 110T331) ve Erciyes Üniversitesi Araştırma Projeler Birimine (proje no: DIP-12-4102) ve üniversitemiz rektörü Sayın Prof. Dr. Fahrettin Keleştemur 'a proje ekibi olarak teşekkür ederiz.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
İçindekiler	4
Önsöz	5
Tablo ve şekil listeleri	6
Özet	8
Abstract	9
1. GİRİŞ / AMAÇ VE KAPSAM	10
2. GENEL BİLGİLER	11
3. Gereç ve yöntem	6
4. BULGULAR	18
CdTe ve CdS ince film tabakaların bireysel olarak oluşturulması	18
CdTe ince film verileri	26
Toz CdS ince film verileri	29
ITO kaplı camın elektriksel iletkenlik verileri	31
Güneş pil yapıların oluşturulması	32
CdS tabaka oluşturma aşaması	33
CdTe tabaka oluşturma aşaması	34
Arka metal kontak tabaka oluşturma aşaması	34
I-V ölçümleri ve verim hesabı	35
5. TARTIŞMA/SONUÇLAR	37
Öneriler	40
Kaynaklar	41

Önsöz

Bu proje çalışması ile mürekkep püskürtme (inkjet) yöntemi kullanılarak CdTe /CdS fotovoltaik pillerin fiziksel özelliklerinin ve performanslarının nasıl ve hangi mekanizmalarla değiştiği belirlenmesi gerçekleştirildi. Güneş pil yapıları toz haldeki CdS ve CdTe malzemelerinin farklı çözücü ve sıvılarla karıştırılarak ve homejen hale getirilerek inkjet püskürtme cihazı ile elektrotler arasına gelecek şekilde üstüste büyütülerek Güneş pil yapısı oluşturuldu. Bu işlemler yapılırken her tabaka oluşturulması sonrası, çözücü ve sıvı maddelerin tabakadan uzaklaştırılması için ısıl işlemlere tabii tutuldu. Her tabakanın bireysel oluşumu sonrası tabakaların termo-elektriksel, optik ve yapısal özellikler; TG/DTA, 4-nokta elektriksel ölçüm yöntemi, UV visible spektrofotometre, SEM, EDX, ve XRD analiz yöntemleri yardımıyla incelendi. Bunun yanısıra, fotovoltaik güneş pillerinin verimleri, verim ölçme sistemi(solar simulator) ile gerçekleştirildi. Ayrıca, bu ölçümlerden elde edilen deneysel sonuçlar, bu tip daha ucuz ve daha verimli fotovoltaik güneş pillerinin tasarlanması hakkında bilgi birikimine sahip olundu.

Bu proje çalışması finansal olarak TÜBİTAK tarafından desteklenmiştir.

Tablo ve şekil listeleri

Şekil 3.1. İnkjet malzeme püskürtme cihazına bir örnek

Şekil 4.1.1.1. Farklı kalınlıklarda ve farklı cins camlar üzerine püskürtülere büyütülen bazı film resimleri

Şekil 4.1.1.2. a) CdTe ince filmlerin elektriksel iletkenliğinin sıcaklığa göre değişimi b) CdTe ince filmlerinden birinin XRD deseni

Şekil 4.1.1.3. CdTe ince filmlerininin iki farklı büyütme oranları le elde edilmiş SEM mikrograf

Şekil 4.1.1.4. Bir CdTe ince filmin EDX analiz sonucu ve Cd ile Te oranlarını gösteren analiz.

Şekil 4.1.1.5. XRD desenlerinden üsteki (a) pikler 200 C de ısıl işleme tabii tutulan örneklerden birine aittir. Alttaki (b) XRD deseni ise 250 C ısıl işlem gören bir örnekten ölçülmüştür.

Şekil 4.1.1.6. Büyütmeler farklı, farklı filmlerden (sırasıyla 150 , 200 ve 200 C ısıl işlemle elde edilmiş örnekler) alınmış ince film SEM fotoğraf örnekleri

Şekil 4.1.1.7. 250 C de ısıl işleme tabi tutulan ince film EDX sonucu

Şekil 4.1.1.8. 250 C de ısıl işleme tabi tutulan örnek için iletkenlik-sıcaklık eğrisi. Sonuç diğer ince filmlere benzer olarak tipik yarıiletkenlik grafiğinin bir göstergesidir.

Şekil 4.1.1.9. CdTe için UV-Visible ölçüm sonucu

Şekil 4.1.2.1. Yukarıdan aşağıya doğru sırasıyla 100, 150, 200, 250, 300, 350 C ısıl işleme tabi tutulan CdS ince filmlerin XRD desenleri.

Şekil 4.1.2.2. a)150 C de ısıl işleme tabi tutulan CdS ince filmin SEM fotoğrafı, b) 350 C de ısıl işleme tabi tutulan ve çatlak oluşmasını gösteren CdS ince filmin SEM fotoğrafı.

Şekil 4.1.2.3. 350 C ısıl işleme tabi tutulan bir CdS ince filmin EDX analiz sonucunn grafiksel gösterimi

Şekil 4.1.2.4. 350 C de ısıl işleme tabi tutulan CdS ince film örneklerinden birisinin iletkenlik-sıcaklık gr Şekil 4.1.2.5. Farklı kalınlık ve camlar üzerine büyütülen CdS ince film resimleri afiği.

Şekil 4.1.2.6. CdS ince filmin iletkenliğinin sıcaklıkla değişimi
Şekil 4.1.2.7. CdS ince filmin XRD deseni
Şekil 4.1.2.8. CdS ince filmlerin farklı büyütme lerdeki SEM mikrografları
Şekil 4.1.2.9. CdS ince filmlerin EDX analiz sonucu
Şekil 4.1.3.1. Cama kaplı olan ITO nun elektrisel iletkenlik değeri (Ohm cm)$^{-1}$ olarak sıcaklığa bağlı değişimi

Şekil 4.1.7.1. Hazırlanan güneş pil örnekleri
Şekil 4.1.8.1. Güneş pil verim ölçüm cihazı
Şekil 4.1.8.2. Güneş pilin verim sonucunu

Özet

Son yıllarda, A^{II} ve B^{VI} grubu yarıiletkenler malzemelerin yasak enerji aralıkları güneş enerjisi spektrumu civarında olduğu için fotovoltaik hücrelerin üretiminde sıkça kullanılmaktadır. A^{II} ve B^{VI} grubunda yer alan CdTe ve CdS nin band enerji aralıkları sırasıyla 1.49 eV and 2.42 eV sahip olmaları ve güneş spektrumunun görünür bölgesi için yüksek soğurma kabiliyetine sahip olmaları nedeniyle, CdTe /CdS güneş pilleri birçok araştırmacının dikkatini çekmiş ve en çok çalışılan konular arasında yer almıştır. Bu pillerin üretiminde çoğunlukla geleneksel yöntemler kullanılmaktadır, buda onların maliyetini yükseltmektedir. Bu yüzden yeni kullanılmaya başlanan, oldukça kolay ve ucuz maliyetli mürekkep püskürtme (inkjet) yönteminin bu pillerin üretiminde kullanılması enerji maliyetlerini düşürülmesinde çok etkili olacaktır. Yapılan literatür taraması sonucu, CdTe /CdS fotovoltaik pillerin mürekkep püskürtme (inkjet) yöntemi ile şu ana kadar üretilmediğini göstermiştir. Aynı zamanda bu yöntemle üretilecek fotovoltaik pillerin verimlerinin kabul edilebilir sınırlar içinde olacağı öngörülmektedir.

Bu projede, mürekkep püskürtme (inkjet) yöntemi kullanılarak CdTe /CdS fotovoltaik piller üretilecek ve pili fiziksel özelliklerinin nasıl ve hangi mekanizmalarla performansını ve verimini etkilediği ortaya konuldu. Bunu yapmak için, üretilen fotovoltaik piller termo-elektriksel, optik ve yapısal özellikler; *TG/DTA*, 4-nokta elektriksel ölçüm yöntemi, UV visible spektrofotometre, SEM, EDX, ve XRD analiz yöntemleri yardımıyla incelendi. Bunun yanısıra, fotovoltaik güneş pillerinin verimi kurulacak olan bir laboratuar verim ölçme seti ile gerçekleştirildi. Son olarak, bu ölçümlerden elde edilen deneysel sonuçlar, bu tip daha ucuz daha verimli fotovoltaik güneş pillerinin tasarlanmasında kullanılacak bilgi birikimine sahip olundu.

Anahtar Kelimeler: Güneş pili, CdTe/CdS, inkjet püskürtme, XRD,SEM,EDX, iletkenlik

Abstract

Recently, A^{II} ve B^{VI} group elements are often used for the production of the photovoltaic cells because of their energy gab is nearly equal to the average energy of solar spectrum. On the other hand, CdTe and CdS taking place in A^{II} ve B^{VI} group have band energies 1.49 eV and 2.42 eV, respectively, and they have high absorption ability for the photons falling in the visible region of the solar spectrum. Therefore, this property of these materials has attracted the reseachers to pay attention and focused their studies on them. Mostly traditional methods are used in the production of these cells, but it causes a rise in their production cost. The usage of inkjet method which is very cheap and whose application is very simple in the production of these photovoltaic cells will be very effective in the reduction of the energy costs. Literature survaying has shown that CdTe /CdS photovoltaic cells have not been produced until now. At the same time, it is foreseen that the efficiency of the photovoltaic cells produced by using this method will be rather high.

In this project, CdTe /CdS photovoltaic cells have been produced by using inkjet method and then it has been shown how the physical properties of the materials and which mechanisms effect the performance and efficiency of these solar cells. To do this, the thermo-electrical, optical and microstructure properties of these produced photovoltaic solar cells have been investigated by means of 4-point probe method, SEM, EDX, TG/DTA, XRD and UV-visible spectrophotometer. Moreover, the efficiency of these developed photovoltaic solar cells has been determined using a laboratory set-up which has been established for this purpose. The experimental results obtained from measurements could be used for the designs of these type of photovoltaic solar cells which are cheaper and more efficient.

Keywords: Solar cell, CdTe/CdS, inkjet printing, XRD, SEM, EDX, conductivity

1. GİRİŞ / AMAÇ VE KAPSAM

Bir çok malzemenin farklı amaçlar için kullanılmaya başlanmasıyla, malzeme özellikleri hakkında bilgi ihtiyacı da artmaya başlamıştır. Yeni teknolojilerin üretilmesi ve dünyadaki üretim alanlarında yer almak için ülkelerin araştırma gruplarının bu yoğun araştırma-geliştirme çalışmalarında bulundukları herkesçe bilinen bir gerçektir. Ülkemizin bu alanlardaki eksikliğini kapatmak için çok fazla sayıda çalışmaya ve gayrete ihtiyaç olduğu açıktır. Bu proje ile ülkemizdeki bilimsel çalışmalara katkı sağlanması amaçlanmakta yukarıda bahsedilen yarıiletkenlerinden üretilen güneş pillerinin fiziksel özelliklerinin ayrıntılı şekilde ortaya çıkarılması ve iletim süreçlerinde rol oynayan mekanizmaların araştırması grubumuz tarafından bir hedef olarak görülmektedir.

Bu proje çalışmaının amacı; ülkemizin sahip olduğu güneş enerjisi potansiyeli bakımından hatırı sayılır ülkeler arasında yer almaktadır. Bu nedenle, güneş enerjisinden azami şekilde yararlanmamız gerekmektedir. Ülkemizde genellikle ısı enerjisi gereksinmesi için değişik güneş toplaçları gibi sistemler yardımıyla elde edilmektedir. Ülkemizde, direk elektrik enerjisinin elde ve bir çok amaçlar için kullanılmasının yaygınlaşmaya başlaması ile güneş pillerinin üretimi ve verimlerinin arttırılması ihtiyacının ortaya çıkarmaktadır. Özellikle güneş enerji santralleri ve temiz bir yakıt olan hidrojenin başta taşıtlar olmak üzere birçok yerde kullanılmaya başlaması ile birlikte güneş pil üretimini önemli hale gelmiştir. Bu nedenle, ucuz ve sürekli elektrik enerjisi sağlayan sistemlere gereksinim vardır. Bunların başında da fotovoltaik güneş pilleri gelmektedir. Gündüz güneş pilleri ile elde edilen enerji, su hidrolizi ile hidrejen elde etmede ve gece ise elde edilen bu hidrojenin katı oksit yakıt pillerinde(KOYP) kullanılması ile sürekli enerji üretim yapan tesisler günümüzde yaygınlaşmaktadır. Bu sistemlerin dezavantajı üretim maliyetlerinin yüksek oluşudur. Eğer bu sistemlerin maliyetleri düşürülebilirse o zaman bu sistemler suyun elektrolizi ile hidrojen üretmede kullanılacak en etkin sistem olacaktır. Bu nedenle araştırmacılar, özellikle güneş pillerini daha kolay ve ucuza mal edebilmek için yeni yöntemler üzerinde çalışmaktadırlar. Bu yöntemlerden biride mürekkep püskürtme (inkjet) yöntemidir. Bu yöntem son birkaç yılda özellikle ince yarıiletken filmlerin üst üste üretilmesinde kullanılmış ve son derece başarılı ve önemli sonuçlar elde edilmiştir. Bu yöntemle özellikle LED, OLED, organik ve inorganik malzemeli güneş pili, düz ekran üretimi ile ilgili çok yoğun araştırmalar yapılmış ve yapılmaktadır. Bu yöntemin seri üretime uygun hale getirilmesi konusunda da devam eden birçok araştırma çalışması vardır.

Bu proje çalışmasının amacı, hem çok pratik ve hem de çok basit bir sistemle çalışan bir yöntem olan inkjet püskürtme yöntemini kullanarak CdTe/CdS fotovoltaik pili elde etmek ve aynı zamanda bu sistemlerin üretimi, araştırılması ve performansını geliştirilmesi için bilgi

birikimine sahip olmaktadır ve bu amaç yerine getirilmiştir. CdTe/CdS güneş pil sisteminin yüksek verimli olmasının nedeni; bu malzemelerin enerji band aralıklarının güneş enerjisi uygulamalarında güneş enerjisini soğurma kabiliyetinin yüksek olması ve güneş spektrumunun en uygun bölümünü soğurabilme özelliğine sahip olmasıdır. Diğer taraftan, bu sistemler foton enerjini elektrik enerjisine dönüştüren sistemler olduğu için optoelektronikte ve telekomünikasyon alanlarında kullanılan devre elemanlarında da kullanılmaktadırlar.

