



Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi

dergi web sayfası: <http://dergipark.gov.tr/nevbiltek>

Makale Doi: [10.17100/nevbiltek.372448](https://doi.org/10.17100/nevbiltek.372448)

Geliş tarihi: 28.12.2017 Kabul tarihi: 23.09.2018



Kuantum Noktalı Güneş Hücreleri ¹

Cem ÖKSEL ^{1*}, Yıldız KOÇ ², Hüseyin YAĞLI ³, Ali KOÇ ⁴

¹İskenderun Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Makina Mühendisliği Bölümü, HATAY

ORCID ID: 0000-0002-1649-5592

²İskenderun Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Makina Mühendisliği Bölümü, HATAY

ORCID ID: 0000-0002-2219-645X

³İskenderun Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Makina Mühendisliği Bölümü, HATAY

ORCID ID: 0000-0002-9777-0698

⁴İskenderun Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Makina Mühendisliği Bölümü, HATAY

ORCID ID: 0000-0002-7388-2628

Öz

Bu çalışmada, günümüzde bilim dünyası için popüler konumda olan nano teknolojinin bir ürünü olarak kuantum noktaları ve kullanım alanlarından biri olan kuantum noktalı güneş hücreleri incelenmiştir. Geleneksel güneş hücrelerine alternatif olarak geliştirilen kuantum noktalı güneş hücreleri hem üretim maliyetleri hem de verimlilikleri bakımından rakiplerine göre üstün durumdadırlar. Yapay atomlar olan kuantum noktalar, periyodik cetvelin II-VI, III-V grubu birleşiklerinden elde edilebilir. Yani neredeyse bütün yarı iletken metal birleşiklerinden kuantum nokta elde etmek mümkündür. Kuantum noktalı güneş hücreleri sıcak foton taşıyıcıları kullanıp daha yüksek foto voltajlar ve fotoakımlar üreterek erişilebilir maksimum termodinamiksel solar foton dönüşümünün verimini yüzde 66'lara kadar çıkarabilecek potansiyele sahiptirler. Bu çalışmada üç farklı kuantum nokta güneş hücresi biçimi incelenmiştir. Bunlar, metal yarı iletken birleşimi güneş hücreleri, p-i-n biçimli güneş hücreleri ve kuantum nokta sentezli nano kristal güneş hücreleridir (TiO_2).

Anahtar Kelimeler: Enerji, Kuantum nokta, Güneş, Nano teknoloji

Quantum Dot Solar Cells

Abstract

In this study, quantum dots (QDs) that are considered to be one of the most important products of nanotechnology, and their applications in the solar cell technology have been investigated. QD solar cells, a promising alternative to traditional solar cells, offer numerous advantages over existing ones in terms of efficiency and manufacturing costs. QDs are regarded as artificial atoms and can be derived from different groups of the periodic table (e.g. II-VI or III-V). Hence, they can be produced from almost all semiconductor and metal compounds. Quantum dot solar cell have the potential to raise the maximum obtainable thermodynamic transformation efficiency of solar photon transformation up to about 66% by utilizing photogenerated carriers to produce greater photo voltages or greater photo currents. Three different quantum dot solar cell structures are outlined: (1) metal semiconductor junction solar cell, p-i-n structure solar cell and quantum dot sensitized nanocrystalline (TiO_2).

Keywords: Energy, Quantum dot, Solar, Nano technology

Bu çalışma IMSTEC'2017 sempozyumunda sunulmuştur.
Sorumlu yazar e-mail: cemoksel@gmail.com.tr

1. Giriş

Güneşi çekirdeğinde yer alan füzyon süreci ile açığa çıkan ısıma enerjisi olarak tanımlanan güneş enerjisinin atmosfer dışında birim m² alana düşen güneş enerjisi şiddeti yaklaşık 1370 W/m² iken bu miktarın yeryüzüne ulaşan miktarı, atmosferden dolayı, 0-1100 W/m² değerleri arasındadır [1]. İnsanlığın mevcut tüketimi göz önünde bulundurulduğunda, yeryüzüne ulaşan bu enerjinin küçük bir miktarı bu tüketimi fazlasıyla karşılamaya yeterlidir. Güneşin enerjisinden yararlanmak için çoğunlukla güneş ışığını doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren yarı iletken maddelerden yapılan güneş hücreleri kullanılmaktadır. Geleneksel olanları Mono Kristal Silikon, Garyum Arsenit, Poli Kristal Silikon ve Amorf İnce tabaka şeklindedir.

