

Kuantum Nokta Ara Bant Oluşumlu Güneş Hücresinin Büyütülmesi, Fabrikasyonu ve Karakterizasyonu

(Bu çalışma V. Ulusal Güneş ve Hidrojen Enerjisi Kongresi'nde sözlü olarak sunulmuştur.)

Uğur SERİNCAN*, Hülya KURU MUTLU, Mustafa KULAKCI

Anadolu Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, ESKİŞEHİR

(Geliş/Received : 09.06.2016 ; Kabul/Accepted : 02.08.2016)

ÖZ

Katmanlar arasında sıkıştırılmış kendinden oluşumlu InAs kuantum noktalar n- üzeri p-GaAs tek eklem güneş hücresinin taban kısmına yakın bir bölgesinde sentezlenmiştir. Güneş hücresi yapısı p-tipi GaAs alttaş üzerine epi-katman olarak moleküler demet epitaksi yöntemiyle büyütülmüştür. Kuantum nokta içeren katmanlar, 15 tekrar olarak 25 nm kalınlığındaki GaAs örtü-katmanları arasına 2,7 tek-katman (ML) InAs büyütülerek oluşturulmuştur. 490 °C'de büyütülen InAs/GaAs ara-bant katmanlar dışında güneş hücresi yapısı 580 °C'de büyütülmüştür. Karşılaştırma yapabilmek adına ayrıca InAs kuantum nokta içermeyen bir referans örneği de büyütülmüştür. Büyütülen güneş hücresi yapıları aygıt haline getirilmiş ve opto-elektronik verimliliklerinin belirlenebilmesi için AM 1.5G güneş spektrumu altında ölçümler yapılmıştır. InAs kuantum noktaların, güneş hücresinin optik performansının üzerindeki etkisinin incelenmesi için, sonuçları destekleyici nitelikte, fotoluminesans ölçümleri de gerçekleştirilmiştir. Akım-gerilim ölçümlerinden elde edilen güneş hücresi parametreleri, kuantum noktalı ara-bant güneş hücresinin veriminin referans örneğine göre daha iyi olduğunu ortaya koymuştur. Güneş hücrelerinin şant direncinin aynı çıkması, hücreler arasındaki verimlilik farkının aygıt üretim sürecine değil, aygıtın içsel özelliklerine bağlı olduğunu göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: QD-IBSC, GaAs, InAs, Güneş Hücresi, MBE.

Growth, Fabrication and Characterization of Quantum Dot Intermediate Band Solar Cell

ABSTRACT

Stacked layers of self-assembled InAs quantum dots were synthesized within the base region close to the back surface field of GaAs single junction n- on p- solar cell. The solar cell structure was grown epitaxially on p-type GaAs substrate by using molecular beam epitaxy technique. Quantum dot layers with 15 periods were grown by growing 2.7 monolayers (ML) of InAs and each layer were capped with 25 nm GaAs. Except InAs/GaAs intermediate band layers which were grown at a substrate temperature of 490 °C, solar cell structure was grown at 580 °C. For comparison, a reference structure was also grown without InAs quantum dots. Solar cell devices were fabricated and measured under AM 1.5G solar spectrum to evaluate and compare opto-electronic performances of each structure. Corroborative photo luminescence measurements were also performed to draw out the effects of InAs quantum dots in the optical performance of cells. Extracted parameters of solar cells from the current-voltage measurements revealed that, the quantum dot intermediate band solar cell exhibits better performance compare to the reference one. For both cell structures shunt resistances are same, which indicates that the difference in efficiency is due to the intrinsic property of devices other than fabrication processes.

Keywords: QD-IBSC, GaAs, InAs, Solar Cell, MBE.