Bu proje kapsamında laboratuar ortamında mürekkep püskürtme (Inkjet) yöntemi kullanılarak güneş pil prototipleri üretilmesi ve üretim sırasında ortaya çıkabilen problemlerin tespit edilmesi ve bu problemler çözülmeye çalışıldı ve büyük oranda başarıldı. Üretilen pillerin veriminin hangi parametrelere bağlı olarak değiştiği; TG/DTA, 4-nokta yöntemi, UV, SEM, EDX, ve XRD spektrometreleri yardımıyla alınan ölçüm sonuçları kullanılarak, belirlendi. Elde edilen bu sonuçlara göre mürekkep püskürtme (Inkjet) yöntemi kullanılarak daha verimli ve daha iyi verim ve özelliklere sahip güneş pillerinin nasıl üretilebileceği ve diğer hangi malzeme ve pil tipinin üretiminde nasıl kullanılabileceği öngörüsü yapıldı.

Bu çalışmada elde sonuçlar diğer araştırmacıların elde ettiği sonuçlarla karşılaştırılıp kullanılan malzemelerin ve yöntemin avantajları ortaya konulması gerçekleştirildi. Aynı zamanda, bu projede elde edilen güneş pillerinin prototiplerinin verimlilik açısından diğer yöntemlerle elde edilen güneş pilleri ile karşılaştırmaları yapılarak daha verimli güneş pillerinin seri üretiminin nasıl elde edileceği ortaya konulmaya çalışıldı.

Bu proje ile amaçlanan bir başka hedef olan; güneş pillerinin ve diğer optoelektronik devre elemanlarının üretimine daha uygun yarıiletken malzeme yapıları ortaya çıkarılması için bir öncü çalışma yapması büyük oranda gerçekleştirildi. Sonuç olarak, yapılan bu çalışmanın ülkemizin yeni teknolojileri üretmede yerini almasında ve araştırma-geliştirme ile bilimsel yayın faaliyetlerine katkıda bulunulması gerçekleştirildi.

2. GENEL BİLGİLER

Son yıllarda, II-VI elementlerden oluşan yarıiletken malzemeler üzerine çok sayıda çalışma yapılmaya başlanmıştır. Elektronik sanayinde yoğun olarak kullanılmaya başlanan bu malzemelerin yüksek saflıkta MBE(Molecular Beam Epitaxy) ve MOCVD(Metal-Organic Chemical Deposition) gibi yöntemler kullanılarak istenilen sistemlerin elde edilmesiyle bu alanda yapılan çalışmalar hız kazanmıştır[1-8]. Söz konusu II-VI elementlerden oluşan yarıiletken malzemelerin farklı bant yapılarına sahip olmaları nedeniyle en başta güneş enerji dönüşümü, optolektronik devre elemanları ve telekominikasyon alanlarında kullanılan devre

elemanlarının üretimine oldukça uygun olmaları gibi özelliklere sahip olmalarına bağlı olarak bu malzemeler araştırmacıların dikkatlerinin üzerlerine odaklanmasına neden olmuştur. Yarıiletken malzemelerden olan II-VI sütunlarındaki elementlerin kullanılması ile yarıiletkenin bant aralığında oldukça önemli değişimler olmakta ve üzerinde daha önce çok çalışma yapılan GaAs, AlGaAs gibi geleneksel III-V yarıiletkenlerinden çok farklı optik, manyetik ve elektriksel özellikler gösteren yarıiletken malzemelerin üretimine olanak sağlamaktadır. İkili, üçlü ve dörtlü element içeren yarıiletken bileşiklerin, yüksek hızlarda çalışan ve mikrodalga elektroniğinde, morötesi detektörlerde, yüksek yoğunluklu dijital okuma-yazma teknolojisinde kullanılmaya başlanmıştır [9-14]. Bu yarıiletken malzemeler ayrıca yakın-IR (Kızılötesi) bölgelerinde çalışabilen yarıiletken devre elemanların ve daha önce ihtiyaç duyulan mavi ve mor renkli laser ve ışık yayan diyod (LED) üretilmesine olanak sağlamıştır[9]. Özellikle güneş pillerin üretiminde bu malzemeler kullanılmaktadır. Bunlara ek olarak, uçak ve otomobil motorlarının daha verimli çalışmasını sağlamak için kullanılan detektörleri bu malzemelerden üretmek mümkün olabilmektedir. Hem küçük hem de büyük band aralığı ve yüksek hızlarda elektronik devreleri açma/kapama özelliklerine sahip olan bu malzemeler, silisyum ve GaAs tabanlı yarıiletkenlerin verimli kullanılamadığı alanlarda ve devre elemanlarının daha da minyatürize edilmesine olanak vermektedir.

Güneş pillerinde ve optoelektronik devre elemanlarının üretiminde kullanılan yeni yöntemlerden olan mürekkep püskürtme (Inkjet) yöntemi, son yıllarda kullanılmaya başlanmıştır [15-23]. Mürekkep püskürtme (Inkjet) yöntemi kolayca uygulanabilmesi ve ucuz maliyetli olması nedeniyle yaygın bir şekilde elektronik sanayide tercih edilmeye başlanmış bir yöntemdir.

Yarıiletken malzemeler olan özellikle CdTe, CdS, ZnO, InN, InP gibi malzemeler geniş bir uygulama alanında kullanılmaya başlanmış ve özelliklerinin araştırılması ile ilgili yoğun çalışmalar yapılmaya başlanmıştır[1-14]. Örneğin, bu malzemelerden yüksek performanslı devre elemanlarının üretilmesi mümkün olabilmektedir. Bu yapıların özellikle, optoelektronikte, güneş pillerinde, LED'lerde, mikrodalga uygulamalarında büyük avantajlar sağlamaktadır. Enerji band yapılarının katkılama işlemleri ile farklılaştırılması yeni ve istenilen özellikteki devre elemanlarının tasarlanabilmesine olanak sağlamaktadır[24-27].

Devre elemanı üretim aşamasında da mürekkep püskürtme (Inkjet) yöntemi de yerini almaya başlamıştır. Bu yöntemle, yarıiletken devre elemanlarında (entegre devreler, baskı devreleri, dirençler) görüntü teknolojisinde (LED, OLED, renk flitreleri), biyomedical teknolojilerde (sensör, array) üretim için kullanılmaya başlanmıştır[28-30].

II-VI elementleri olarak bahsedilen elementlerden elde edilen yarıiletken malzemeler geniş bir uygulama alanında kullanılmaya ve özelliklerinin araştırılması ile ilgili yoğun çalışmalar

yapılmaya başlanmıştır. Örneğin, bu malzemelerden farklı kalınlıklarda üst üste büyütülmesi ile elde edilen yarıiletken yapılar ile yüksek hızlarda çalışan ve yüksek performanslı devre elemanlarının üretilmesi mümkün olabilmektedir. Yapıların bu özellikleri, optoelektronikte, güneş pillerinde, LED'lerde, mikrodalga uygulamalarında büyük avantajlar sağlamaktadır. Bu yapılarda ortaya çıkan bir diğer özellik polarizasyon alanının oluşmasıdır. Bu da enerji band eğilmelerinin engellenmesine ve arayüzde (hetereointerface) yüksek elektron konsantrasyonunun oluşmasına neden olmakta ve yeni devre elemanlarının dizayn edilebilmesine olanak vermektedir[24-27].

Son zamanlarda inkjet yöntemi; yarıiletken devre elemanlarında (entegre devreler, baskı devreleri, dirençler) görüntü teknolojisinde (LED, OLED, renk flitreleri), biyomedical teknolojilerde (sensör, array) üretim için kullanıldığından popüler hale gelmektedir.[28-30].
İnce film güneş pillerinde, üst üste büyütülen yarıiletken maddelerin arayüzünde orgü uyuşmazlığı nedeniyle bazı sorun oluşabilmektedır. Özellikle foto soğurma bölge kalınlığı, soğurma uzunluğunu aşması mutlaka sağlanmalıdır. Yüksek verim için soğurma bölgesi yarıiletken maddesinin kalınlığının yaklaşık 1-2 μm den daha az olmasını gerektirmektedir. Verimliliği etkileyen diğer faktörler üst üste büyütülen tabakalarda kısa devre durumu, düşük shut direnci ve zayıf diyod yapısı önüne geçilmesi gerekir. Özellikle, faz sınırlarındaki arayüzeylerde oluşan durum yoğunluğunun derecesi arayüzey recombinasyon mekanizmasını etkilemektedir. Arayüzey örgü uyuşumu sağlanarak bu mekanizma etkisiz miktarlara indirgenebilir.

CdS ve CdTe tabakaların kaliteli ve düzgün bir şekilde üst üste büyütme işlemi inkjet yöntemi ile başarılabilir. İnce film güneş pillerin verimi, özellikle CdTe bulunanlar, arka kontak yapısı tarafından kuvvetle etkilenir. CdTe, metallerle yaptığı kontak iyi olmazsa, hole geçişini sağlayan ohmik kontak formu oluşmamaktadır. Bu sorun yine inkjet yöntemi ile elde edilen kaliteli üst üste tabaka büyütme ile giderilebilecektir. Benzer şekilde hole geçişi için bir başka sorun olan Schotky bariyer yüksekliği, yarıiletken ve metal arasındaki kontak arasında en uygun şekilde gerçekleşmelidirki güneş pil verimi istenilen seviyede olabilsin. Bunu sağlamak için en uygun metal seçimi yapılarak ve inkjet yöntemi ile püskürtülerek bu sorun kolayca giderilebilecektir. Özellikle CdTe ile temas sağlayan arka kontak (back contact) metalinin Al, Ni veya Ag seçilmesi bu sorunu büyük ölçüde giderecektir. Al, Ni veya Ag kullanımı arka kontak direncinin daha düşük olasını düşük maliyetle sağlayacaktır. Belki de bu metalleri kullanmada Ag kullanmanın tek dejavantajı CdTe içine nüfuz etmesi ve Ag'nin maliyet değeridir. Bunu engellemek için CdTe nin uygun oranda Sb ve N ile Katkılamakla (doping) yapılacaktır. Ayrıca, metal kullanımının çok az olması maliyet dezavantajı da ortadan kaldırmaktadır. CdTe ile metal kontak arasında oluşabilecek herhangi örgü yapı uyumsuzluğunu ortadan kaldırmak için, bu maddeler arasına ince Te tabakası yerleştirilebilir.

Te tabakasının büyütülmesi de, kullanılacak inkjet cihazı ile diğer tabakaların üst üste büyütülmesi gibi kolayca başarılabilecektir. Böylece güneş pilinde verimi etkileyecek bir unsur daha bertaraf edilmiş olacaktır.

CdTe ve CdS yarıiletken maddeler ise güneş pili üretimine uygun yarıiletken malzemelerdendir [31-33]. Çalışma grubumuzun bu maddelerin birçok özelliğini araştırmış [31-33] ve araştırmalarına devam ediyor olması, bu maddeleri seçmemizin nedenlerindendir.

Yapılan literatür taramasında çeşitli malzeme ve yöntemlerle ince film uygulamalarının yapıldığı anlaşılmaktadır. Ancak, organik malzemelerden [35] , polimer malzemelerden [36] yapılmış güneş pillerine mürekkep püskürtme (Inkjet) yönteminin uygulandığını görmekteyiz ve silikon güneş pillerinin elde edilmesinde de bu yöntemin uygulandığı [37] bilinmektedir. Literatüre bakıldığında inorganik malzeme olan CdTe/CdS alt tabanlar üzerine mürekkep püskürtme (Inkjet) yöntemi uygulanarak ince film çalışılması yapılmadığı görülmüştür. Ancak daha önce yapılan çalışmalardan anlaşıldığı üzere diğer malzemelere göre inorganik malzemelerden yapılmış güneş pillerinin verimi daha yüksektir. Püskürtme yöntemi ile CdTe/CdS tabanlı güneş pili yapımında kullanılmamıştır ve literatürde bu gibi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu da, yapılan çalışmanın özgünlüğünü oluşturmaktadır ve bu alandaki literatüre katkı ülkemiz adı sağlamaktadır.

3. GEREÇ VE YÖNTEM

Mürekkep püskürtme (Inkjet) yönteminde toz şeklindeki yarıiletken maddeler sıvı çözücülerle karıştırılarak farklı viskozite değerlerinde ve mürekkep kıvamına getirilebilmektedir. Viskozite derecesi kullanılan çözücülerin cinsine ve miktarına bağlı olarak ayarlanabilmektedir. İnkjet materyal printer cihazında kullanılacak yarıiletken malzeme bir veya birkaç çözücü (solvent) (Cholorbenzene, Toluene, propylen, glycol, etanol-isopropnol, hexane, o-dichlorobenzene, dodecane, bithiophene, oligothenes organik çözücüler, saf su vb.) birlikte kullanılması mümkündür. Örneğin cholorobenzene ana solvent olmak üzere %20-25 diğer ikincil solventlerle karıştırılarak malzemenin viskozite değeri istenilen biçimde ayarlanabilir. Böylece çoklu çözücü kullanımı ile bir sonraki aşama olan yüzey üzerine püskürtme işlemi sonrası çözücülerin malzeme yapısının temel özelliklerini bozmadan kontrollü bir şekilde uzaklaştırılması (kontrollü buharlaştırma, soğutma, sıcaklık değişimi, konveksiyon akı süreçlerinin uygun şekilde yapılması) daha uygun ve istenilen şekilde yapılabilmektedir. Seçilen çözücü güneş pil yapısında kullanılan yarıiletken maddelerle iyi uyum sağlayanlar arasında seçilmesi bir diğer önemli noktadır. Bunlara ek olarak ince film olarak büyütülecek

güneş pilin pasivizasyon özelliği de ömür uzunluğunu etkilemesi bakımında önemli olduğundan çözücü seçimi bu durumu olumlu yönde etkileyen şekilde yapılmalıdır. Ayrıca, güneş pili arka kontak yapısı öncelikle oluşturulmalı ve kullanılacak çözücünün vereceği muhtemel zararın önüne geçilmektedir.

