

Silisyum Güneş Hücreleri Veriminin Üst-Çevrim ile Artırılması için Çift Dalga Boyunda Yansıma Yapabilen Dağılımlı Bragg Yansıtıcı Tasarımı ve Üretimi

Mehmet Koç^{1,2,3}, İlker Yıldız^{1,4,5}, Selçuk Yerci*^{1,2,6},

¹Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Güneş Enerjisi Araştırma ve Uygulama Merkezi, Ankara

²Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Mikro ve Nanoteknoloji Programı, Ankara

³Yıldırım Beyazıt Üniversitesi, Elektrik ve Elektronik Mühendisliği Bölümü, Ankara

⁴Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Merkez Laboratuvarı, Ankara

⁵Dumlupınar Üniversitesi, Fizik Bölümü, Kütahya

⁶Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Elektrik ve Elektronik Mühendisliği Bölümü, Ankara

(Alınış / Received: 02.12.2019, Kabul / Accepted: 25.12.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 31.12.2019)

Anahtar Kelimeler
fotonik üst çevrim
güneş hücreleri
dağılımlı Bragg yansıtıcı

Öz: Tek eklemli güneş hücrelerinde iki temel enerji kaybı vardır. Bunlardan birincisi bant aralığından düşük enerjili fotonların soğrulamaması; ikincisi, bant aralığından daha yüksek enerjiye sahip fotonların ürettiği elektron-deşik çiftlerinin enerjisinin bant aralığı seviyesindeki bir enerji değerine ısı yayarak düşmeleridir. Güneş hücrelerindeki temel kayıpların azaltılması, tayfin yeniden şekillendirilmesi ile gerçekleştirilebilir. Bu işlem, yüksek enerjili fotonların iki veya daha fazla daha düşük enerjili fotona dönüştürülmesi (alt-çevrim) veya enerjisi soğurucu malzeme bant aralığından küçük olduğu için soğrulamayacak olan iki veya daha fazla fotonun, enerjisi bant aralığından daha fazla olan bir fotona dönüştürülmesi (üst-çevrim) ile gerçekleşir. Bu çalışmada silisyum güneş hücrelerinde kullanılmak üzere, dağılımlı Bragg yansıtıcı yapısı erbiyum iyonlarının temel emisyon ve birinci üst-çevrim bantlarındaki ışığın silisyum güneş hücresine geri yansıması için tasarlanmış ve üretilmiştir. Toplam 5 adet amorf silisyum ve silisyum dioksit çiftine sahip olan bu yapı ile 980 nm dalga boyu civarında %90 ve 1550 nm dalga boyu civarında ise %95'in üzerinde yansıma elde edilmiştir. Bu çalışmada geliştirilen dağılımlı Bragg yansıtıcı yapısı silisyum güneş hücrelerinin verimini artırmak için maliyet etkin bir yaklaşımdır.

Design and Fabrication of Distributed Bragg Reflector Capable of Reflecting at Two Distinct Wavelengths for Enhancing Silicon Solar Cell Efficiency by Upconversion

Keywords
Photonics upconversion
solar cells
distributed Bragg reflector

Abstract: Solar cells made of single band gap material suffer from two fundamental losses: (1) non-absorbed photons with energies below the band gap of the absorber, and (2) thermalization losses due to the absorption of photons with energies well-above the band gap of the absorber. These fundamental losses can be reduced by spectrum reshaping in which a high energy photon can be converted to two or multiple lower energy photons (i.e. down-conversion) and/or two or more low energy photons can be converted to a high energy photon (i.e. up-conversion). In this study, a distributed Bragg reflector is designed and fabricated to reflect the light originated from the fundamental and first excited states of erbium ions back into silicon solar cells. The reflector has a total of 5 amorphous silicon and silicon dioxide stacks, and capable of reflecting around 90% near a wavelength of 980 nm and above 95% near a wavelength of 1550 nm. The distributed Bragg reflector structure developed in this study provides a cost-effective approach to boost the efficiency of silicon solar cells.