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

P-n tek eklemli güneş hücrelerinin AM 1.5G güneş spektrumunda sahip olabileceği verimlilik değeri Shockley ve Quessier tarafından hesaplanmış ve 1,34 eV yasak bant aralıklı bir malzeme için ulaşılabilir limit olarak %33,7 gibi bir değer öngörülmüştür [1]. Günümüzde Shockley ve Quessier limitine en yakın tek eklem güneş hücreleri %29 verimlilikle GaAs esnek ince film güneş hücreleridir [2]. Bu limiti aşmak için çeşitli yaklaşımlar kullanılmış ve bazıları pratik uygulamalarda yerini almıştır; çoklu eklem güneş hücreleri, ışık yoğunlaştırma, foton yükseltme (up conversion), çoklu eksiton oluşturma, ara

bant oluşturma vs. [3]. Bu yaklaşımlardan en ilgi çekenlerden birisi 1997 yılında Luque ve Martí nin öngördüğü güneş hücresi malzemesinin yasak bandı içerisinde yeni bir ara bant oluşturmaktır [4]. Ara bant yapısı oluşturularak tek eklem bir güneş hücresinde verimlilik değerinin %63,1 gibi bir seviyeye çıkarılabileceği teorik olarak hesaplanmıştır. Ara bant yaklaşımının en büyük avantajı normal koşullarda malzemenin soğuramadığı düşük enerjili fotonlarında soğurularak özellikle kısa devre akımında ciddi derecede artış oluşturulmasıdır. Ara bant oluşturmada kuantum noktaların etkin bir şekilde kullanılabilmesi ve bu yapılarla oluşturulan güneş hücrelerinden yaklaşık %63,2 gibi rekor seviyede verimlilik değeri elde edilebileceği hesaplanmıştır [5]. Pratik uygulama açısından kuantum noktalı ara bant güneş hücreleri (QD-IBSC) henüz emekleme aşamasında olmasına rağmen özellikle GaAs tabanlı güneş hücrelerinde gelecekte çığır

*Sorumlu Yazar (Corresponding Author)

e-posta: userincan@anadolu.edu.tr

Digital Object Identifier (DOI) :

açacak yapılardan biri olarak gözükmekte ve bu hedefe ulaşmak için yoğun araştırma geliştirme faaliyetleri sürdürülmektedir [6].

Burada sunulan çalışmada, GaAs tek eklem güneş hücrelerinde verimliliğin artırılması için GaAs katmanlar arasında sıkıştırılmış kendiliğinden oluşumlu InAs kuantum noktalar kullanılmıştır. InAs kuantum noktalar, özellikle GaAs katmanın soğurmadığı kızılötesi bölgedeki ışığı soğurmak amacıyla kullanıldığı için tek eklem güneş hücresinin taban kısmında, azınlık taşıyıcı yansıtıcı katmana yakın bir bölgede, oluşturulması tercih edilmiştir. Soğurmanın artırılması için kuantum nokta içeren katman 15 tekrar olarak büyütülmüştür. Kuantum nokta katmanının verimlilik üzerindeki etkisini anlayabilmek adına kuantum nokta katmanını içermeyen bir referans örneği de büyütülmüştür.

Büyütülen güneş hücresi yapıları standart litografi işlemleri kullanılarak aygıt haline getirilmiş ve enerji dönüşüm verimliliklerinin belirlenebilmesi için AM 1.5G güneş spektrumu altında ölçümler yapılmıştır. InAs kuantum noktalı katmanla ilgili optik bilgi edinebilmek için ayrıca fotoluminesans (PL) ölçümleri de gerçekleştirilmiş ve kuantum nokta içeren/içermeyen yapılar hakkında bilgi sahibi olunmuştur.