İnkjet malzeme printer cihazının yarıiletken malzemeyi püskürtmesi esnasında yüzeye gönderdiği damla hacminin kontrolü, seçilen çözücü cinsine ve miktarına bağlı olduğundan uygun oranda malzeme-çözücü karışımı seçilmelidir. Bu da sinterleme esnasında üst üste büyütülen yarıiletken tabakaların herhangi bir yapı bozulmasını engellediği düşünülebilir. Aynı yöntemle püskürtülecek metal kontak yapılar, aynı noktalara dikkat edilerek, oluşturulmaktadır. Kullanılacak yarıiletken ve metal malzemelerin püskürtülecek damla kıvamı; viskozite, yoğunluk, sıvının yüzey gerilimine bağlı olmaktadır. Cihazdan püskürtülecek sıvı malzemenin kararlılığı, viskozite, yoğunluk, yüzey gerilimi ve püskürtme uç yarıçapına bağlı olmaktadır. Malzemenin üst üste istenilen kalitede büyütebilmek için yarıiletken madde+çözücü ile elde edilen sıvı üzerine püskürtülecek altlık(substrate) uyumlu ve etkileşimi istenilen özellikleri taşımalı ve kontrol edilebilir olması önemlidir.. Isıl işlem sonucu sistemden çözücünün uzaklaştırılması sonucu, yüzeyde kalan malzemenin viskozite değişimi sonrası oluşacak farklılaşma durumlara karşı altlıkla uyumu iyi ayarlanmalıdır. Bu da, kullanılan yarıiletken madde ve çözücü uyumu ile sağlanabilmektir. İki farklı çözücü birlikte kullanıldığında, yüksek yüzey gerilimine ve yüksek kaynama sıcaklığına sahip ana çözücü ile birlikte düşük yüzey gerilimli ve kaynama sıcaklığına sahip ikincil çözücü kullanılarak, buharlaştırma hızı ayarlanabilmektedir. Böylece kontrollü bir şekilde çözücüler tamamen sistemden uzaklaştırılabilir.

Güneş pilinin p-n ekleminin oluşturulmasında kullanılacak olan yarıiletken maddeler CdTe ve CdS parçacıklarının daha kararlı hale getirmek farklı işlemelerde yapılabilir. Örneğin, triglikolik asit (thioglycolic aside) veya 3-mercaptopropionic asitin su ile karıştırılması ile elde edilen çözücü %1-3 oranında polyvinyle alchol (PVA) ile iyice karıştırılarak yapılabilir ve malzeme parçacık kararlılığı kontrol edilebilir. Daha sonra çözücü buharlaştırılarak yarıiletken maddeler istenilen kararlılıkta olması sağlanabilmesi yöntemlerden biridir.

Yöntemin bir taraftan ucuz maliyetli diğer taraftan kolay ve seri üretimine uygun olması diğer güneş pili üretim yöntemlerine göre onu daha avantajlı duruma getirmektedir. Özellikle güneş pili üretimi açısında son derece uygun ve ucuz olması, üretim yöntemleri arasında gelecekte sıkça kullanılacağının bir göstergesidir. Diğer ince film üretim tekniklerine göre aşağıdaki avantajları saymak mümkündür:

1. x-y-z düzlemlerinde yüksek çözünürlükte uygulanabilmesi (mikro metre hassaslıkta)
2. Hızlı üretim

3. Düşük maliyet
4. Kontaksız yöntem
5. Gerçek zamanlı uygulanabilirlik
6. Bilgisayar kontrolü sayesinde istenilen desende ve ebatta malzeme büyütülebilmesi
7. Büyütülebilecek malzeme çeşitliliğinin fazla olması
8. m2 alana sahip büyüklükte ince filmlerin üst üste büyütülebilme olanağı,

gibi nedenlerden dolayı, inkjet yöntemi oldukça umut vaat eden bir yöntem olarak görülebilir.

Elde edilen sıvı şeklindeki kolloidal yarıiletken numune, piezoelektrik prensipler kullanan bir püskürtme aparatı (başlığı) ile istenilen hassaslıkta (µm mertebesinde) istenilen boyutlarda bir yüzeye püskürtmek mümkün olabilmektedir. Birden fazla sayıda püskürtme başlığı kullanılarak katkılama (doping) işlemi, oluşturulan yarıiletken yüzey üzerine püskürtülerek aynı yöntemle yapılabilmektedir.

Buna rağmen özellikle mürekkep kıvamında numune elde edilmesi parçacık boyutlarının küçük olmasını gerektirmesi düzgün yapı elde edilmesini engelleyen olumsuz faktörler gibi gözükmektedir. Fakat bu problemi çözmek, birçok malzeme büyütme teknikleri ile (sol-gel vb) toz malzeme boyutlarının istenilen boyutlarda elde edilmesi başarılmaya çalışılmıştır. CdS ve CdTe maddeleri farklı yöntemlerle sentezlenebilir. Örneğin, CdTe için 1 g Kadmiyum (II) asetat dihidrat(cadmium (II) acetat dihydrate) 10 ml lik etilen glikol ve 0.40 toz telleryum ile birlikte karıştırılarak argon gaz ortamında bir süre(10 dakika) mikrodalga radyasyonuna sürekli olarak 30 dakika maruz bırakılır ve 5000 dak/dev santifüjlenir. Elde madde etanol ile yıkanır ve vakum ortamında bir gece boyunca kurumaya bırakılırsa nano-kristal CdTe elde edilebilir.

CdS nano paçacıklı şeklinde elde edilmesi ise kadmiyumsülfat, amonyak, thiourea, hiydrazine ve saf su karışımından oluşan çözeltiden elde edilebilir. Buradaki kimyasal olaylar oluşum şekli; thiourea, hydrazine, amonyak ve saf sudan oluşan kimyasal banyonun etkileşmesi sonucu kadmiyum sülfür (CdS) elde edilir. Hidrazin'in fonksiyonu ortamda kadmiyumla kompleks oluşturmak ve oluşan kadmiyum kompleksinden kontrollü bir şekilde ortama iyonlarını vermektir. Böylece, sulu ortamda hidroksit iyonu oluşturarak thioureadan iyonunu açığa çıkarmaktadır. Açığa çıkan iyonu kadmiyum kompleksinden kontrollü bir şekilde açığa çıkan iyonu ile kadmiyum sülfürü (CdS) oluşturmaktadır. Oluşan iyonları, thiourea ile bazik ortamda iyonunu açığa çıkarmaktadır. Açığa çıkan iyonları, kadmiyum sülfürlerin çözeltide yavaş ve düzgün olarak çöktürülmesini sağlarlar. Ortamdaki toplam reaksiyon şöyle oluşmaktadır. Kullanılacak CdTe ve CdS maddeleri ticari olarak da satılanlarla colloidal sıvı sistem oluşturularak ve doğrudan elde edilen biçimi de kullanılabilir. Bu çalışmada bu şekildeki malzemeler daha çok kullanılmıştır.

Kullanılacak püskürtme cihazı şekil-2 de gösterilmektedir. Cihazın kullanımının esnekliği sayesinde ve malzeme koyma haznesinin portatifliği ve kolayca değiştirilebilir olması nedeniyle farklı malzemeleri püskürtme son derece kolay olabilmektedir ve farklı hazne kullanımı ile farklı maddelerin püskürtülmesi mümkün olabilmektedir. Ayrıca püskürtme yapılan altlık sıcaklığı istenildiğinde 60 ve 70 C kadar ısıtılabilmektedir. Bu da yarıiletken tabaka ile altlık olarak kullanılan cam gibi maddelerin birbirleriyle çok iyi temas oluşturmaları sağlanabilmektedir.

Şekil 3.1.

İnkjet malzeme püskürtme cihazına bir örnek

Günümüzde mikrometre boyutlu malzeme büyütme ile ilgili sorunlar püskürtme yöntemlerinin geliştirilmesiyle ortadan kalkmaktadır. Mürekkep püskürtme (Inkjet) büyütme yöntemi kullanılarak güneş pillerini istenilen boyutlarda, yapılarda, özelliklerde ve verimlilikte üretilmeleri laboratuarımızda mümkündür. Ayrıca farklı kimyasal yöntemlerle nano ve mikro boyutlu parçacıklardan malzemeler üretmek mümkün olabilmektedir. Organik çözücüler kullanılarak yarıiletken malzemeler mürekkep kıvamına getirilebilmektedir. Mürekkep püskürtme (Inkjet) yöntemi ile altlıklara (Indium Thin Oksit(ITO), alüminyum folyo veya plastik iletken tabaka) üzerine püskürtülen yarıiletken malzemelerden uygun boyutlarda ve kalınlıkta elde güneş pilleri elde edilebilmektedir. Bu malzemelerin elde edilmesinde kullanılan mürekkep püskürtme (Inkjet)yöntemi perde-baskı (screen printing) ve diğer püskürtme yöntemlerine göre daha kolay ve maliyeti çok daha az olmaktadır. Ayrıca istenilen boyutlarda (m2 boyutlarına kadar) ve kalınlıkta (µm ve katları) numune kolayca hazırlanabilmektedir.

Malzemelerin elektriksel ve mikro yapı özellikleri Erciyes Üniversitesinde bulunan araştırma ve ölçüm merkezinde yapılırken, optiksel özelliklerin tayini Mersin Üniversitesinde yapılmıştır.

Yukarıda kısaca belirttiğimiz amaç ve kapsam doğrultusunda, inkjet yöntemi ile güneş pillerin üretimi için, piezoelektriksel prensiplerle çalışan, ana yarıiletken madde, katkı maddesi ve

güneş pili elektrotlarının oluşturulması ile güneş pil yapısının büyütülmesi gerçekleştirlmiştir. Kullanılan İnkjet yöntemi ile kontrollü olarak istenilen özelliklerde farklı yarıiletken maddeli, doping konsantrasyonlu ve farklı iletken elektrot biçimli güneş pillerinin üretimi gerçekleştirildi. İletken elektrotlar ise inkjet cihazının bir başlığının haznesine epoxy maddesi ile karıştırılarak mürekkep kıvamına getirilen gümüş boya ile yapıldı. Elde edilen örnekler farklı sıcaklıklarda ısıl işleme tabii tutularak epoxy'nin örnekten uzaklaştırılması sağlandı. Bir bilgisayar yardımı ile kontrol edilen inkjet sistemi ile istenilen yarıiletkenlerden ve farklı elektrot desenli güneş pili prototipi yapılması mümkün olmuştur. İnkjet sisteminin modifiye edilmesiyle, seri üretime uygun hale getirilmesinin başarılması düşünülebilir.

Projenin yürütülmesi esnasında, çalışmalarımız aşağıda verilen sırayla yapıldı.

1. Numune hazırlamak için kullanılacak inkjet cihazının alınmasından sonra örnekler hazırlandı.
2. İnkjet yöntemi ile hazırlanan güneş pil örneklerinin optiksel, elektriksel ve mikro yapı analiz ve ölçümleri yapılmaya başlanacak ve malzemelerin özelliklerini etkileyen faktörler belirlendi.
3. Örneklerin elektriksel özelliklerinin sıcaklıkla nasıl değiştiği 4-nokta probe yöntemiyle ölçüldü. Güneş pillerin verimi, verim ölçüm sistemi ile yapıldı.
4. Güneş pil örneklerinin I-V değerleri tespit edilerek I-V karakteristik eğrileri elde edildi.
5. Kullanılan malzemelerin miktarına göre ince film örneklerinin iletkenlikleri incelendi.
6. Pillerin yüzey alanlarına göre verimleri araştırıldı.
7. Fiziksel parametrelerin belirlenmesinden sonra, sonuçların tutarlılığı kontrol edildi.
8. Elde edilen sonuçlardan malzemelerin özelliklerinde etkili olan fiziksel mekanizmaların belirlenmesi çalışmaları yapıldı.
9. Elde edilen sonuçlar ayrıntılı bir şekilde değerlendirilecek ve hangi güneş pil yapılarının daha verimli olduğu ve seri üretime uygunluğu tartışıldı.
10. Kullanılan inkjet yönteminin diğer yarıiletken malzemelere uygulanabilirliğinin araştırılması yapıldı.

4. BULGULAR

CdTe ve CdS ince film tabakaların bireysel olarak oluşturulması

CdTe ve CdS ince filmlerin inkjet püskürtme yöntemi ile oluşturulması iki farklı şekilde gerçekleştirilmiştir. Bireysel malzeme tabakası oluşturması aşağıdaki gibi adımlar izlanerek yapılmıştır.

i. Kimyasal sentezleme yöntemi ile elde edilen CdTe ve CdS sulu çözeltinin inkjet sistemi ile püskürtülerek elde edilmesi,

ii. Toz halindeki CdTe ve CdS maddeleri sıvılarla birlikte kullanılarak Ballmil öğütme aygıtı ile parçacık boyutlarının düşürülmesi ve elde edilen kolloidal sistemin inkjet cihazı ile püskürtülerek elde edilmesi,

iii. Cam+ITo+CdS+CdTe+Arka Metal Kontak, tabakaların üst üste büyütülerek güneş pil yapısı oluşturulması ve karakterizasyon ve verim ölçümlerin yapılması.