Güneş hücresi endüstrisinin önde gelen zorluklarından birisi de güneş enerjisinden elde edilen elektriğin maliyet/watt oranının düşürülmesidir. Geleneksel mikro yapı (yığın), tek birleşimli güneş hücrelerinde, yarı iletkenin bant genişliğinden düşük enerjiye sahip fotonlardan yararlanılamazken, enerjisi bant genişliğinden fazla olan fotonlar sıcak taşıyıcılar oluşturarak fazla enerjinin ısı olarak kaybedilmesine neden olurlar (termalizasyon). Bu nedenle, bant genişliği ayarlanabilen veya ortalama bant genişliğine sahip, alışılmışın dışında yeni materyaller, güneş spektrumu ile tam anlamıyla eşleşebilmek anlamında kritik öneme sahiptirler. Kuantum noktalar boyut varyasyonuna sahip olduklarından dolayı ayarlanabilir bant genişliğine sahiptirler. Amorf gibi geleneksel yarı iletken malzemelerin aksine kuantum noktalar, iki boyutlu veya üç boyutlu dizimlere sahip olabilirler. Kuantum noktalar nispeten ekonomik olan plastik, boya, cam, metal sac gibi malzemelerle ve organik polimerler ile kolaylıkla birleşebilecek şekilde üretilebilirler.

Kuantum noktalar özel yarı iletkenler sınıfına aittirler. Periyodik tablonun II-VI, III-V veya IV-VI gruplarından oluşan ve kuantum sınırlaması olan nano kristallerdir. Kuantum noktanın büyüklüğü malzemenin Bohr uyarım yarıçapına ulaştığında kuantum sınırlaması ortaya çıkar ve elektron enerji seviyeleri devamlılığını yitirerek ayırık enerji seviyeleri oluşturur. Böylece, kuantum noktalar yarıçaplarına bağlı olarak değişen bant genişliği ve enerji seviyelerine sahip olan yapay moleküller olarak değerlendirilebilir. Enerji bant boşluğu kuantum noktanın boyutu küçüldükçe artar (Şekil 2).

Ayarlanabilir bant genişliği sayesinde kuantum noktalı güneş hücreleri güneş spektrumundan daha etkin şekilde yararlanarak gelen fotonları çok iyi şekilde toplar. Klasik silikon güneş hücrelerinin aksine kuantum noktalı güneş hücreleri foton başına üç elektron kopararak çoklu uyarılma yaratabilirler. Teoride bu güneş enerjisi verimliliğini %20'lerden %65'lere kadar çıkarabilir [2].

Genel anlamda güneş hücrelerinin verimliliğini etkileyen üç temel faktörden söz edilebilir. Bunlar açık devre gerilimi (V_{oc}), kısa devre akımı (I_{sc}) ve doluluk faktörüdür (FF) [3]. Doluluk faktörü diğer iki parametrenin bir fonksiyonu olduğundan güneş hücresinin veriminde asıl önemli olan bu iki parametredir. İdeal şartlar altında, bant genişliğinden büyük enerjiye sahip yüzeye düşen her foton dış devreyi takip eden bir elektron üretir. Doluluk faktörü aşağıdaki formül ile belirlenebilir:

$$FF = \frac{V_{mp} I_{mp}}{V_{oc} I_{sc}}$$

(V_{mp} ve I_{mp} çıkış gücünün maksimum olduğu noktadaki operasyon noktası.) Buradan da verimlilik:

$$\eta = \frac{V_{oc} I_{sc} FF}{P_{in}}$$

olarak hesaplanır. (P_{in} = giriş gücü)

Bu verim laboratuvar ortamında mono kristal hücrelerde %20, poli kristal hücrelerde %16, garyum arsenit hücrelerde %30, Amorf ince tabakalarda ise %5 olarak ölçülmüştür [1].