2. DENEYSEL AYRINTILAR (EXPERIMENTAL DETAILS)

Tek eklem GaAs tabanlı güneş hücresi yapıları moleküler demet epitaksi (MBE) yöntemi kullanılarak büyütülmüştür. MBE, çok yüksek taban vakumu ($\sim 7 \times 10^{-11}$ Torr) altında bulunan kaynak malzemelerin, atom/molekül demeti olarak, belli sıcaklıklarda tutulan alttaşın üzerine gönderilmesi ve alttaş üzerinde, atom katmanı hassasiyetinde, epi-katmanlar oluşturulabilmesini sağlayan bir yöntemdir. Kaynak malzemeler, efüzyon hücresi içerisinde konumlandırılan PBN haznecikler içerisinde tutulmakta ve büyütülmek istenilen bileşiğe göre hazneciklerin hemen önündeki kepenkler açılarak büyütme işlemi gerçekleştirilmektedir. Yapılar, Veeco GEN20MC model MBE kullanılarak, InAs kuantum nokta katman içermeyen (NB491) ve içeren (NB500) olmak üzere iki farklı yapıda büyütülmüştür. Yapıların epi-katman ayrıntıları Çizelge 1 ve 2'de sunulmuştur. Yapıların verimliliklerinin karşılaştırılabilir olması amacıyla 15 tekrarklı InAs kuantum nokta ve GaAs örtü-katmanı kalınlığı da dikkate alınarak güneş hücrelerinin toplam kalınlığı ($\sim 4 \mu\text{m}$) ayarlanmıştır. Her iki yapı da 4 inç p-tipi GaAs alttaş üzerine büyütülmüştür. 490 °C'de büyütülen (InAs kuantum nokta)/GaAs ara-bant katmanlar dışında

Çizelge 1. NB491 kodlu yapının katman özellikleri (Structure of the sample NB491)

Katmanlar	Katkı Miktarı (cm^{-3})	Kalınlık (nm)
n^{++} -GaAs (Si)	$4,2 \times 10^{18}$	300
n^{+} - $\text{Al}_{0,85}\text{Ga}_{0,15}\text{As}$ (Si)	$3,0 \times 10^{18}$	42
n^{+} -GaAs (Si)	$3,0 \times 10^{18}$	185
p-GaAs (Be)	$2,3 \times 10^{17}$	3300
p- $\text{Al}_{0,30}\text{Ga}_{0,70}\text{As}$ (Be)	$3,0 \times 10^{18}$	45
p-GaAs(Be)	$3,0 \times 10^{18}$	410
4 inç p-tipi GaAs alttaş		

Çizelge 2. NB500 kodlu yapının katman özellikleri (Structure of the sample NB500)

Katmanlar	Katkı Miktarı (cm^{-3})	Kalınlık (nm)
n^{++} -GaAs (Si)	$4,2 \times 10^{18}$	300
n^{+} - $\text{Al}_{0,85}\text{Ga}_{0,15}\text{As}$ (Si)	$3,0 \times 10^{18}$	42
n^{+} -GaAs	$3,0 \times 10^{18}$	185
p-GaAs (Be)	$2,3 \times 10^{17}$	2100
GaAs (Örtü-katmanı) + InAs QD x15 TEKRAR		25x15
p-GaAs (Be)	$2,3 \times 10^{17}$	500
p- $\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{As}$ (Be)	$3,0 \times 10^{18}$	45
p-GaAs(Be)	$3,0 \times 10^{18}$	400
4 inç p-tipi GaAs alttaş		

güneş hücresi yapısı 580 °C’de büyütülmüştür. Örneğin gerçek sıcaklığı pirometre kullanarak ölçülmüş ve demet akı kalibrasyonları için de örnek tutucunun arkasında bulunan iyon vakum ölçer kullanılmıştır. MBE sisteminde kullanılan Ga/In hücreleri çift filamanlı, katkı hücreleri Be/Si hücreleri tek filamanlı ve As hücresi de vanalı-kırıcı (valve cracker) efüzyon hücreleridir. Büyütme öncesi, GaAs altta As akısı altında 610 °C sıcaklığa çıkarılarak yüzeydeki doğal oksit tabakası temizlenmiş ve bu süreç yansımali yüksek enerjili elektron kırımı (RHEED) yöntemiyle takip edilerek yüzeydeki doğal oksit tabakasının temizlendiğinden emin olunmuştur. Bu sürecin ardından altta sıcaklığı 580 °C’ye indirilmiş ve yapının büyütülmesine başlanmıştır. GaAs ve AlGaAs katmanlar için büyütme hızı ~0,7 ML/s ve InAs katman için de 0,1 ML/s kullanılmıştır.