Projenin ilk dönemde yapılan çalışmalar aşağıdaki gibi özetlenebilir.

a) Gerekli literatür araştırması yapıldıktan sonra güneş pil yapısının nasıl dizayn edileceği, hangi boyutlarda olacağı, hangi maddeler, çözücüler ve hangi altlık (substrate) malzemelerin kullanılacağına karar verilmesi için çalışmalar tamamlandı. Güneş pil örneklerinin hazırlanmasında gerekli bu maddelerin gelişme raporlarına revizyon istenmesi nedeniyle gecikmeli de olsa alımları gerçekleştirildi.
b) CdTe ve CdS maddelerini içeren sulu çözeltiler kimyasal olarak nasıl elde edileceğinin araştırması yapıldı ve bunun için hangi yöntemin kullanılacağının tespiti yapıldı.
c) CdTe ve CdS maddelerinin inkjet püskürtme yöntemi ile ince film güneş pil yapısı oluşturma için, püskürtme cihazında kullanılabilir hale getirilmesi için en uygun sıvı ve çözücülerin tespiti yapıldı.
d) Püskürteme cihazında malzemelerin uygun duruma getirilmesi için sıvı CdTe ve CdS maddelerin içeren kollodial sistem, bu maddelerin toz halleri bilyeli öğütme değirmeninde (ball mill) parçacık boyutlarını düşürülmesi için öğütme işleminin nasıl yapılacağının tespiti yapıdı.
e) CdTe, CdS ince film tabakalarının oluşturulması esnasında cam altlıklarla oluşturacakları reaksiyonlar araştırıldı. Altlık üzerinde toplanma, dağılma gibi olumsuzlukların oluşmasına neden olmayan ve parçacıklarının birbirlerine daha iyi bağlanmasını sağlayan ikili ve üçlü çözücü kombinasyon araştırması yapılarak kullanılabilecek en uygun sıvı ortam+parçacık ilişkileri belirlendi. Ayrıca sıcaklık etkisinin ince filmler üzerinde oluşturacağı etkinin nasıl olacağının araştırması yapıldı.
f) CdTe ve CdS ince filmlerden sıvı madde ve çözücücülerin nasıl ve hangi sıcaklık değerlerinde uzaklaştırılacağı ile ilgili ısıl işlemler süreçlerinin deneysel olarak yapılış süreçleri tespit edildi. Isıl işlem sonucunda ince filmlerin yapısal özelliklerin, hangi fiziksel koşullarda kaliteli ince filmlerin elde edilebileceği ile ilgili çalışmalar gerçekleştirildi. Tek,

ikili ve üçlü ısıl işlem durumunda, her çözücü için madde ortamından uzaklaştırılmasının hangi sıcaklıklarda gerçekleştirileceği ve sürekli ısıl işlem durumlarının ince film yapısına etkileri ile ilgili tespit çalışmaları yapıldı.

g) Cam yüzey ile doğal p tipi yarıiletken özellik gösteren CdTe arasında kullanılacak ara metal madde kullanımının getireceği avantaj ve dezavantajların neler olabileceğinin araştırması yapıldı. Bu ara metallerin (Cu veya Mo olabilir) CdTe yapısına nüfuz etmemesi için ne gibi işlemlerin gerçekleştirileceğinin araştırması gerçekleştirildi. Bu maddelerin güneş pil yapısı özellikleri ve verim üzerindeki etkilerinin araştırması yapıldıktan sonra gerek olup olamamasının kararı verildi.

h) CdTe ve CdS maddeleri ile şeffaf elektrot için kullanılacak İndiyum Tin Oksit (ITO) arasındaki ilişki ve özellikleri ile ITO kaplı hangi özellikte cam altlık kullanılacağının araştırması yapıldı. Ayrıca, cam üzerine kaplanmış olan ITO elektrotunu yüzey direnç değerinin etkisinin nasıl ve ne şekilde olacağı belirlendi.

Böylece, projenin ilk aşamasında gerçekleştirilen çalışmalarla, güneş pil örneklerin üretimi için gerekli bütün hazırlıklar tamamlanmış oldu. Bir sonraki 6 aylık dönemde gerçekleştirilecek aşamaların neler olacağı kararı verildi.

İkinci dönemde, CdTe ve CdS ince filmlerin hazırlanması, kimyasal yöntemle sentezlenen sulu çözetilerin ITO kaplı cam üzerine inkjet cihazı ile püskürtülmesi ile gerçekleştirilmesi için çalışmalar yürütüldü.

İkinci dönemde yapılan çalışmalar aşağıdaki gibi özetlenebilir.

a) Kimyasal yolla elde edilen sıvı ortamdaki CdTe ve CdS maddelerinin inkjet püskürtme yöntemiyle ince film hale getirilmesi için en uygun kimyasal sentez yöntemleri belirlenerek elde edilen filmlerin deneysel ölçümleri yapıldı.

b) Püskürteme cihazında malzemelerin uygun duruma getirilmesi için sıvı ortamında CdTe ve CdS maddelerin en uygun viskosite değerleri viskozitemetre cihazı kullanılarak belirlenmiştir.

c) CdTe ve CdS ince filmlerin oluşturulması esnasında çözücü, bağlayıcı ve sıvı malzemelerin uzaklaştırmak için hangi sıcaklık değerlerinin ve film kalitesi etkisi incelendi.

d) Projede hedeflenen güneş pil yapısında kullanılacak ince filmler öncelikle bireysel olarak elde edilmiştir ve özellikleri deneysel olarak (XRD, SEM, EDX ve elektriksel iletkenlik) yapılmıştır. CdS ve CdTe ince filmleri cam üzerine büyütülmüş ve film oluşumu başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçların analizi yapılarak aşağıda verilmiştir. İnce filmler oluşturulurken, hangi maddeler, çözücüler ve altlık (substrate) kullanılmış, malzeme ile altlık (cam) üzerinde en uygun filmlerin nasıl oluşacağı tespit edilmiştir.

Ayrıca, Indium Tin Okside(ITO) iletken madde kaplı camın iletkenlik ölçümleri yapılmış ve güneş pil yapısına uygun olduğu belirlenmiştir.

e) Bunlara ek olarak ince filmlerde oluşan mikro çatlakların belirlenmesi yapıldı ve çatlak oluşum mekanizmaların ortaya çıkarılması ile ilgili çalışmalar yapıldı. Çatlakların giderilmesi için çözücü cinsi ve miktarı, ısıl işlem sıcaklığıi püskürtme hızı ve sıklığı gibi etkili olabilecek durumlara göre ince filmlerin oluşturulması tekrarlandı. Buna rağmen, mikro çatlaklar giderilemediğinden, ince film üst üste aynı madde püskütülerek giderilmeye çalışıldı. Bu da filmlerin kalınlığını artmasınayol açtı.

Elde edilen bazı CdS ve CdTe ince film örneklerin karakterizasyonu bu dönemde yapılmıştır. Cam üzerine püskürtme işlemi ile elde edilen ince filmlerin XRD, EDX, SEM ve elektriksel iletkenlik ölçümleri yapılmıştır sonuçlar aşağıdaki gibidir.

CdTe ince film verileri

Cam üzerine büyütülen bazı CdTe ince filmlerin özelliklerini belirlemek için yapılan deneysel sonuçlardan aşağıdaki veriler elde edilmiştir. En uygun CdTe ince filmleri aşağıda kullanılan yöntemi kullanılarak CdTe içeren sıvı çözelti ile elde edilmiştir.

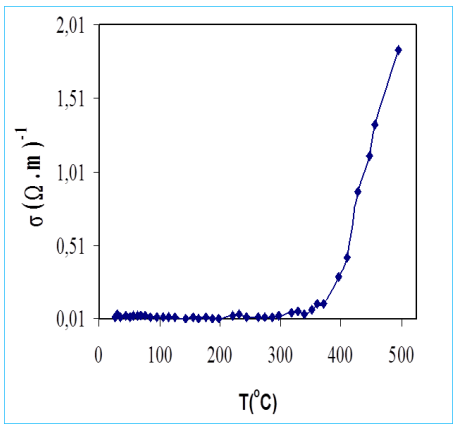
Çözeltideki filmi oluşturacak iyonların reaksiyonunun yavaşlatılması esasına dayanmaktadır. Temizlenmiş cam alt tabanlar, hazırlanmış çözelti içerisinde belirli bir zaman daldırılarak camın yüzeyinde ince filmler oluşturulur. Çözeltinin pH değeri, sıcaklığı ve çözeltinin konsantrasyonu kontrol edilebilmesi ince film oluşturması sağladı. Hazırlanan CdTe ince filmlerinin optik özelliklerinin ölçülebilmesi için cam alt tabanların iki yüzeyinde oluşan filmler oluşturuldu. (Daldırma yöntemi)
Bir CdTe ince filmi oluşturmak için 100 ml'lik bir çözelti; 10 ml 1M kadmiyum sülfat, 5 ml triethanolamine (TEA), 10 ml % 25'lik amonyak, 30 ml sodyum tellerosülfat, 45 ml saf su bileşenlerinden oluşmuştur. Hazırlanan çözelti uygun temiz bir behere konulup karıştırıldı. Böylece film üzerinde düzensiz parçacık çökelmesi ile film kalitesinin bozulması önlenmiş oldu.

CdTe yukarda belirtilen miktarlarda çözücü maddeler birlikte kullanıldı ve manyetik karıştırıcı ile 2 saat karıştırılmıştır. Daha sonra püskürtme cihazı ile cam üzerine püskürtülmüştür. Elde edilen sıvı çözeltinin viskozitesi yaklaşık 7-8 cP olarak viskozitemetre ile ölçüldü.

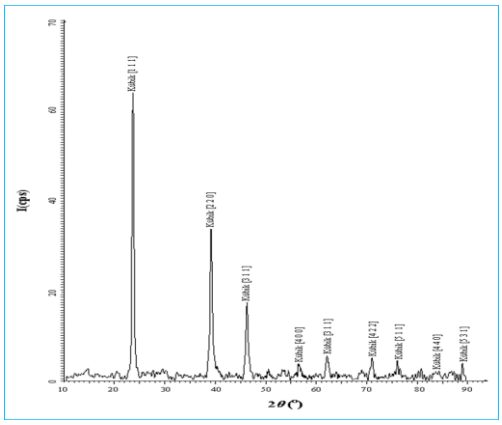
Püskürtme işlemi ile elde edilen ince filmler farklı sıcaklık ve sürelerde ısıl işleme tabi tutulmuş ve aşağıdaki deneysel ölçümler gerçekleştirilmiştir.

Aynı işlemler CdTe filmler de CdS ince filmlere benzer olarak kolloidal çözelti şeklinde alfa-Terpinoel + Toluen kullanılarak hazırlandı ve farklı kalınlıklarda farklı cins cam üzerine püskürtülerek elde edildi.

Şekil 4.1.1.1. Farklı kalınlıklarda ve farklı cins camlar üzerine püskürtülere büyütülen bazı film resimleri

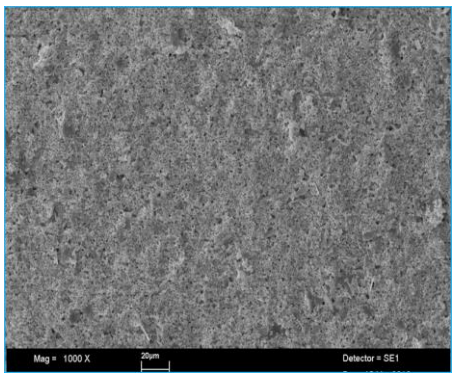


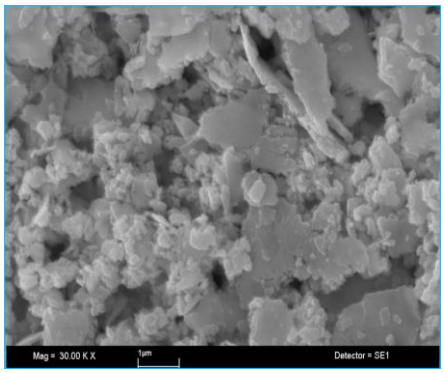
(a)



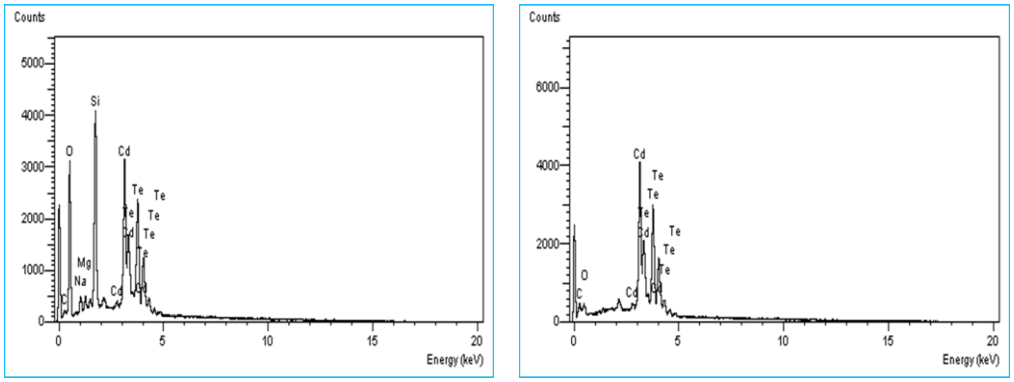
(b)

Şekil 4.1.1.2. a) CdTe ince filmlerin elektriksel iletkenliğinin sıcaklığa göre değişimi b) CdTe ince filmlerinden birinin XRD deseni





Şekil 4.1.1.3. CdTe ince filmlerininin iki farklı büyütme oranları le elde edilmiş SEM mikrograf ı

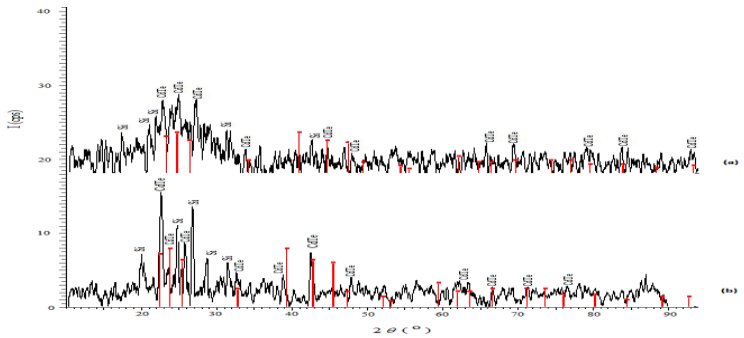


Şekil 4.1.1.4. Bir CdTe ince filmin EDX analiz sonucu ve Cd ile Te oranlarını gösteren analiz.

CdTe filminin SEM görüntülerinden tüm bölgelerinde düzenli olmayan grainlerin dağılımı gözükmektedir. EDX sonuçları da ince film yapısındaki CdTe miktarlarını verilmektedir. Sıcaklığın artmasıyla CdTe ince filminin elektriksel iletkenlik değerleri $2.42x10^{-2}$ $(Ohm\ m)^{-1}$'den 1.84 $(Ohm\ m)^{-1}$ 'e değişmektedir.

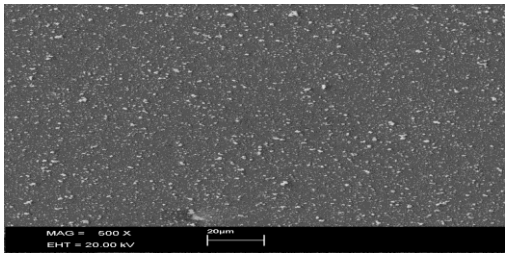
CdTe filminin XRD spektrumunu kübik tek kristal faz oluştuğunu göstermektedir ve litertatürde verilen hkl değerleri ile birebir örtüşmektedir.