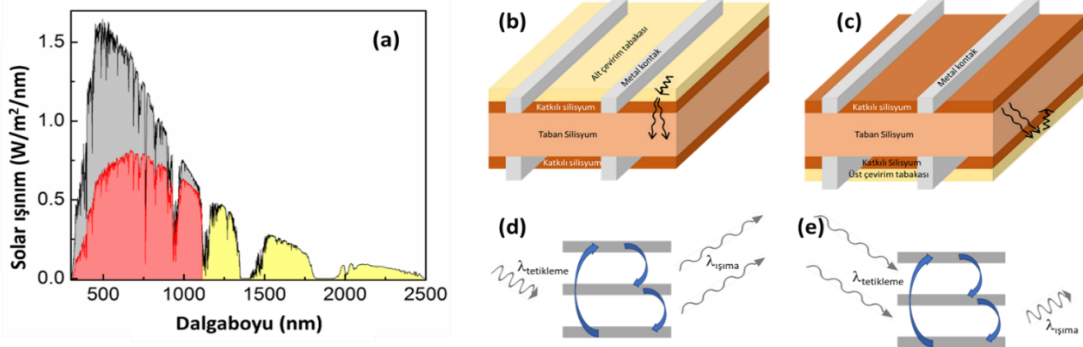
Elektrik ve Elektronik Mühendisliği Bölümü, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara
Elektrik ve Elektronik Mühendisliği Bölümü, Yıldırım Beyazıt Üniversitesi, Ankara
Fizik Bölümü, Dumlupınar Üniversitesi, Kütahya
*İlgili yazar, email:syerci@metu.edu.tr

1. Giriş

İdeale yakın bant aralığı ve yüksek safılıkta, düşük-maliyetli ve tek kristal yapılı tabaka üretilmesine olanak sağlayan gelişmiş Si teknolojisi sayesinde, tek ve çok kristalli Si tabanlı güneş hücreleri fotovoltaik piyasasının yaklaşık %90'ını oluşturmaktadır [1]. Si, CdTe, CIGS, GaAs gibi sadece bir soğurucu yarıiletken üretilen güneş hücrelerinin verimi temel olarak, soğurucu malzemenin bant aralığından daha düşük enerjili fotonları soğuramamasından (Şekil 1a'da sarı bölge) ve soğurucu malzemenin bant aralığından daha yüksek enerjiye sahip fotonların ürettiği elektron-deşik çiftlerinin enerjisinin bant aralığı seviyesindeki bir enerji değerine düşmeleri (Şekil 1a'da gri bölge) nedenleriyle sınırlıdır. Sonuç olarak, Si güneş hücresi tarafından kullanılabilen güneş ışınımının dalga-boylarına göre dağılımı Şekil 1a'da kırmızı alan olarak gösterilmiştir. Temelde, güneş hücrelerinin verimini artırmak için tandem güneş hücreleri üretilebilir veya gelen fotonların yarıiletkenin bant aralığına yakın (ve fazla) enerjiye sahip olması için güneş ışınım tayfı yeniden şekillendirilebilir. Tandem güneş hücrelerinde sırasıyla üste ve alta, geniş ve dar bant aralığına sahip yarıiletkenler istiflenir. Tandem güneş hücrelerinin, kristal örgü eşleşmesi ve akım eşleşmesi (her bir tabakada eşit miktarda elektron-deşik çifti oluşması gerekliliği) sınırlamalarına bağlı zorlukları bulunmaktadır [2]. GaAs kristal örgü sabiti ile eşleşen malzemelerden yüksek verimlilikte (~%40) tandem güneş hücreleri üretilmiş olmasına rağmen, bu sistemlerin çok yüksek maliyet / verimlilik oranına sahip olmaları sebebiyle geniş uygulama alanları bulunmamaktadır [2,3]. Mevcut endüstriyel malzemeleri içeren tandem güneş hücrelerinin geliştirilmesine yönelik çalışmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir. Güneş ışınım tayfının yeniden şekillendirilmesi alt-çevrim ve/veya üst-çevrim ile gerçekleştirilebilir [4-10]. Şekil 1b ve 1d'de gösterildiği üzere, alt-çevrim işleminde güneş hücresinin üzerine yerleştirilmiş alt-çevrim tabakası, yüksek enerjili fotonları soğurur ve güneş hücresinin bant aralığına yakın bir enerjide iki veya daha fazla foton yayar. Buna karşılık, üst-çevrim işleminde (Şekil 1c ve 1e), güneş hücresinin bant aralığından daha küçük enerjideki iki veya daha fazla foton güneş hücresinin alt kısmında bulunan üst-çevrim tabakasında soğurulur ve bant aralığı enerjisinden daha yüksek enerjide bir foton salınır. Üst-çevrim işleminde, enerjisi güneş hücresi tarafından soğurulmaya yetmeyecek kadar düşük enerjili fotonlar daha yüksek enerjide soğurulabilen fotonlara dönüştürülür.