2. Materyal ve Metot

1960'ların başlarında, koloidal yarı iletken kristaloitler ya da kuantum nokta konsepti yeni yarı iletken malzeme konsepti olarak önerilmiştir. 1981 yılında Ekimov ve çalışma arkadaşları cam matrisli yarı iletken olan kristalitesini keşfetti [4]. 1990'ların sonlarına doğru, koloidal kuantum noktaların üretimi endüstriyel anlamda mantıklı hale geldi. 2004 yılında bir araştırma kuruluşu kuantum noktaların foton başına üç elektron uyarabildiğini rapor etti [5]. Bugün bu sayı laboratuvar testlerinde foton başına sekiz elektrona kadar çıkmış durumda. Bugün kuantum noktalar elektronik ve biyomedikal uygulamalarda kendilerine sıkça başvurulmuş nano metaryaller olmuş durumdadırlar.

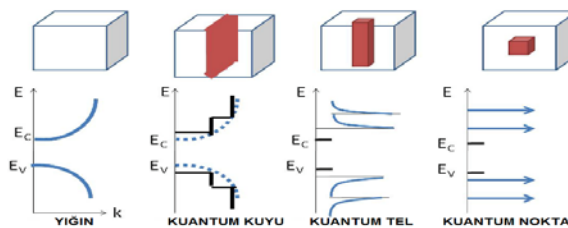
Kuantum noktalar kristal çapları 2-15 nano metre yani 10-75 atom boyu arasında değişen nano parçacıklar olarak özel yarı iletken sınıfında değerlendirilebilirler.

Yığın yarı iletkenlerde elektron ve boşluklar herhangi bir sınırlandırma olmadığından serbest hareket etmektedirler. Böylece sürekli enerji seviyelerinden dolayı enerji seviyeleri birbirine çok yakın olmaktadır ki ayırık enerji seviyelerinden söz edilemez. Dolu bantlar değerlik bandı (valans) boş bantlar ise iletkenlik bandı olarak adlandırılırlar. En üst dolu bant ve en alt boş bant arasındaki boşluğa enerji bant boşluğu denir (E_g). Uyarılma, elektron boşluk çifti oluştuğu zaman meydana gelir. Elektron boşluk çifti hidrojen benzeri bir atom oluşturur. Uyarılmış atom ile boşluk (değerlik bandındaki yeri) arasındaki mesafeye Bohr uyarım yarıçapı, elektron boşluk çiftine ise uyarım (eksiton) denir. Tablo 1'de çeşitli yarı iletkenler için Bohr uyarım yarıçapı ve bant boşluğu enerjisi değerleri gösterilmiştir.

Tablo 1. Yaygın yarı iletkenlerin Bohr uyarım yarıçapları ve bant boşluğu enerjileri. PbS (Kurşun sülfat) , GaAs (Galyum Arsenik), CdTe (Kadmiyum Tellurid), CdSe (Kadmiyum Selenid), ZnSe (Çinko Selenid), CdS (Kadmiyum Sülfat) [3] .

Yarı İletken Malzeme	Bohr Uyarım Yarıçapı (nm)	Bant Boşluğu Enerjisi (eV)
PbS	40.0	0.41
GaAs	28.0	1.43
CdTe	15.0	1.50
CdSe	10.6	1.74
ZnS	8.4	2.58
CdS	5.6	2.53

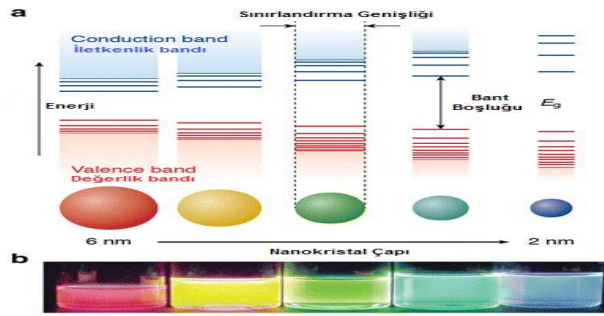
Genel olarak bir malzeme kendi elektronik yoğunluğunu etkileyebilecek ölçüde küçük bir veya daha fazla boyuta sahip ise bu malzemenin sınırlandırılmış olduğu söylenebilir (Kuantum sınırlama etkisi). Bu malzeme karşımıza boyutlarına göre kuantum kuyusu, kuantum teli veya kuantum noktası olarak çıkabilir (Şekil 1).