Cam üzerine oluşturulan CdTe ince filmlerin XRD ölçümleri yapılarak pik desenleri EVA ve WinIndex paket programı ile analiz edilmiştir. Cam ve ince film yapı nedeniyle XRD piklerinden Cd ve Te piklerini ayırtmek bir hayli zor olmuş fakat pikler hangi maddelere ait olduklarının ayrımı başarılabilmiştir. Filmin polikristalvari yapısı XRD desenin kristal yapılarınki gibi net bir şekilde elde edilmesi mümkün kılmamıştır ama yine de Cd ve Te pikleri indislenebilmiştir. Aşağıda en iyi XRD desenleri verilmiştir. Püskürtme işlemi ile cam üzerinde oluşturulan sonra da ısıl işleme tabii tutulan örneklerin XRD desenleri yaklaşık benzer olduğu görülmüştür.



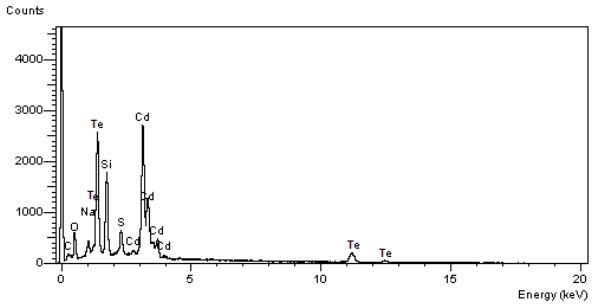
Şekil 4.1.1.5. XRD desenlerinden üsteki (a) pikler 200 C de ısıl işleme tabii tutulan örneklerden birine aittir. Alttaki (b) XRD deseni ise 250 C ısıl işlem gören bir örnekten ölçülmüştür.

İnce filmlerin SEM ölçümlerinden mikro yapı açısından büyük benzerlikler gösterdiği belirlenmiştir. Isıl işlem sıcaklıkları belirlenirken öncelikle çözücü ve bağlayıcı uzaklaştırma amaçlı olduğu için ısıl işlem sıcaklıkları (150, 200, 250 C) arasında büyük farklılıklar olmaması nedeniyle SEM fotoğraflarda benzerlik olması beklenen bir sonuç olduğu söylenebilir. Çok sayıda SEM fotoğrafı arasında en uygun olanları aşağıda verilmiştir. Bu fotoğraflar ince filmlerin cam üzerinde iyi bir şekilde oluştuğunu göstermektedir. Büyütme oranı en yüksek SEM mikrografında da bu kaliteli film yapı görülmektedir.



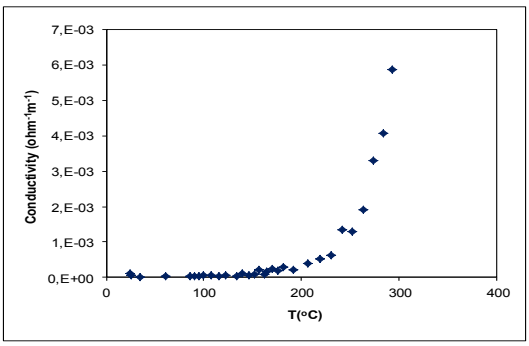
Şekil 4.1.1.6. Büyütmeler farklı, farklı filmlerden (sırasıyla 150 , 200 ve 200 C ısıl işlemle elde edilmiş örnekler) alınmış ince film SEM fotoğraf örnekleri

SEM ölçümleri esnasında ince film yapısındaki maddelerin elementsel oranlarını gösteren energy dispersive x-ray analiz (EDX) ölçümleri de alınmış ve filmlerin CdTe olduğu bir başka yöntemle de kontrol edilmiştir. Cam üzerine büyütüldüğünde Cd ve Te piklerinin yanı sıra cam yapısında yer alan Si, O, C, Na ve S pikleri de gözlenmektedir. Hazırlanan bütün CdTe ince filmlerde benzer pik yapıları gözlenmiştir. Isıl işlem sıcaklık artışı ile elementsel oranlarda bir değişme gözlenmemiştir. Bunun nedeni basitçe ısıl işlem sıcaklıkları arasında fazla bir farklılığın olmaması olduğu düşünülebilir.



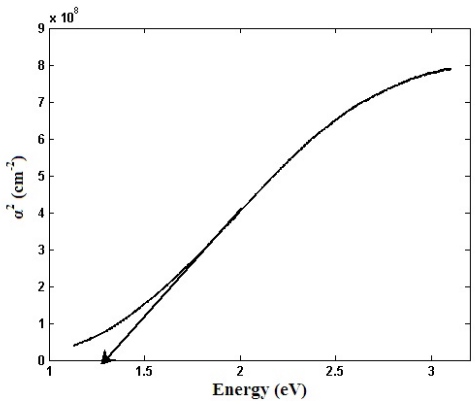
Şekil 4.1.1.7. 250 C de ısıl işleme tabi tutulan ince film EDX sonucu

CdTe ince film örneklerden farklı ısıl işlemlere tabi tutulan kaliteli bazı örneklerin elektriksel iletkenlik ölçümleri sıcaklıkla değişimleri 4-nokta probe ölçüm yöntemi ile yapılmıştır. Laboratuvarımızda bulunan ve oda sıcaklığından 1200 C ye kadar sıcaklıklarda iletkenlik ve özdirenç ölçümleri bu sistemle gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ölçüm sonuçlarından bazıları aşağıdaki gibidir.



Şekil 4.1.1.8. 250 C de ısıl işleme tabi tutulan örnek için iletkenlik-sıcaklık eğrisi. Sonuç diğer ince filmlere benzer olarak tipik yarıiletkenlik grafiğinin bir göstergesidir.

Hedeflenen güneş pil yapısında kullanılacak ince filmlerin XRD, SEM, EDX, ölçümlerin yanı sıra UV visible ölçümlerine de devam edildi.
Bu dönemde yapılan UV visible ölçümlerinin tipik bir örneği aşağıda verilmiştir. Pil yapısında kullanılan ve bireysel olarak cam üzerine püskürtülüp oluşturulan CdTe için UV visible sunucu kullanılarak yasak enerji aralığı Eg literatür verilerine uygun bulunmuştur. Benzer sonuçlar diğer tabaka türleri için de bulunmuştur.



Şekil 4.1.1.9. CdTe için UV-Visible ölçüm sonucu

CdS ince film verileri

CdS ince film oluşturulması için CdS içeren çözeltinin hazırlanması kimyasal sentez yöntem ile de gerçekleştirilmiştir.. Böylece daha homojen bir sıvı çözelti elde edilmiştir. Elde edilen bu sıvı çözelti viskositesi yaklaşık 3-4 cP civarında olduğundan, inkjet cihazı en ideal sıvı çözelti olarak kullanılmış ve cam yüzeyine püskürtülerek ince filmler elde edilmiştir. CdS sıvı çözeltisi hazırlanması aşamasında aşağıdaki verilen adımlar takip edilmiştir.
Kullanılan bu metot sonucunda CdS molekülleri çözeltideki iyonlar arasında kimyasal tutunmalar sonucu elde edilmiştir. İnce filmlerin fiziksel özellikleri sıvı çözeltinin sıcaklığına, pH'ına, altlık tabakaların çeşitliliğine ve kimyasal tepkimelerin Cd^{+2} ve S^{-2} iyonlarını sağlayan maddelerin çözeltideki konsantrasyon ilişkileri gibi parametrelere bağlıdır.
CdS ince filmleri, kadmiyum sülfat ($CdSO_4$), amonyak (NH_3), tiyourea ($SC(NH_2)_2$), hidrazine (NH_2-NH_2), saf su (H_2O) karışımından oluşan çözeltiden elde edilmiştir.

Bir CdS filmi oluşturmak için 50ml'lik çözelti aşağıdaki bileşenlerden hazırlanmıştır:

-5 ml 1M $CdSO_4$ çözeltisi

-5 ml 1.4M tiyourea

-5 ml 2.25M hidrazine

-5 ml % 25'lik amonyak

-30 ml saf su

Buradaki kimyasal olaylarda, $CdSO_4$, tiyoure, hidrazin, amonyak ve saf sudan oluşan kimyasal banyonun etkileşmesi sonucu (CdS) kadmiyum sülfür ince filmi oluşmaktadır. Hidrazinin fonksiyonu ortamda kadmiyumla kompleks oluşturmak ve oluşan kadmiyum kompleksinden kontrollü bir şekilde ortama Cd^{+2} iyonlarını vermektir. NH_3 ise sulu ortamda hidroksit iyonu oluşturarak tiyourea'dan S^{-2} iyonunu açığa çıkarmaktır.Açığa çıkan S^{-2} iyonu kadmiyum kompleksinden kontrollü bir şekilde açığa çıkan Cd^{+2} iyonu ile kadmiyum sülfürü (CdS) oluşturmaktadır. Burada kimyasal tepkimeler şöyle oluşmaktadır:

$$CdSO_4 \rightarrow Cd^{+2} + SO_4^{-2}$$

$$Cd(NH_3)_4^{+2} \leftrightarrow 4NH_3 + Cd^{+2}$$

$$(NH_2)_2CS + OH^- \rightarrow CH_2N_2 + H_2O + HS^-$$

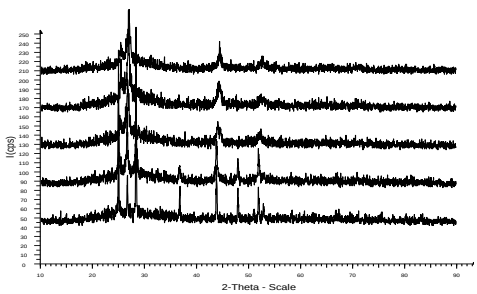
$$HS^- + OH^- \rightarrow S^{-2} + H_2O$$

Oluşan OH^- iyonları, tiyourea ile bazik ortamda S^{-2} iyonları,kadmiyum sülfürlerin çözeltide yavaş ve düzgün olarak çöktürülmesini sağlarlar. Ortamdaki toplam reaksiyon şöyle oluşmaktadır:

$$Cd(NH_3)_4^{+2} + SC(NH_2)_2 + 2OH^- \rightarrow CdS + CH_2N_2 + 4NH_3 + 2H_2O$$

Bu hazırlama işlemleri sonucunda istenilen viskozitede ve elektriksel iletkenlik özelliklerine sahip sıvı çözelti hazırlanmış ve püskürtme cihazında kullanılarak ince filmler oluşturulmuştur.

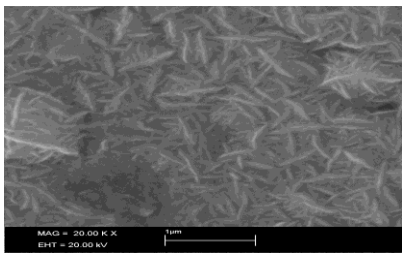
Cam üzerine püskürtülerek elde edilen bir çok ince film CdS örnek, daha sonra ısıl işlem tabi tutularak CdS dışında çözeltide kullanılan maddelerin ince film yapısından uzaklaştırılması gerçekleştirilmiştir. Isıl işlemler CdS ince filmleri için 100, 150, 200, 250, 300, 350 C de yapılmıştır. Aşağıdaki XRD pikleri yukardan aşağıya sırasıyla bu sıcaklıklardaki ısıl işlem gören cam üzerindeki CdS ince filmlerinden ölçülmüştür. XRD desenlerde görülen ilk şiddetli ve birbirlerine yakın pikler Kükürt(S) pikleri ile camdaki maddelerin pikleri varken daha geniş ve yüksek teta açılarında görülen pikler Cd ait piklerdir. Pikler Cd ve S piklerini net bir şekilde gösterirken, cam daki Si, O gibi pikleri de içermektedir. XRD pik analizi XRD Bruker 800 cihazından elde edilmiş ve EVA ve WinIndex paket programları ile analiz edilmiştir.



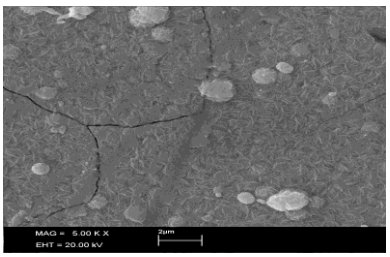
Şekil 4.1.2.1. Yukarıdan aşağıya doğru sırasıyla 100, 150, 200, 250, 300, 350 C ısıl işleme tabi tutulan CdS ince filmlerin XRD desenleri.

CdS için elde edilen SEM fotoğrafları benzer mikro yapıları göstermektedir. Aşağıda verilen Fotoğrafların farklı oranlarda büyüklükleri görülmektedir. Farklı ısıl işlemlere tabi tutulan CdS ince filmlerde de yapı büyük oranda benzerlikler vardır. Bazı ince film örneklerinde mikro çatlaklar oluşmuştur. Bu mikro çatlaklar genellikle göreceli olarak yüksek ısıl işleme (300, 350 C) tabi tutulan örneklerde görülmüştür. Aşağıda verilen şekil b de açıkça bu çatlaklar görülmektedir. Hemen Hemen bütün örneklerde ayrıca nano boyutlarda çubuksu bir kristallenme olduğu görülmektedir. Yüksek sıcaklık ısıl işlem gören ince filmlerin kaliteis ve iletkenlik değerleri istenilen özellikte olmasına rağmen mikro çatlaklar güneş pil

performansını önemli oranda etkili olduğu sonucuna varılmıştır. Düşük ısıl işlem sıcaklıklarında ise ince filmin özellikle iletkenliği istenilen değerlerde daha düşük ölçülmüştür. Yapılarındaki çubuksu yapıların düşük iletkenliğe neden olduğu düşünülmektedir. Bu ince filmler daha sonra iade edileceği gibi güneş pil yapılmasında uygun olmadı sonucuna ulaşılmıştır. Bu tür filmlerin kullanıldı güneş pil yapılarının çok düşük verime sahip olduğu ölçülmüştür.