Büyütülen yapılar standart litografik işlemler kullanılarak 1x1cm² lik aygıtlar haline getirilmiş ve AM 1.5G güneş spektrumu altında güneş hücresi parametrelerinin belirlenmesi için ölçümler yapılmıştır. Oda sıcaklığında yapılan ölçümlerden elde edilen akım-gerilim grafiğinden güneş hücrelerinin verimliliği ve diğer parametreleri belirlenmiştir.

Yapıların optik özelliklerinin incelenmesi için sıcaklık bağımlı PL ölçümleri yapılmış ve yapıdaki katmanlar hakkında bilgi sahibi olunmuştur. PL ölçümleri, Bruker VERTEX80v model PL modül eklentili FT-IR spektrometresi (fourier transform infrared spectrometer) ile ölçülmüş ve uyarım kaynağı olarak da 532 nm dalga boyuna sahip lazer kullanılmıştır. NB500 kodlu örnekte InAs kuantum nokta katmanındaki sinyalin daha belirgin gözlemlenebilmesi için yüzeyden ~2,4 µm’lik bir tabaka PL ölçümleri öncesi kaldırılmıştır.

Örnekler, yüzey kusurlarının belirlenebilmesi amacıyla ZEISS Ultraplus model taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile 20 kV çalışma gerilimi, 4,4 mm çalışma mesafesi ve ikincil elektron dedektörü kullanılarak incelenmiştir.

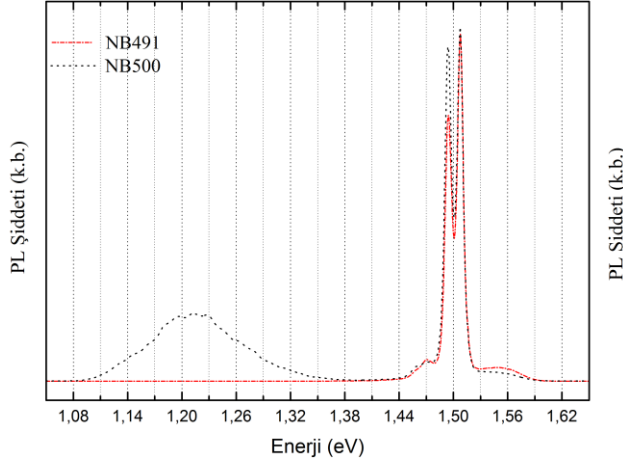
3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

Örneklerin optik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla sıcaklık bağımlı PL ölçümleri alınmıştır. Elde edilen sinyal şiddeti düşük sıcaklıklarda daha belirgin olduğu için bu çalışmada sadece 8 K sıcaklıkta alınan spektrumlar sunulmuştur (Şekil 1). Şekil 1’den görüleceği üzere, InAs kuantum nokta katmanı içeren NB500 kodlu örneğinin spektrumunda NB491 örneğinin spektrumundan farklı olarak 1,08-1,35 eV aralığında geniş bir tepe ortaya çıkmaktadır. Bu tepenin kaynağı, GaAs katman arasına sıkıştırılmış farklı büyüklükteki InAs kuantum noktalarıdır [7]. NB500 kodlu örnekte bu tepenin görüntülenmesi, yapı içerisinde, InAs kuantum noktaların başarıyla oluşturulduğunu göstermektedir. Şekil 1’de her iki örneğin spektrumunda da gözlemlenen 1,49, 1,51 ve 1,56 eV noktalarındaki tepeler ise farklı katkılı GaAs katmanlardan gelmektedir.