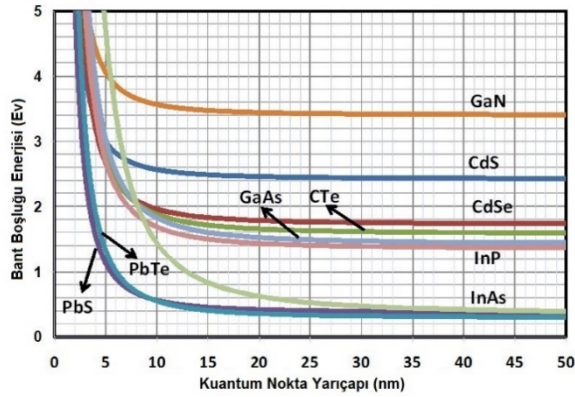
Şekil 1. Sistem boyutunun azalması ile durumların şematik yoğunluğu. Elektronun hareketi boyutsal olarak kısıtlandığında, iletim (E_c) ve değerlik bandı (E_v) örtüşen alt bantlara ayrılarak müteselsilen dar hale gelir [6].

Yığın yarı iletken malzemeler enerji sınıflarının yoğunluğunun $(E - E_g)^{1/2}$ ile doğru orantılı olan üç boyutlu sistemlere örneklerdir. Kuantum kuyu sistemi elektronların tek boyutta sınırlandırıldığı iki boyutlu, kuantum tel sistemler elektronların iki boyutta sınırlandırıldığı tek boyutlu, kuantum noktalı sistemler ise elektronların üç boyutta da sınırlandırıldığı sıfır boyutlu sistemlerdir.

Kuantum noktaların boyutları Bohr uyarım yarıçapından küçük olduğu zaman uyarılmış elektron bu mesafe kadar uzağa gitmek isteyecek fakat sınırlandırılmış olduğundan gidemeyecektir. Dolayısı ile sıkışan elektron enerjisini üst seviyelere çıkarak atamadığı için dalga boyunu kısaltacaktır. Yığın malzemelerde ise bu sınır yoktur ve elektron serbestçe dolaşır.

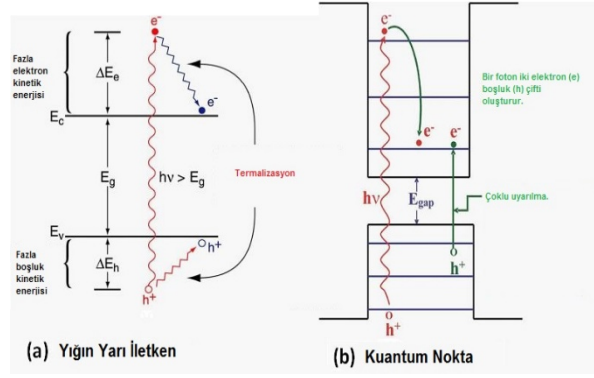


Şekil 2. 6 nanometre ile 2 nanometre arasında değişen kuantum noktaların bant boşluğu seviyeleri [7].



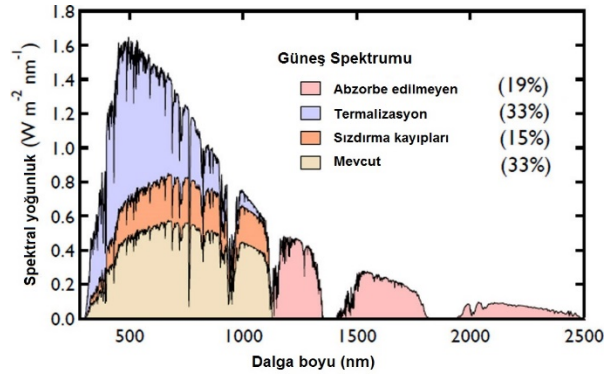
Şekil 3. Yaygın yarı iletkenler için kuantum nokta yarıçapı ile bant boşluğu enerjisinin değişimi [8].