Silisyum güneş hücrelerinde verim artışı için kullanılacak bir üst çevrim tabakası şu özelliklere sahip olmalıdır:

- 1,12 eV değerinden düşük enerjiler için geniş bir spektrum aralığında güçlü soğurma,
- 1,12 eV değerinden yüksek enerjilerde üst-çevrim sayesinde ışık yayma,
- Yüksek üst-çevrim verimi,
- Düşük uyarım şiddetlerinde etkinlik (W/cm^2),
- Üst-çevrim fotonlarının Si güneş hücresine ulaşabilmesi için 1,12 eV'tan yüksek enerjilerde yüksek optik geçirgenlik.

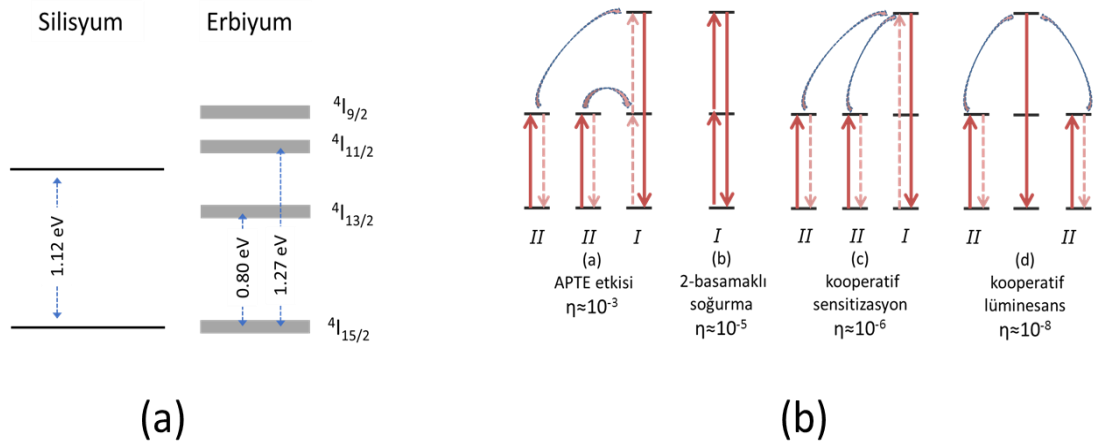


Şekil 1. (a) Solar ışınım tayfı (gri, sarı ve kırmızı alanlar sırasıyla termalizasyon kayıplarını, soğurulamayan foton kayıplarını ve silisyum güneş hücreleri tarafından yararlanılabilir bölgeleri gösteriyor), (b) alt-çevrim tabakalı ve (c) üst-çevrim tabakalı silisyum güneş hücresinin şeması, (d) alt-çevrim ve (e) üst-çevrim prosesinin enerji diagram şeması.

Şekil 2a'da Er^{3+} iyonlarının enerji seviyeleri (diğer deyişle soğurma ve ışıma çizgileri) ile Stark seviyeleri ve her spektral özellik için Russell-Saunders etiketleri gösteriliyor. Şekil 2a'da görüleceği üzere Er katkılı yapılar 1550 nm civarındaki fotonları 980 nm, 810 nm ve daha yüksek enerjilere üst-çevrim yapabilir.

Erbiyum ve diğer nadir toprak elementlerinde üst-çevrim işlemi birçok biçimde gerçekleştirilebilir. Bunlardan en önemlilerinin göreceli üst-çevrim verimlilikleri Şekil 2b'de verilmektedir [7]. APTE (fotonların enerji transferi ile eklenmesi) veya ETU (enerji transferli üst-çevrim) diye bilinen işlemde, üç Er^{3+} iyonunun yer alması gerekmektedir. Bu açıdan, kooperatif hassaslaştırmaya benzemektedir. Kooperatif hassaslaştırmada iki elektron iki iyondan aynı işlemde 3. iyonu transfer olurken, APTE işleminde bu transfer ayrı ayrı olmaktadır ki bu daha verimli bir işlemdir. İki basamaklı soğurmada, ikinci foton uyarılmış enerji seviyesinde bulunan elektron tarafından soğrulur. Kooperatif lüminesans işleminde iki iyon, soğurma yaptıktan sonra gerçekte var olmayan bir seviyeden salınım yapar. Şekil 2b'de gösterildiği üzere, ikinci harmonik üretiminin verimliliği kooperatif lüminesans ile aynıdır.