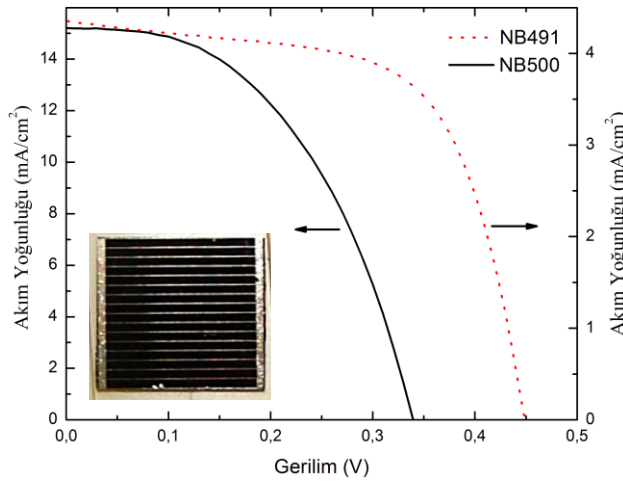
Yapılan optik ölçümlerin ardından aygıt haline getirilen yapıların güneş hücresi performans parametrelerinin belirlenebilmesi için her iki yapının da AM 1.5G güneş spektrumunda akım-gerilim ölçümleri yapılmış ve Şekil 3’de sunulmuştur. Güneş hücrelerinin akım yoğunluğu-gerilim eğrisinden performans parametreleri üretilmiş ve Çizelge 3’de verilmiştir. Çizelge 3’ten görüleceği üzere referans (NB491) ve QD-IBSC (NB500) güneş hücrelerinin yansıtmasız yüzey kaplaması olmadan verimlilikleri, sırasıyla, %1,25 ve 2,48 olarak hesaplanmıştır. Kuantum noktalı güneş hücresinin verimlilik değeri referans hücresinininkinin yaklaşık iki katıdır. Her iki aygıtın performans değerleri beklenenin çok altında çıkmasına rağmen kendi aralarında karşılaştırma açısından dikkate değerdir. Büyütülen yapılarda SEM analizleriyle tespit edilen Ga kaynaklı oval kusurlar (Şekil 4), örneklerin beklenenden daha düşük performans göstermelerinin sebebi olarak gösterilebilir [8]. Yapıların kristal kalitesi yüksek çözünürlüklü X-ışını kırınımı (HRXRD) eğrilerinde (burada sunulmamıştır) iyi gözükmüş olsa da, aygıtların ön ızgara ohmik kontak kaplanması ve fırınlanması sırasında bu kusurlardan içeriye sızan kontak malzemesi yayıcı (emitter) ve taban (base) katmanları arasında kusurlu bölgelerde kısa devreye sebep olarak hem açık devre voltajı ve hemde kısa devre akımında büyük kayıplara sebep olduğu gözlenmiştir. Yapıların gerçek performanslarının belirlenebilmesi için bu kusurları içermeyecek şekilde aygıtların üretilmesi gerekmektedir. Ancak her iki grup örneklerin büyüme koşulları ve fabrikasyon süreçleri aynı olduğu için kendi aralarında karşılaştırma açısından oldukça değerlidir.