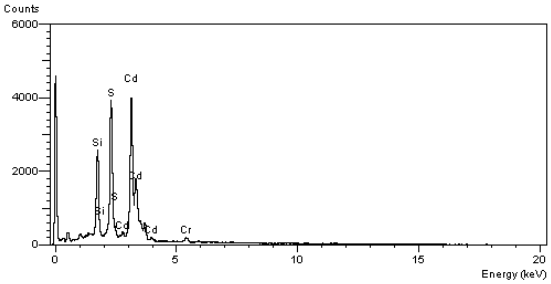
(a)



(b)

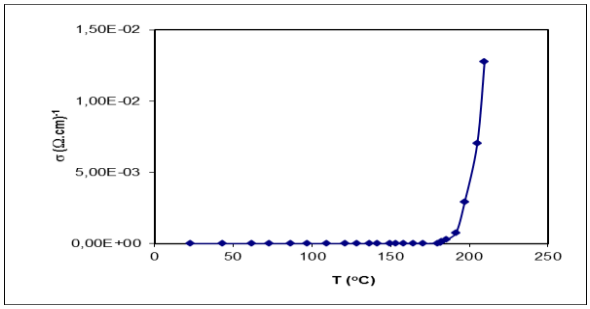
Şekil 4.1.2.2. a)150 C de ısıl işleme tabi tutulan CdS ince filmin SEM fotoğrafı, b) 350 C de ısıl işleme tabi tutulan ve çatlak oluşmasını gösteren CdS ince filmin SEM fotoğrafı. Bu film de çatlak olmasına rağmen diğer ince film örneklerde rastlanan çubuksu yapı da açıkça görülmektedir.

İnce film içeriğini belirlemek için SEM ölçümleri ile birlikte ölçülen EDX verilerinde Cd ve S pikleri net bir şekilde görülmektedir ve oransal olarak beklenen değerleri göstermektedir. Ayrıca altlık olarak kullanılan cam yapısındaki elementlerin (Si, Cr, vb) pikleri de görülmektedir.



Şekil 4.1.2.3. 350 C ısıl işleme tabi tutulan bir CdS ince filmin EDX analiz sonucunn grafiksel gösterimi

CdTe ince filmleri için yapılan elektriksel iletkenliklerin sıcaklıkla değişim ölçümleri CdS ince filmleri için de yapılmıştır. Bu örneklerin elektriksel iletkenliğin sıcaklıkla değişimi aynı yöntem olan 4-nokta probe yöntemi ile yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar kaliteli ince filmlerin beklenildiği gibi yarıileken karakter göstermektedir. Farklı ısıl işemlerde tutulan ince filmlerin benzer iletkenlik özelliği gösterdiği görülmüştür. Bazı CdS ince filmlerin iletkenlik-sıcaklık grafikleri aşağıda verilmiştir.

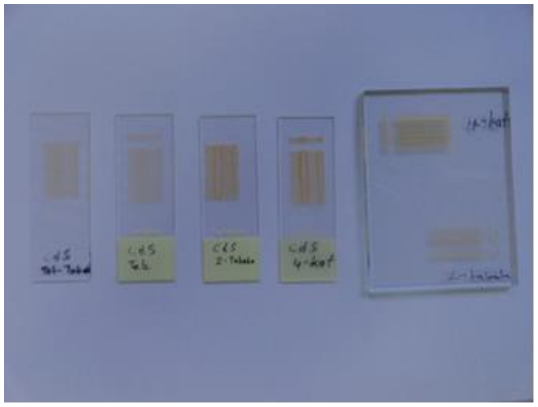


Şekil 4.1.2.4. 350 C de ısıl işleme tabi tutulan CdS ince film örneklerinden birisinin iletkenlik-sıcaklık grafiği.

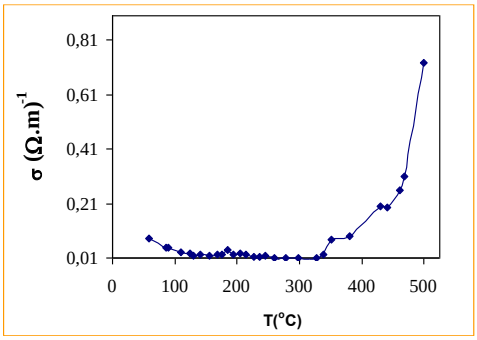
Grafik diğer örneklerden biraz farklı olarak 180 C de iletkenliğin aniden yükselişini göstermektedir. Aynı tipik yarıiletkenlik karakteristik bu grafikte de görülmektedir.

Toz CdS kullanılması:

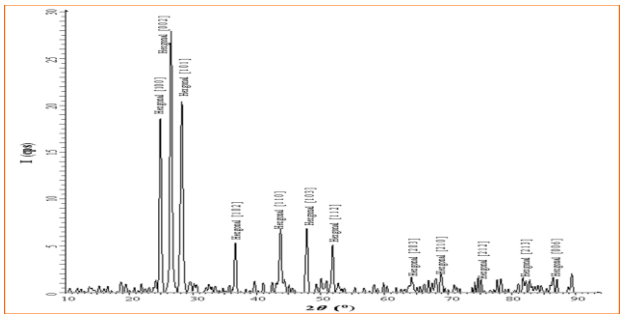
Projenin ücüncü döneminde daha önceki filmlerden farklı olarak CdS tozlar alfa-terpinoel +toluen sıvıları ile birlikte kolloidal çözelti olarak hazırlandı. Bu sulu çözelti ball milling (bilyeli değirmen) ile öğüte işlemine tabii tutuldu. Hazırlanan CdS 'lü kolloidal çözelti inkjet sistemi ile farklı cins camlar üzerine püskürtülerek ince filmler hazırlandı ve SEM, EDX,XRD ve 4-nokta probe yöntemi ile karakterizasyon ölçümleri yapıldı sonuçlar aşağıdaki gibi elde edildi.



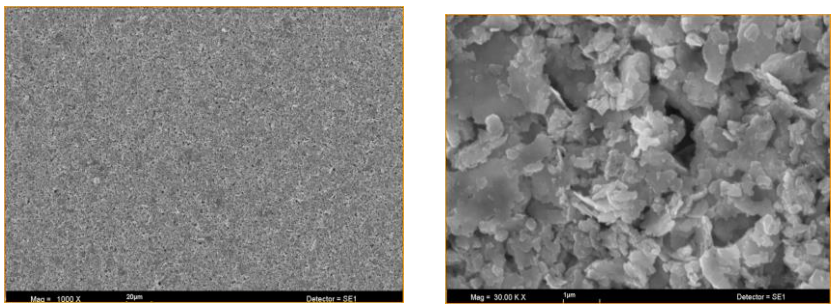
Şekil 4.1.2.5. Farklı kalınlık ve camlar üzerine büyütülen CdS ince film resimleri



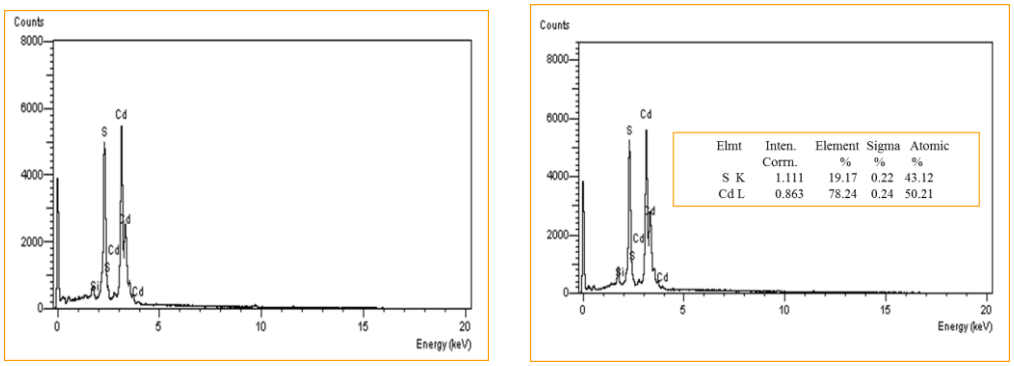
Şekil 4.1.2.6. CdS ince filmin iletkenliğinin sıcaklıkla değişimi



Şekil 4.1.2.7. CdS ince filmin XRD deseni



Şekil 4.1.2.8. CdS ince filmlerin farklı büyütme lerdeki SEM mikrografları



Şekil 4.1.2.9. CdS ince filmlerin EDX analiz sonucu

CdS filminin SEM görüntüleri CdS filminin tüm bölgelerinde düzenli olmayan grainlerin dağılımı gözükmektedir. Bununla birlikte filmler altlık yüzey üzerine çok iyi bir şekilde kaplanmıştır. Buna bağlı olarak EDX sonuçları verilmektedir.Ayrıca, CdS filminin XRD spektrumunu hekzagonal tipi tek kristal faz oluştuğunu göstermektedir. Litertatürdeki hkl değerleri ile birebir örtüşmektedir.

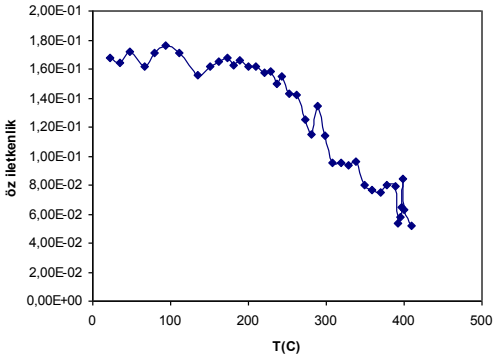
Filmlerin elektriksel ölçümleri 4-nokta ölçüm metodu ile ölçüldü. Keithley 2400 güç kaynağı sabit bir akım sağlamak için kullanıldı ve bilgisayar kontrolünde interface kart aracılığıyla 2700 multimeter ile potansiyel ölçüldü. Filmlerin sıcaklığı K-tipi termalçift ile kontrol edildi.

Filmlerin elektriksel iletkenlik ölçümleri $25\ ^0C \leq T \leq 500\ ^0C$ sıcaklık aralığında gerçekleştirildi. Elektriksel iletkenlik sıcaklığın artmasıyla üstel olarak artmaktadır. Yarıiletken karakteristiğini doğrulayan eğim şekillerde görülmektedir. Sıcaklığın artmasıyla CdS ince filminin elektriksel iletkenlik değerleri $7.97x10^{-2}$ $(Ohm\ m)^{-1}$'den $7.26x10^{-1}$ $(Ohm\ m)^{-1}$ 'e değişmektedir.

ITO kaplı camın elektriksel iletkenlik verileri

İletkenlik ölçümleri Indium Tin Oxide (ITO) kaplı cam için de tekrarlanmıştır. Elde edilen sonuçlarda ITO nun elektrot olarak kullanmaya elektriksel olarak elverişli olduğu görülmüştür.

Elektriksel iletkenliğin sıcaklıkla değişimini gösteren grafik aşağıdaki gibidir.



Şekil 4.1.3.1. Cama kaplı olan ITO nun elektrisel iletkenlik değeri (Ohm cm)$^{-1}$ olarak sıcaklığa bağlı değişimi

Bu çalışmaların sonucunda, güneş pil yapısında kullanılması düşünülen CdTe ve CdS ince filmler bireysel olarak cam üzerine büyütülmesi gerçekleştirilmiş ve bir sonraki aşama olan bu filmlerin üst üste büyütülerek p-n eklem yapısının meydana getirilmesi ve elektrotların bu yapı ile bağlantısı aynı püskürtme yöntemi kullanılarak oluşturularak güneş pil yapıları meydana getirilecektir. Böylece, güneş pil örneklerin üretimi için gerekli bilgiler elde edilmiştir.

Bu aşamalarda sonra yapılan çalışmalarda, CdTe ve CdS ince filmlerin hazırlanması, CdTe ve CdS doğal yarıiletken maddelerin toz halleri uygun çözücülerle birlikte kullanılarak ve Ball Mill öğütme cihazı ile öğütülerek parçacık boyutlarının düşürülmesi ile hazırlanan kolloidal sıvı sistemlerinin ITO kaplı cam üzerine inkjet cihazı ile püskürtülmesi ile gerçekleştirildi.

Elde edilen Kollodial sistem sıvılarının İnkjet cihazında kullanılarak hazırlanan ince film CdTe ve CdS örneklerinin, SEM, EDX ve XRD analizleri ve elektriksel özellikleri 4-nokta probe yöntemi kullanılarak deneysel ölçümler yapıldı.

Güneş pil yapıların oluşturulması

Projenin son çalışma aşamalarında, güneş pil yapısını bir bütün olarak oluşturmak için çalışmalar devam edilmiştir. Güneş pil yapısındaki farklı malzemelerle elde edilen ince film tabakalarının üst üste inkjet cihazı ile püskürtülerek oluşturulması çalışmalarına başlanmıştır.

Proje çalışmalarında güneş pil yapısının oluşturma aşamaları aşağıdaki gibi özetlenebilir.

a) Indium Tin Okside(ITO), metal kontaklar, CdS ve CdTe ince filmleri cam üzerine ve birbirleri üzerine büyütülmesine devam edilerek elde edilen örneklerin karakterizasyonu ve analizlerinin yapılmasına çalışmaları bitirildi.

b) ITO, CdTe, CdS ve metal elektrotların inkjet püskürtme yöntemiyle ince film hale getirilmesi için gerekli püskürtme, uygun viskozitede çözelti oluşturma ve ısıl işlem süreçler belirlendiğinden bu doğrultuda güneş pil yapısının oluşturulmasına çalışmaları geçildi.

c) Cam altlık üzerinde en uygun ince filmlerin nasıl oluşacağı çalışmaları, ITO iletken seffaf madde üzerine CdS ve CdTe ince filmlerin ve metal kontakları üst üste oluşturulması çalışmaları tamamlanarak güneş pil yapıları elde edildi.

d) Oluşturulan güneş pillerin verim ölçümleri solar simulasyonla ölçülerek yapıldı ve proje çalışması tamamlandı.

Güneş pil yapılması elde edilirken, ayrıca güneş pil yapısında kullanılan malzemelerin ince film özelliklerinin belilenmesine ve ince film iyileştirme çalışmalarına devam edildi. Elde edilen ince filmlerin karakterizasyon ölçümleri tekrarlandı ve kaliteli ince filmlerin elde edilmesi için optimizasyon çalışmaları yapıldı. İnce filmlerin homojenliğini ve kararlı yapı oluşmasına engel olunan faktörler, çözücü türleri, inkjet püskürtme parametreleri(inkjet printer başlığındaki piezolektrik çalışma koşulları belirlenmesi ile örneğin uygulanan voltaj, frekans, kullanılan püskürtme delik sayısı, püskürtme tekrarlanma sayısı, püskürtme süresi vb) değiştirilerek, belirlendi. Böylece, güneş pil yapısında kullanılacak en uygun ince film oluşturma koşulları belirlendi.