Şekil 4'te gösterildiği üzere kristalin silikon gibi yığın yarı iletkenlerin aksine bant boşluğu enerjisinden yüksek enerjiye sahip bir foton yakaladıklarında kuantum noktalar çoklu uyarılma (eksiton- elektron boşluk çifti) oluşturabilirler. Yığın yarı iletkenlerde bant boşluğu enerjisinden daha yüksek bir enerjiye sahip foton ile temas edildiğinde değerlik bandındaki bir elektron iletkenlik bandına çıkar ve bu elektron fazla enerjiye sahip olduğundan sıcak taşıyıcı konumuna geçer. Uyarılmış elektron (sıcak taşıyıcı) radyoaktif olmayan ışımalar sonucunda fazla enerjisini kullanılmayan ısı olarak atarak iletkenlik bandının en alt seviyesine iner. Buna termalizasyon denir ve solar hücrelerdeki verim kaybının başlıca sebebidir. Kuantum noktalı hücrelerde ise fazla enerjiye sahip bir foton ile temas edilmesi halinde ise bu enerji çoklu uyarılma ile sonuçlanır ve enerji kaybı yaşanmaz.



Şekil 4. Bant boşluğu enerjisinden fazla enerjiye sahip bir fotonun yığın yarı iletken güneş hücresi ve kuantum noktalı hücresi temasındaki davranışı [9].

Klasik yarı iletkenlerle yapılan güneş hücrelerinde bant boşluğu enerjisi 1.25 eV ile 1.45 eV arasındadır. Güneşin solar spektrumu ise 0.5 eV ile 3.5 eV arasındadır. Yani, 0.5 eV-1.25 eV arasında bir enerjiye sahip fotonlar güneş hücresi tarafından absorbe edilmezken 1.45 eV'den daha yüksek enerjiye sahip fotonların fazla enerjisi termalizasyon ile ziyan olur [10]. Shockley ve Quessier ideal bant genişliğini 1.34 eV olarak hesaplamış ve bu enerji düzeyine göre güneş hücresinin maksimum verimliliğini de %33 olarak belirlemişlerdir (Şekil 5).



Şekil 5. Shockley ve Quessier limiti [10].

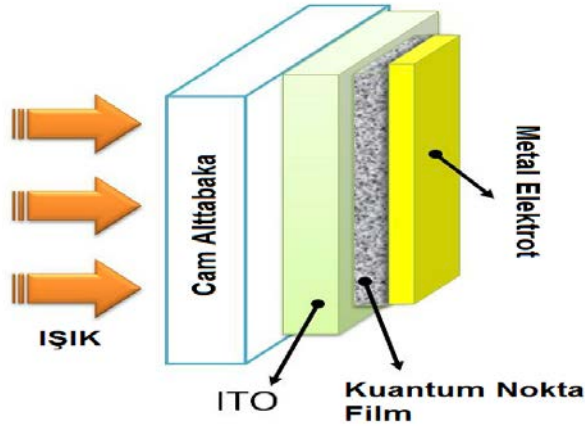
Kuantum noktaların bant boşluğu mesafesinin ayarlanabilmesi büyük avantajdır. Bu sayede güneşten gelen her enerji seviyesindeki foton kendi enerji seviyesine eşit bant boşluğu enerjisine sahip bir kuantum nokta tarafından absorbe edilerek enerjiye dönüştürülebilir. Bir güneş hücresi içerisine çeşitli boyutlarda kuantum noktalar yerleştirilerek güneş spektrumundan tam anlamıyla yararlanılabilir.

3. Bulgular

Kuantum noktalı güneş panellerini yapılarına göre üç ana çeşide ayırmak mümkündür. Bunlar:

1. Metal – Yarı iletken birleşimi güneş hücreleri
 2. P-i-n yapılı güneş hücreleri
 3. Kuantum nokta sentezli nano kristal yapılı güneş hücreleri (TiO_2)
- 3.1. Metal – Yarı İletken Birleşimi Güneş Hücreleri

Şekil 6 aynı zamanda Schottky bariyeri olarak bilinen kuantum nokta bazlı metal- yarı iletken birleşimi güneş hücresinin şematik olarak göstermektedir. Kuantum noktalı katmanların (nano kristal film) metalik elektrot ile karşıt elektrotların (ITO) arasında sandviçlenmesi ile üretilmişlerdir. Alt katmanda ise cam materyal bulunur.