İki aygıt parametreleri karşılaştırıldığında, seri ve şant (paralel) dirençlerin hemen hemen aynı fakat açık devre voltajı ve özellikle kısa devre akımlarının farklı olduğu gözükmektedir. QD-IBSC yapısının kısa devre akımı beklenildiği gibi referans örnekten oldukça fazladır, yapı içerisindeki periyodik kuantum nokta katmanlarının GaAs bandı içerisinde ara bant oluşturduğu ve referans örneğin soğurmadığı GaAs’in bant aralığından daha düşük enerjili fotonları soğurarak çok daha fazla elektron-deşik çifti ürettiği açıkça gözükmektedir. Kısa devre akımındaki bu artış, PL spektrumundaki kuantum noktaların GaAs’e göre daha düşük enerjili bölgede ışınmasıyla uyum içerisinde. Kısa devre akımındaki yaklaşık 3,5 katlık artış, kuantum noktalı yapının görece daha düşük doluluk faktörü ve açık devre voltajına rağmen toplamda enerji dönüşümü açısından daha iyi performans göstermesini sağlamıştır. Her iki güneş hücresinin doluluk faktörünün nispeten düşük olması yüksek seri direnç ve düşük paralel dirençten kaynaklandığı Çizelge 3’te açıkça görülmektedir. Oval kusurlardan kaynaklı çok düşük paralel direnç kayıpları kendini açık devre voltaj değerlerindeki kayıplarda özellikle belli etmektedir. Her iki direnç değerlerinin beklenen değerlerden uzak olması maksimum güç noktasını çok aşağılara çektiğinden enerji dönüşümünü dahada düşük seviyede tutmuştur. Seri dirence en büyük katkının ön ızgara metal kontaklardan geldiği tahmin edilmektedir;

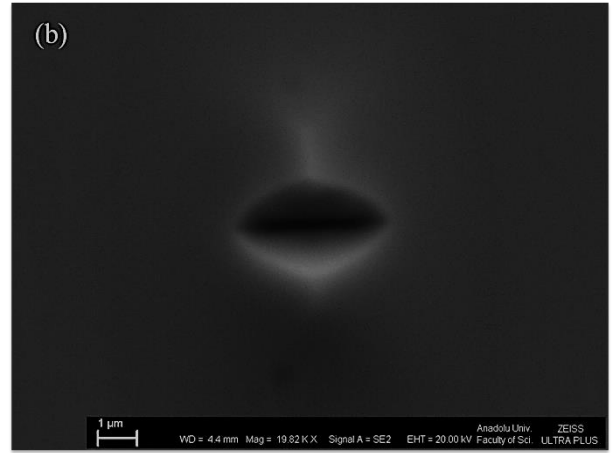
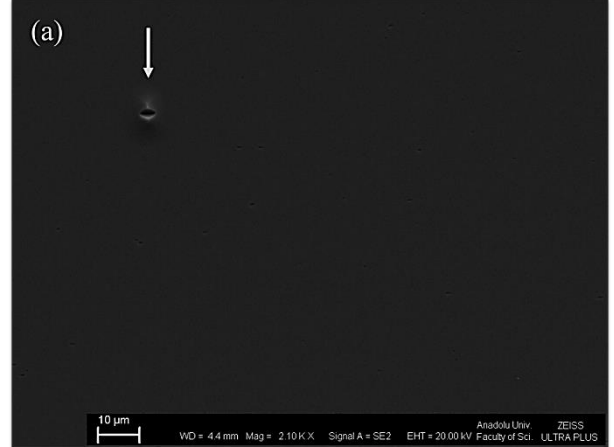
mevcut hücrelerdeki 500 nm civarındaki metal kalınlığının artırılması ve ızgara geometrisinin yeniden tasarlanması gerektiği anlaşılmıştır.



Şekil 2. NB491 ve NB500 kodlu yapıların 8 K sıcaklıkta alınmış PL spektrumları (PL spectra of the samples NB491 and NB500 conducted at 8 K)



Şekil 3. NB491 ve NB500 kodlu örneklerin akım yoğunluğu-gerilim eğrileri. Güneş hücresinin aygıt hali içşekilde gösterilmektedir (Current density-voltage curves of the samples NB491 and NB500. Picture of the solar cell is presented in the inset)



Şekil 4. Güneş hücresi yüzeyinden elde edilen Ga kaynaklı oval kusurun (a) 2,1 K ve (b) 19,8 K büyütme altında SEM görüntüsü (SEM micrograph of the solar cell surface which shows Ga based oval defect at a magnification of (a) 2.1 K and (b) 19.8 K)

3. SONUÇ (CONCLUSION)

InAs kuantum noktaların GaAs tabanlı tek-eklem güneş hücresi verimliliği üzerindeki etkisinin araştırılması için kuantum noktasız ve kuantum noktalı olmak üzere 2 adet güneş hücresi yapısı MBE yöntemi kullanılarak