Bunlara ek olarak, B planında verilen, ince filmlerin farklı yöntemlerle elde edilmesi (spin coating, daldırma yöntemi) çalışmaları da yapıldı. Fakat istenilen özellikte kaliteli filmler elde edilemediğinden ve en kaliteli filmler inkjet püskürtme yöntemi ile yapılanlar olduğundan güneş pil yapısının oluşturulmasında inkjet püskürtme tekniği kullanıldı.

Daha sonra istenilen özelliklerde ince film oluşmasını sağlayan şartlar ve püskürtme parametreleri kullanılarak, ince filmlerin üst üste büyütülmesi aşamalarına geçildi.

CdS tabaka oluşturma aşaması

Proje hedefinde belirtildiği gibi güneş pil yapısının oluşturulması için indiyum kalay oksit(Indium Tin Oxide-ITO) kaplı cam altlık üzerine daha önce bahsedildiği gibi çözücülerle mürekkep kıvamına getirilmiş olan ve ince film tabaka oluşturma kullanılan CdS kolloidal sistem kullanılarak ince film tabaka inkjet printer ile püskürtülerek oluşturuldu. Bu

aşamalarda, Cam altlık + ITO + CdS yapıları üst üste meydana getirilmiş olundu. CdS tabakası, püskürtülürken ITO tabakasının bir bölümünün açıkta kalmasını sağlayarak, iletken bağlantıların yapılmasına olanak verecek ve daha küçük alan kaplayacak şekilde gerçekleştirildi. CdS tabaka yapısında bulunulan çözücülerin tabaka yapısında uzaklaştırılması için uygun sıcaklıklarda kül fırınlar kullanılarak belli sürelerde ısıl işleme tabii tutuldu. CdS ve ITO buharlaşma sıcaklığı, çözücülere göre çok daha yüksek olduğundan, CdS maddesi dışında sadece çözücü olan ve ince film yapıda istenmeyen diğer maddeler tabakalardan uzaklaştırılmış oldu. Elde edilen örnekler mikroskop altında incelenerek en homojen ve kaliteli görünenlerin seçimleri yapılarak bir sonraki tabaka oluşturma aşamasına geçildi.

CdTe tabaka oluşturma aşaması

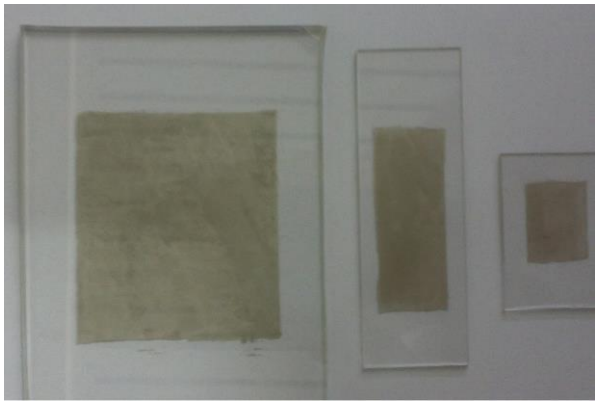
CdS tabakasının cam+ITO üzerine oluşturma işlemlerine benzer şekilde, Cam+ITO+CdS tabakalı kaliteli örnekler kullanılarak, üzerlerine CdTe Tabaka oluşturma işlemine geçildi. Bunun için daha önce belirtildiği gibi, kaliteli ince film oluşturmada kullanılan uygun çözücüler ile karıştırılmış ve homojen hale getirmek ve toz parçacık büyüklüklerini azaltmak için ball mill öğütme işlemine tabii tutulan ve kolloidal sistem haline getirilen mürekkep kıvamındaki sıvı, inkjet printer kartuşuna enjekte edilerek ve uygun printer kullanma parametreleri ayarlanarak, cam+ITO+CdS tabakalı örnekler üzerine CdS tabakanın kapladığı alan büyüklüğünde ve ITO nun belli kısmını açıkta bırakacak şekilde püskürtüldü. Böylece, Cam+ITO+CdS+CdTe tabakalarından oluşan örnekler hazırlanmış oldu. CdS tabakasından çözücülerin uzaklaştırılması işlemine benzer şekilde, kullanılan çözücülerin uzaklaşmasını sağlayacak sıcaklıkta ısıl işlemler aşamasına, kül fırınlar kullanılarak geçildi ve çözücüler CdTe tabakalarından uzaklaştırılmış oldu. Bu aşamada CdTe buharlaşma sıcaklığının yüksek olması ve çok daha düşük sıcaklıklarda buharlaşan çözücülerin kullanılmasına dikkat edildi.
Bu sürecin sonunda Cam+ITO+CdS+CdTe üst üste büyütülmüş tabakalı örnekler elde edilmiş olundu. Elde edilen bu örneklerin kaliteli olanları mikroskop altıda incelenerek seçimi yapıldı ve son tabaka oluşturma aşaması olan olan arka kontak oluşturma aşamasına hazır hale getirilmiş oldu.

Arka metal kontak tabaka oluşturma aşaması

Bu aşama için, iletken gümüş boya kullanıldı. İnkjet printerın püskürtmesine uygun hale getirilen ve ticari olarak satın alınan gümüş boya uygun organik çözücü kullanılarak mürekkep kıvamına getirildi. Daha sonra printer kartuşuna enjekte edilerek püskürme

işlemine hazır hale getirildi. Daha önce hazırlanmış olan cam+ITO+CdS+CdTe tabakalı örnekler inkjet printer'a yerleştirilerek, iletken gümüş boya püskürtme işlemi, CdS ve CdTe tabakalarının alanı büyüklüğünde gerçekleştirildi. Püskürtme işlemi gerçekleştirildikten sonra örneklerden çözücünün uzaklaşma işlemi için hava ortamında ve oda sıcaklığında bir gün süre ile bekletildi. Böylece, Cam+ITO+CdS+CdTe+Arka Kontak(Gümüş) tabalarının üst üste büyütüldüğü güneş pil yapısına sahip örnekler hazırlanması tamamlanmış oldu.

Hazırlanan farklı boyutlardaki bazı güneş pil örnekleri aşağıdaki verilmiştir.



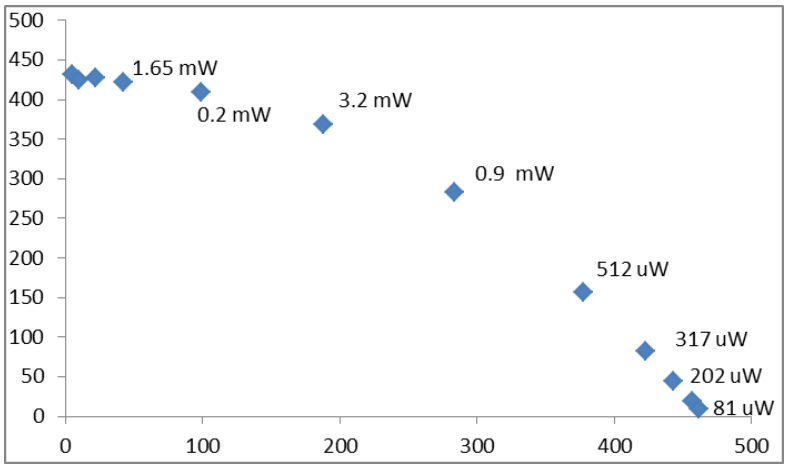
Şekil 4.1.7.1. Hazırlanan güneş pil örnekleri

I-V ölçümleri ve verim hesabı

İstenilen kalitedeki güneş pil yapılı örneklerin verimleri, grubumuz tarafında imal edilen verim ölçüm cihazı (solar simülatör) ile yapılmıştır. Xenon lamba kullanılarak verim ölçüm cihazı, ne kadar ışık gücünün güneş pil üzerine düştüğünü ölçmek ve bir foto diyot değeri ile karşılaştırma yapmak için verimi belli ticari güneş pil numunesi kullanılarak cihaz kalibrasyonu yapılmıştır. Cihazın kalibrasyonu için, TES-1333 Solar powermetre kullanılmıştır. Solar power metrenin ölçüm aralığı 2000 W/m2 ve çözünürlüğü 0.1 W/mm2 dir. Spekral response değeri ise 300-1000 nm aralığındadır. Fotodiyot olarak ise GaP Large area photo diode kullanılmıştır. Roithner LaserTechnik GmbH tarafından üretilen photo diyodun 525 nm peak dalgaboylu duyarlığı sözkonusudur. Ölçüm cihazının akım duyarlılığı 0.1 µA ve ölçüm aralığı 2 µA-200 mA aralığında iken voltaj duyarlılığı 0.001 V ve voltaj ölçüm aralığı, 0-20 V değerindedir.

Xenon lambanın cm^2 üzerine gönderdiği ışık güç miktarı foto diyot ile hazırladığımız örnek güneş pillerine ne kadarlık ışık gücü verildiği belirlendikten(Pi) sonra örnek güneş pilde oluşan akım ve voltaj ölçüm cihazıyla ölçüldü. Güneş pil üzerine düşen ışık değeri fotodiyot ile W/cm^2 olarak ölçülmüş ve güneş pil üzerine ne kadar giriş yaptığı bu şekilde belirlenmiştir. Güneş pilinin bu giriş gücüne karşılık ne kadar enerji ürettiği, cihazla akım (I) ve voltaj değerinin ölçülmesi ile belirlendi.

Aşağıdaki grafik, proje çalışmasında hazırlanmış olan bir güneş pil prototipinin ürettiği akım, voltaj ve fotodiyotun gösterdiği giriş ışık gücü ölçümünü göstermektedir. Grafiğin x ekseni Voltajı mV olarak, y eksen akım mikro Amper(µA) olarak göstermektedir. Veri noktaları üzerindeki rakamlar ise fotodiyodun ölçtüğü giriş ışık gücünü göstermektedir.



Şekil 4.1.8.1. Güneş pilin verim sonucunu

Hazırlanmış olan güneş pilin ürettiği akım ve voltaj değerlerini kullanarak güneş pilinin çıkış gücü(Po=IxV) hesaplandı. Örnek güneş pili üzerine gönderilen giriş gücü ile örnek güneş pil yüzeyi ve ölçülen çıkış gücü çarpımına oranından hazırlanan güneş pilinin verimi mW/cm^2 olarak belirlendi.

%Verim=(Pi/(AxPo))x100

Bulunan sonuçlar %2 ile %2.5 aralığında bulunmuştur.

Bilindiği gibi, güneş pil verimlerinin ölçümü ile ilgili standart bir ölçüm yöntem üzerinde görüş birliği bulunmamaktadır. Bu yüzden, bazı araştırma grupları, farklı dalga boylarında ışık kullanarak güneş pil üzerine gönderilen foton giriş gücü olan Pi ölçümü yapılmaktadır. Bu şekildeki aynı dalgaboylu ışığın oluşturduğu, I-V ölçümleri yapılarak da çıkış gücü değeri Po

değeri hesaplanmaktadır. Benzer şekilde bu yöntem kullanılarak aydınlık ve karanlık şartlarda I-V ölçümleri yapılarak, verim değeri orteya konulmaktadır.

Bu çalışmada ise doğrudan verim değerinin ölçüldüğü solar simülatör kullanıldığı için ayrıca, aydınlık-karanlık I-V ölçümüne gerek kalmamaktadır. Ölçüm cihazı hem giriş gücünü (Pi) ve hem de çıkış gücünü (Po) ölçtüğünden doğrudan verim değeri belirlenebilmektedir. Bu çalışmada da bu tür ölçüm yöntemi ile farklı yüzey alanına sahip güneş pil yapıları üzerine gönderilen ışık gücü ve üretilen fotoakım ve potansiyel farkı aynı anda doğrudan cihaz aracılığla ölçülmüş ve hem giriş ışık gücü hemde güneş pilinin ürettiği çıkış gücü belirlenerek yukardaki gibi grafikler elde edilmiştir. Literatürde verilen yöntem kullanılaak verim değeri hesaplanmıştır.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Sonuç olarak, projede hedeflenen amaçlar doğrultusunda, ince film yapılarak üst üste büyütülmüş ve güneş pil yapıları oluşturulmuştur. Nce film tabakaların bireysel olarak özellikleri belirtilen yöntemlerle saptanmış ve farklı yüzeyli güneş pil yapıların performansı solar simülatör cihazı ile verimi hesaplanarak belirlenmiştir.

Proje çalışması aşamalarında bazı maddelerin üst üste büyütülmesinde bazı sorunlar oluşmuştur. Özellikler CdTe ve CdS tabakalarının püskürtülmesinden sonra sıvı ve çözücülerin uzaklaştırılması aşamalarında uygulanan ısıl işlemler esnasında ince film tabakalarda çatlamalar gerçekleşmiş ve üst üste bulunan tabakalardaki maddelerin birbirleri içene girmeleri durumu ortaya çıkmıştır. Bu sorunun giderilmesi içinn ince filmlerin çatlamasına neden olan faktörler belirlenmeye çalışmış ve düşünülenden daha fazla deneysel çalışma ve ölçümler yapılması gerekmiştir. Bu da, cihaz ve sarf malzeme alımınızdaki gecikmelerle birlikte düşünüldüğünde, hedeflenen zaman içinde güneş pil yapılarının oluşturulmasını engellemiş ve projenin tamamlanması için ek süre gerektirmiştir.

Verilen ek sürede, güneş pil yapısının oluşturulması için gerekli CdTe, CdS, ITO cam ve metal elektrot tabakalarının büyütülmesi ve oluşturulması hedeflenen iş-plan doğrultusunda gerçekleştirilmiştir. Özellikle inkjet püskürtme cihazının kartujları, malzeme dolum aparatları, colloidal çözelti için gerekli çözücü ve toz malzemelerin elimize geç ulaşması bu zorunlu gecikmeye neden olsa da güneş pil yapıların farklı yüzeylerde oluşturulma çalışmalarına devam edilmiştir.