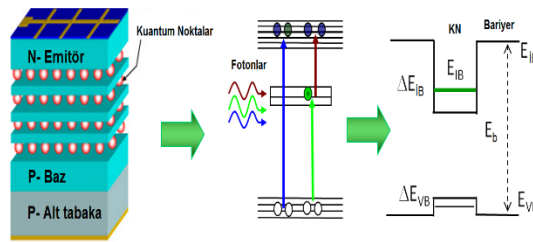
Şekil 6. Metal Yarı iletken birleşimi güneş hücresi [11].

140 nm kalınlığa sahip kuantum noktalı filminden oluşan sistemin verimliliği 1000 saat üzeri yapılan testlerde %2,2 olarak ölçülmüştür [12].

3.2. P-i-n Yapılı Güneş Hücreleri

Nozik ve çalışma arkadaşları üç boyutlu kuantum nokta dizilerini klasik $p^+ - i - n^+$ birleşimi hücrelerin içerisine katmayı önerdiler. Bu biçimdeki güneş hücrelerinde kuantum noktalar üç boyutlu diziler halinde $p^+ - i - n^+$ yapısının içerisine yerleşik halde bulunurlar ve bu sayede güçlü elektronik çiftler (elektron-boşluk) ve mini bantlar oluşurken uzun mesafeli elektron transfer yolları yapılması amaçlanır [2].

Bu tip sistemlerde foton taşıyıcının soğuma prosesi çok yavaştır ve bundan dolayı teorik hesaplamalar sonucu bu tipteki güneş hücrelerinin potansiyel verimlilikleri %50'den fazladır.



Şekil 7. Operasyon prensibinin şematik gösterimi ve grup III- (As, Sb) güneş hücreleri için bant enerji diyagramı [13].

3.3. Kuantum nokta sentezli nano kristal yapılu güneş hücreleri (TiO_2)

Kuantum nokta sentezli güneş hücreleri boya sentezli güneş hücrelerinin bir benzeridirler. Bu tip güneş hücrelerinde boyanın yerini kuantum noktalar alır. İlk testlerde bu tip güneş hücrelerinin enerji dönüşümündeki verimliliği fotovoltaiik performans açısından %1'den daha azdı. CdS kauntum noktaların kullanımı ile bu oran 2008 yılında %1 ve sonrasında metal kalkojen kullanımı ile %5'lere ulaştı [14].

Kaynaklar

- [1] EİE, 2017. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı http://www.eie.gov.tr/yenilenebilir/g_enj_tekno.aspx
- [2] A.J.Nozik, 2002. Quantum dot solar cells, *Physica E* 14 (2002) 115-120
- [3] K.E.Jasim, 2015. *Solar Cells- New Approaches and Reviews*, 2015, 304
- [4] A.I.Ekimov, A.A.Onushchenko, 1981. Quantum size effect in three dimensional microscopic semiconductor crystals. *JETP Lett.* 1981; 34 345-349.
- [5] R.D.Schaller, V.I. Klimov, 2004. High Efficiency Carrier Multiplication in PbSe Nanocrystals. *Lett* 2004; 92
- [6] B.Saleh, M.TEich, 1991. *Fundamentals of Photonics*, cd.15. John Wiley & sons, Inc. ISBNs: 0-471-83965-5 1991
- [7] URL 1. <http://web.michaelchughes.com/projects/cdse-quantum-dots> Alındığı tarih: 01.08.2017
- [8] K.E. Jasim, 2011. *Dye Sensitized Solar Cells – Working Principles, Challenges and Opportunities*. Chapter8, pp. 171-204
- [9] A.J.Nozik, 2008. Multiple exciton generation in semiconductor quantum dots. *Chemical Physics Letters* 2008; 457 3-11
- [10] W.Schockley, H.J.J.Queisser, 1961. *App.Physics* 1961, 32,510.
- [11] A.G. Pattantyus-Abraham, I.J.Kramer, A.R.Barkhouse, X.Wang, G.Konstantatos, R.Debnath, L.Levina, I.Raabe, M.K. Nazeeruddin, M.Gratzel, E.H. Sargent. Depleted-Heterojunction Colloidal Quantum Dot Solar Cells. *ACSNano* 4 3374-3380
- [12] J.M.Luther, J.Gao, M.T. Llyod, O.E.Semonin, M.C.Beard, A.J.Nozik, 2010. Stability solar cell. *Advanced Materials* 2010; 22 3704-3707.
- [13] URL 2. <http://inml.cnsi.ucla.edu/pages/qdot> Alındığı tarih: 01.08.2017
- [14] Im,Jeong-Hyeok, Chang-Ryul Lee, Jin-Wook lee, Sang-Won Park, Nam-Gyu Park, 2011. 6.5% efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell, *Nanoscale*, 2011, 3, 4088