Er^{3+} ile üst-çevrim, Si güneş hücresinin verimini göreceli olarak %7 artırabilir [11]. Örneğin, %20 verimlilik değerlerine sahip güneş hücreleri, hücrelerin arka kısmına Er-katkılı üst-çevrim tabakası yerleştirilerek %21,4 verim değerlerine yükseltilebilir. Bu artış az görünse de Si güneş hücrelerinin veriminin teorik maksimuma yakın olduğu ve son 20 yılda sadece %1 civarında artırılabilirdiği unutulmamalıdır. Er-katkılı malzemeler üst-çevrim işlemi ile Si güneş hücrelerinde verimi yükseltmek için gerekli yukarıda verilen şartların büyük bir kısmını karşılar. Ancak, Er^{3+} iyonlarının görece küçük soğurma kesitine ve düşük üst-çevrim verimine sahip olması, üst-çevrim tabakasının kalın olmasını gerektirir; bu da güneş hücrelerinin maliyetini yükseltir ve maliyet / verim oranının düşmesini kısıtlar [12]. Üst-çevrim ile güneş hücrelerinin verimini artırma işleminden fotovoltaik endüstrisinin faydalanabilmesi için düşük maliyetli ve Si güneş hücresi üretim metodlarıyla uyumlu, kimyasal kirliliğe ve kusura yol açmayacak malzemeler ve yöntemler gereklidir.



Şekil 2. (a) Kristal Si ve Er^{3+} iyonunun enerji seviyelerinin şema gösterimi. Er^{3+} iyonun $4I_{13/2}$ ve $4I_{15/2}$ enerji seviyelerinin farkı silisyumun bant aralığından küçük iken diğer enerji seviyelerinden $4I_{15/2}$ enerji seviyesine gerçekleşen geçişler silisyumun bant aralığından daha yüksek bir enerji gerektirir. (b) Çeşitli üst-çevrim mekanizmalarının genel taslağı (Ref. 10'dan uyarlanmıştır). Uyarılma (veya geri-uyarılma) enerji seviyeleri dikey oklarla, enerji transferleri iyonları birleştiren oklar ile ve yatay çizgiler ile gerçekte var olan enerji seviyeleri gösterilmiştir. Her bir işlemin verimi (η) çizimlerin altında verilmiştir.

Daha önce, organik malzemeler, geçiş metalleri ve nadir-toprak elementlerine dayalı üst-çevrim işlemleri önerilmiştir [5, 7]. Bunlar arasında, Er^{3+} iyonlarının 1550 nm civarında soğurma bandının olması ve görünür dalga boylarında birçok uyarılmış enerji seviyesine sahip olması sayesinde, Er-katkılı SiO_2 , Al_2O_3 , Si_3N_4 , BaY_2F_8 , NaYF_4 , $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$, $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$, BaCl_2 , CdF_2 , LiYF_4 , $\text{Er}_3\text{Cl}(\text{SiO}_4)_2$, ErCl_3 , $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ve SrAl_2O_4 gibi malzemeler üst-çevrim için çalışılmıştır [7, 12-23]. 2010 yılında Fischer ve ark. tarafından 1523 nm lazer kullanarak sırasıyla 4020 W/m^2 ve 1880 W/m^2 ışık akıları altında elde edilen %8,6 ve %5,1 oranlarındaki üst-çevrim verimleri bu alandaki en başarılı çalışmalar arasındadır [12, 25]. Lazer ışığı altında yapılan bu çalışmalar mekanizmayı anlamak açısından oldukça yararlı olsa da sisteme 1 güneş ($<1000 \text{ W/m}^2$) veya yoğunlaştırılmış güneş ışığı uygulamak ve mümkün olan en geniş aralıkta üst-çevrim gerçekleştirmek istenir. Lazer yerine geniş dalga boyu aralığına sahip ışık kaynaklarıyla da özellikle $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ ve NaYF_4 matrisleri kullanılarak çalışmalar yapılmıştır [25-30]. $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\%10\text{Er}^{3+}$ ve $\beta\text{-NaYF}_4:\%25\text{Er}^{3+}$ ile yapılmış çalışmalarda üst-çevrim veriminin tek dalga boyu ve çoklu dalga boyuna sahip ışık kaynaklarında benzer olduğu gösterilmiştir. 2014 yılında, Fischer ve ark., 1460 - 1600 nm dalga boyları arasında ve 78 güneş yoğunluğunda ışık kaynağı kullanarak %0,69 dış kuantum verimine ulaşmayı başardılar [29]. Bu