Güneş pil yapısında kullanılacak olan tabakalar bireysel olarak cam altlıklar üzerine iki farklı yöntem kullanılarak başarı ile oluşturulmuş ve bu tabakaların üst üste büyütülmesi çalışmalarına başlanmıştır. Daha önceki dönemde belirtilen tabakalarda çatlak oluşumları, gelen yeni çözücü ve malzeme ile ısıl işlem süreçlerinin değiştirilmesiyle engellenmeye çalışılmış ve kaliteli ince film tabakaların üretimi hedeflenenden daha kalın olsa da başarılabilmiştir. İnce filmleri üst üste büyütülürken hangi ısıl işlem süreçlerine tabii tutulacağı, hangi voltaj ve frekansta inkjet cihazının kaliteli ince film oluşturacağı belirlenmiştir. Benzer şekilde cam altlık sıcaklığının ve püskürtülecek malzeme sıvısının hangi sıcaklıkta tutulduğunda optimum ince film oluşturduğu tespit edilmiştir. Bu saptamalardan, ITO'lu cam üzerine CdS ve CdTe ince filmin oluşturulması çalışmalarına devam edilmiştir. Ancak, İnce filmlerin üst üste büyütülmesi sonucu bazı sorunların ortaya çıkmasını engelleyememiştir. Bunların başında ince filmlerde ısıl işlemler sırasında çatlakların oluşması ve ince film tabakalar arasında malzemelerin bu çatlaklarda maddelerin birbirlerinin içine nüfuz etmesi sonucunu doğurmuştur. Bu sorunun giderilmesi için çok sayıda ince film elde etme ihtiyacı doğmuş ve hangi parametrelerin çatlak oluşumuna neden olduğu araştırmasının yapılmasına yol açmıştır. Bu da fazladan zaman harcanmasına neden olmuştur. Özellikle ısıl işlem sürecinde sıcaklık artış hızı ve soğuma hızı, kullanılan sıvıların maddelerden uzaklaştırılması esnasında önemli oranda etkilemiştir. Bu ısıl işlem sıcaklığı ile artış ve soğuma hızlarının belirlenmesi zaman almıştır. Bu nedenle üst üste ince film büyütmeler hedeflenen sürelere göre çok daha uzun zaman almıştır. Ek süre talebinin olumlu karşılanması ile projenin hedefler doğrultusunda yürütülmesi ve tamamlanması mümkün olmuştur.

Üst üste tabaka büyütmedeki zorlukları aşılmaya çalışılarak, güneş pillerinin üretiminin yapılması gerçekleştirildi ve güneş pillerinin verimi ve performans artışının sağlanmasında rol oynayan mekanizmaların belirlenmesine çalışıldı ve elde edilen sonuçlarla daha verimli yeni güneş pil yapılarının gerçekleştirilmesine yardımcı olacak bilgilere ulaşıldı. Sonuçta, ince filmlerin üst üste büyütülmesi çalışmalarına devam edildi ve güneş pil yapısı oluşturularak ve verimi tespit yapıldı.

En iyi verime sahip örnekten, yukarda belirtildiği gibi solar simülatör cihazı aracılığı ile en iyi %2.5 değerinde bir sonuç elde edilmiştir. Bulunan bu verim değerleri beklenen verim değerlerinin altında olduğunu söylemek mümkündür. İlk aşamada hedeflenen verimin >%5 'in altında kalmasının nedenlerinden biri, hazırlanan mürekkep kıvamındaki kolloidal sıvı sistem şeklindeki CdS ve CdTe maddelerinin uygun şekilde hazırlanamamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Özellikle, Toz halinde alınan CdS ve CdTe maddesinin homojen parçacık büyüklüğünde olmaması ve etkili bir şekilde parçacık büyüklüklerinin ball mill öğütme cihaz ile küçültülememesi rol oynadığı düşünülmektedir. Çalışmalara daha

yüksek verimli güneş pil örnekleri elde etmek için devam edileceğinden, bu sorunu çözmek için ultrasonik toz parçacık küçültücü cihaz satın alınmıştır ve bu cihaz ile daha uygun CdS ve CdTe kolloidal sıvı sistem elde edileceği ümit edilmektedir. Bu kolloidal sıvılar, inkjet printer'ında kullanılarak üst üste tabaka büyütme süreçleri tekrarlanarak, güneş pil yapı örnekleri yeniden hazırlanacaktır. Bu nedenlerden dolayı ince film yapılarındaki bazı mikro çatlamaların meydana gelmesi gibi olumsuzluklar oluşturmuştur. Çatlakların önlenmesi için, çözücü konsantrasyonu, ısıl işlem süresi, ince film püskürtme işleminin üst üste tekrarlanması gibi işlemlerle aşılmaya çalışılmış olmasına rağmen tam olarak giderilemediğini söylemek mümkündür. Bu konuda çalışmalarımız, proje süresinin bitmesine rağmen devam etmektedir. Elde edilecek bilgiler daha sonra yapılması düşünülen güneş pil yapılarının elde edilmesinde de kullanılması amaçlanmaktadır.

Verimin istenilen değerde olmamasının bir diğer nedeni de kullanılan çözücülerin yeterli uygunlukta olmaması olabilir. Farklı çözücüler tespit edilerek, tabaka oluşturma aşamalarında daha sonraki çalışmalarda kullanılacaktır. Bu durumda güneş pil veriminde bir iyileştirmenin elde edileceği düşünülmektedir.

Olumsuzluk oluşturan bir diğer faktör ise kullanılan inkjet püskürtme cihazı ile tabaka kalınlık ayarlanma yapılmasının çok zor olmasıdır. Tabaka kalınlığının ayarlanabilmesi için, cihaz çalıştırma parametrelerinin değiştirilmesi ve çok sayıda farklı şekilde hazırlanacak ince film tabakalarının kalınlık ölçümünün, elipsometre veya başka yöntemlerle yapılması gerekmektedir. Bu tür ölçümler proje kapsamında olmadığından yapılamamıştır. Fakat Üniversitemiz araştırma finansman imkanları kullanılarak bu tür çalışmalar yapılacaktır. Yapılacak bu çalışmalar doğrultusunda elde edilecek sonuçlarla daha yüksek verimli güneş pil örneklerinin hazırlanacağı mümkün olabilecektir.

Bunlara ek olarak, Cam+ITO üzerine ZnO gibi bir başka fazladan tabaka büyütülmesi de CdS ile ITO tabakası arasındaki bazı olumsuz etkileri ortadan kaldırabileceği düşünülmektedir. Benzer şekilde Arka metak kontak ile CdTe arasındaki uyumsuzluğun derecesinin azaltılması için, Te tabaka kullanılması da alternatif bir yol olarak düşünülmektedir. Böylece, daha yüksek verimli güneş pil prototiplerinin elde edilebileceğini söylemek mümkündür.

Düşünülen iyileştirmelerin yapılması durumunda özgünlüğün sağlanacağı ve patent alma olasılığının bulunduğunu da söylemek mümkündür.

Bu proje çalışmalarından elde edilen deneysel sonuçların makale formuna getirilmesi ve SCI dergilere sunulmasının sonlarına gelinmiştir. Elde edilen sonuçların ayrıntıları bu makalelerde bulunacaktır. Makalelerin yayınlanması sonucunda, özellikle inkjet yöntemi ile

hazırlanan ince film güneş pil araştırma dünyasına önemli deneysel sonuçlar sunulmuş olacaktır.

Öneriler

Bu proje çalışmasından elde edilen sonuçlar ve bilgi birikimi kullanılarak, özellikle inci film şeklinde amorf Si ve polikristal Si güneş pil yapılarının hazırlanması mümkün olabilir. Araştırma grubumuzun düşündüğü bir sonraki çalışmaları, bu proje çıktılarının ışığında mürekkep haline getirilecek kolloidal a-Si ve P-Si sıvı ve Copper Indium Galium diselenide (CIGS) sistemleri ile güneş pil örnek prototiplerinin üretimi olacaktır. Bu proje çalışmasında elde edilen bilgi ve tecrübe ile farklı tiplerde ince film güneş pillerinin hazırlanmasına devam edilecektir. Bu güneş pil tiplerinden birisi de polimer tabanlı güneş pil yapılarıdır. İletken polimer sentezleyen bir araştırma grubu ile bu konuda işbirliği yapılarak çalışmalara başlanmış ve güneş pil hazırlıklarına girişilmiştir.
Araştırma grubumuzun bu proje ile elde ettiği deneyim ve bilgilerle, özellikle ince film güneş pil yapıları hazırlaması konusunda sağlam bilgi birikimine ve laboratuvar ortamına sahip olduğu ve daha sonraki çalışmaları ivmelendireceğini söylemek mümkündür.

KAYNAKLAR

[1] Wu Y.F., Keller B.D., Keller S., Kopolnek D., Kozuday P., Denbaars S.D. and Mishra U.K., Appl. Phys. Lett. 69, (1996) 1438.

[2] Mohammad S.N., Salvador A. and Morkoç H., Proc. IEEE 83, (1995) 1306.

[3] H. Morkoç, Nitride Semiconductors and Devices (Springer, Heidelberg, 1999).

[4] K. P. Joshi, Appl. Phy s. Lett. 64, (1994) 223.

[5] Nakamura S., Mukai T. and Senoh M., Appl. Phys. Lett. 64, (1994) 1687.

[6] Smith D. L., Solid State Commun., 57 (1986) 919.

[7] Keller S., Parish G., Fini P.T., Heikman S., Chen C.H., Zhang N., Denbaars S.P. and Mishra U.K., J. Appl. Phys. 85 (1999) 5850.

[8] Gaska R., Shur M. S., Bykhovski A.D., Orlov A. O., Snider G.L. Appl. Phys. Lett. 74, (1999) 287.

[9] Morkoç H. and Mohammad S. N., in Wiley Enclopedia of Electrical and Electronics Engineering, edited by J. Webster (Wiley, New York, 1999).

[10] Razeghi M. and A Rogalski, J. Appl. Phys., 79 (1996) 7433.

[11] Fritz I.J. and T.J. Drummınd, Electron. Lett., 31 (1995) 68.

[12] Nakamura S. et al., Jpn. J. Appl. Phys., Part 2, 38 (1997) L1578.

[13] Bulman G.E. et al., Electron. Lett. 33, (1997) 1556.

[14] Nakamura S., M. senoh, N. Iwasa, S. Nagahama, T. Yamada and T. Mukai, Jpn. J. Appl. Phys., Part 2, 34 (1995) L1332.

[15] Hebner T.R., C.C. Woo, D. Marcy, M.H. Lu, J.C. Stum, App. Phys. Lett. 72 (1998) 519.

[16] Bharathan J., Y. Yang, App. Phys. Lett. 72 (1998) 2660.

[17] Danzebrink R., M.A. Aegerter, Thin Solid Fims, 351 (1999) 115.

[18] Sirringhaus H., T. Kawase, R.H. Friend, T. Shimoda, M. Inbasekaran, W. Wu, E.P. Woo, Science 290 (2000) 2123.

[19] Shimoda T., K. Morii, S. Seki, H, Kiguchi, MRS Bull. 28 (2003) 821.

[20] De Gans B.J., U.S. Schubert, Langnuir 20 (2004) 7789.

[21] Calvert P., Chem. Mater., 13, (2001) 3299.

[22] Li Y., Y. Wu, B.S. Ong, J. Am. Chem. Soc. 127 (2005) 3266.

[23 Lee K.J., Y.I. Lee, I.K. Shim, J. Joung, Y.S. Oh, J. Colloid Interface Sci. 304 (2006) 92.

[24] Trew R. J., in Semiconductors and Semimetals., 52, Edited by R.K. Willard and A.C. Beer (Academic, New York,1998), p-23752.

[25] Brown E.R., Solid-State Electron., 42, (1998) 2119.

[26] Shur M.S., Solid-State Electron., 42 (1998) 2131.

[27] J.W. Ager, W. Walukiewicz, semicond. Sci. Technol. 17(2002) 751-745.

[28] Socol Y., O. Abramson, A. Gedanken, Y. Meshore, L. Berenstein, A. Zaban, Lanmuir 18 (2002) 4736.

[29] Henglein A., Chem. Mater. 10 (1998) 444.

[30] Sato H., T. Hirat, I Komasawa, J. Chem. Eng. Jpn. 29 (1996) 501.

[31] Metin H., F. Sat, S. Erat, M, Arı, J. of Optoelec. and Ad. Mater., 10, 10, 2622-2630, (2008).

[32] Erat S., H. Metin, M. Arı, Mater. Chem & Phys., 111 / 114-120, (2008).

[33] Metin H., S. Erat, M, Arı, M. Bozoklu, J. of Optoelec. and Ad. Mater., 2, 2, 92-98, (2008).

[34] Krebs Frederik C., Solar Energy Material & Solar Cell, 93, 394-412, (2009)

[35] K. Xerxes Steirer,Ã, Matthew O. Reese, Benjamin L. Rupert , Nikos Kopidakis , Dana C. Olson ,

Reuben T. Collins , David S. Ginley ,Solar Energy Materials & Solar Cells, 93, 447–453, (2009)

[36] Eom F. S. H., Senthilarasu S., Uthirakumar A.P., Sung Cheol Yoon, Jongsun Lim,O.OChangjin Lee , Hyun Seok Lim , J. Lee , Soo-Hyoung Lee , Organic Electronics xxx xxx–xxx(2009)

[37] Lennon A. J., Utama R. R., M.A.T. Lenio, A.W.Y.Ho Baillie, N.B. Kuepper, S. R.Wenham, Solar Energy Material & Solar Cell,92,1410-1415(2008).

EKLER

Bu proje çalışmasında elde edilen sonuçlarda 3 adet ulusal ve uluslararası bildiri yayınlanmıştır. Yayınlanan bildiriler aşağıdaki gibidir.

1. Vahit ÇORUMLU, Tuğba ÇİFCİ, Semra DURMUŞ, Mehmet ARI CdTe ve CdS ince filmlerin inkjet öntemi ile elde edilmesi ve termo-elektriksel özelliklerin araştırılması Yoğun Madde Fiziği – İzmir Toplantısı, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, 6 Nisan 2012.

2. M. Ari, S. Durmuş V. Çorumlu, T. Çiftci, H. Metin Structural and Electrical properties of Inkjet Printed CdS Thin Films Annual Meeting of the Swiss Physical Society June 21-22, 2012 , ETH , Zürich.

3. M. Ari, S. Durmuş, V. Çorumlu, T. Çiftci, H. Metin, Characterization of Inkjet Printed CdTe Thin Film Annual Meeting of the Swiss Physical Society June 21-22, 2012 , ETH , Zürich.