Çizelge 3. Güneş hücrelerinin performans değerleri (Parameters of solar cells)

Yapı kodları	NB491 (Referans örneği)	NB500 (QD-IBSC)
Verimlilik (%)	1,25	2,48
Doluluk Faktörü (%)	63	48
Kısa devre akım yoğunluğu (mA/cm ²)	4,4	15,2
Açık devre Voltajı (V)	0,45	0,34
Seri Direnç (Ω)	10,7	9,2
Şant Direnç (Ω)	667	669

büyütülmüştür. Yapılan PL ölçümleri, InAs kuantum noktaların başarılı bir şekilde oluşturulduğunu göstermiştir. Aygıt haline getirilen güneş hücresi yapılarının verimlilikleri karşılaştırılmış ve elde edilen sonuçlar InAs kuantum nokta içeren yapının veriminin daha yüksek olduğunu ortaya koymuştur. Her iki yapı için de verimlilik değerleri beklenenden düşük çıkmıştır. SEM analizleri, bu durumun Ga kaynaklı oval kusurlardan kaynaklandığını ortaya koymuştur. Bununla birlikte, büyütülen yapıların karşılaştırılabilir özellikte olması nedeniyle, InAs kuantum nokta katmanının beklendiği gibi ara bant oluşumu sağladığı ve GaAs katmanının soğurmada yetersiz kaldığı bölgede güneş hücresinin kısa devre akımına ciddi katkı sağladığı gözlemlenmiştir. Sonuç olarak, bu çalışmada, QD-IBSC güneş hücresi yapısı başarılı bir şekilde büyütülmüş ve kuantum noktaların güneş hücresi verimliliğini artırdığı ortaya konmuştur. Elde edilen bulgular doğrultusunda malzeme büyütme ve metal kontak aşamalarında iyileştirme yapılması gerekliliği ve yapılacak bu iyileştirmelerle QD-IBSC yüksek verimli güneş hücrelerinin yakın gelecekte üretilebileceği anlaşılmıştır.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENTS)

Bu çalışma, Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığı 1403F062 ve 1506F541 kodlu projeler ile desteklediği için Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığına teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Shockley W. and Queisser H. J., "Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells", *Journal of Applied Physics*, 32: 510-519, (1961).
2. Chart of Best Research-Cell Efficiencies Provided by NREL. http://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency_chart.jpg
3. Pandey A. K., Tyagi V. V., Selvaraj J. A/L, Rahim N. A. and Tyagi S. K., "Recent advances in solar photovoltaic systems for emerging trends and advanced applications", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 53: 859-884, (2016).
4. Luque A. and Martí A., "Increasing the efficiency of ideal solar cells by photon induced transitions at intermediate levels", *Physical Review Letters*, 78: 5014-5017, (1997).
5. Martí A., Cuadra L. and Luque A., "Quantum dot intermediate band solar cells", *Proceedings of the 28th IEEE Photovoltaics Specialists Conference*, 940-943, (2000).
6. Okada Y., Ekins-Daukes N. J., Kita T., Tamaki R., Yoshida M., Pusch A., Hess O., Phillips C. C., Farrell D. J., Yoshida K., Ahsan N., Shoji Y., Sogabe T. and Guillemoles J. F., "Intermediate band solar cells: recent progress and future directions", *Applied Physics Reviews*, 2: 021302-1-48, (2015).
7. Alonso-González P., González L., Fuster D., Martín-Sánchez J. and González Y., "Surface localization of buried III-V semiconductor nanostructures", *Nanoscale Research Letters*, 4: 873-877, (2009).
8. Szerling A., Kosiel K., Wójcik-Jedlińska A., Pluska M. and Bugajski M., "Properties and origin of oval defects in epitaxial structures grown by molecular beam epitaxy", *Optica Applicata*, 35: 537-548, (2005).