Extended Abstract

Introduction

In this study, quantum dots (QDs) that are considered to be one of the most important products of nanotechnology, and their applications in the solar cell technology have been investigated. Quantum dot solar cell have the potential to raise the maximum obtainable thermodynamic transformation efficiency of solar photon transformation up to about 66% by utilizing photogenerated carriers to produce greater photo voltages or greater photo currents.

Method

In the early 1960s, the colloidal semiconductor crystalloid or quantum dot concept was proposed as the new concept of semiconductor material. In 1981, Ekimov and his colleagues discovered the crystallinity of a glass matrix semiconductor. Towards the end of the 1990s, the production of colloidal quantum dots became industrially logical. In 2004, a research organization reported that quantum dots can stimulate three electrons per photon. Today, this number is up to eight electrons per photon in laboratory tests. Today, quantum dots have become nano materials which are frequently used in electronic and biomedical applications.

The electrons and cavities in the stack semiconductors are free because there is no limitation. Thus, energy levels are very close to each other because of their continuous energy levels, so that the discrete energy levels cannot be mentioned. The full bands are valence bands and the empty bands are called conductivity bands. The gap between the top filled band and the bottom blank band is called the energy band gap (E_g). Excitation occurs when an electron gap pair occurs. The electron gap pair forms a hydrogen-like atom. The distance between the excited atom and the cavity (the place in the valence band) is called the Bohr excitation radius, and the electron gap pair is called exciton.

In solar cells with conventional semiconductors, the band gap energy is between 1.25 eV and 1.45 eV. The solar spectrum of the sun is between 0.5 eV and 3.5 eV. That is, when photons with an energy of between 0.5 eV-1.25 eV are not absorbed by the solar cell, the excess energy of photons with energy higher than 1.45 eV is wasted by thermalization. Shockley and Quessier calculated the ideal bandwidth of 1.34 eV and the maximum efficiency of the solar cell according to this energy level was 33%.

Results and Discussion

The stack semiconductor solar cells have low efficiency due to the production cost and energy produced due to the bandwidth limit (Shockley-Queisser limit). While the energy of photons that are less than the energy bandwidth is not absorbed in single-stack semiconductor solar cells, the excess energy of the photons whose energy is more than the bandwidth is wasted by thermalization as heat. Quantum dots are crystalline semiconductor nanoparticles. The most common quantum dots are CdS, CdSe, PbS and PbSe.

At quantum dots, the quantum limitation occurs when the particle size is smaller than the Bohr excitation radius. Thanks to the quantum limitation, efficiency increases. Unlike conventional solar cells in quantum dotted solar cells, multiple stimulation can be achieved with a single photon, which increases efficiency.

Since the size of quantum dots is controllable, changing the size of the quantum dot can make it possible to change the color of the glow, which is a unique feature for its use in engineering applications. Apart from solar panels, bio-agents used for diagnosis in medicine, LED illumination with unlimited color scale, LCD TVs with unlimited colors and all kinds of screens are among the areas of use of quantum dots.

Since their production is cheap compared to conventional materials, they lower the production cost per watt. All these advantages, as well as the materials they are produced are very toxic and heavy metals, so the production phase takes care.