çalışmada, β -NaYF₄:%25Er³⁺ polimer perflorosiklobütil (PFCB) içerisinde sentezlenmiştir. Yine 2014'te Fischer ve ark., %1,28 dış kuantum verimini β -NaYF₄:%25Er³⁺ malzemesini bir toz kabına koyarak 77 güneş yoğunluğunda bir ışık kaynağı kullanarak elde etmişlerdir [31]. Son olarak 2015 yılında, yine aynı grup, bu kez BaY₂F₈:%30Er³⁺ kullanarak 94 güneş yoğunluğunda bir ışık kaynağı ile %9,5 dış kuantum verimi elde etmişlerdir [31]. Bu rekor verime sahip çalışmada BaY₂F₈:%30Er³⁺ tek kristali Czochralski metodu ile üretilmiştir.

Er iyonlarının soğurma ve üst-çevrim katsayılarının düşük olması nedeniyle literatürde genellikle kalın Er üst-çevrim tabakaları kullanılmıştır. Bu iki değeri artırmak için plazmonik ve fotonik yapılar kullanılabilir [13, 32-39]. Plazmonik ile üst-çevrim verimi metal parçacıklara yakın yerlerde deneysel olarak 3,8 kat artırılmış olsa da bu tekniğin en önemli engeli Er iyonlarının metal parçacıklara çok yakın olma zorunluluğudur. Ayrıca, 1550 nm dalgaboyu civarındaki ışığın aynı zamanda metal parçacıklar tarafında soğurulmasına ve enerji kaybına yol açar. Diğer yandan fotonik yapılarda plazmonik yapıların bu dezavantajları yoktur. Dielektrik malzemeler kullanılarak yapılan Bragg yansıtıcılar [40], üç [41] ve iki [40, 42-45] boyutlu fotonik ızgaralar kullanılarak üst-çevrim verimini artırma çalışmaları yapılmıştır. Bragg yansıtıcılar üst-çevrim tabakasının arkasına veya ön ve arkasına iki farklı kırılma indisine sahip olan malzemelerin çiftler halinde çoklu tabaka olarak üretilmesi ile elde edilir. Johnson ve ark., β -NaYF₄:Er³⁺ nanoparçacıklarını 30-çift Bragg geometrisinin içerisine koyarak 980 nm üst-çevriminde 6-kat artış elde etmişlerdir. Bu çalışmada boşluklu Si (porous Si) kullanılmış olup bu yapı k-Si gibi maliyet etkin olmayan bir malzemenin işlenmesini gerektirmektedir. Nadir toprak metalleri haricinde üçleme-üçleme imhası moleküler foton üst-çevrimi (molecular photon upconversion via triplet-triplet annihilation) yöntemi ile küçük moleküller de üst-çevrim amaçlı kullanılmaktadır [46].

Bragg yansıtıcılar yüksek yansıma performansına sahip yalıtkan dizinlerdir. Sıradan metal aynalara göre temel avantajı, bu yapıların kızılötesinde ve görünür spektrum bölgesinde çok düşük parazitik kayıpları vardır. Yüksek kırılma indisli ve düşük kırılma indisli malzemelerle üretilen ince filmlerin birbiri ardına dizilmesiyle elde edilen yapıcı girişimler sayesinde yüksek yansımalara ulaşılır. En basit örneği 3 katmandan oluşan yüksek-düşük-yüksek kırılma indisine sahip dizilimdir. N-periyoda sahip Bragg yansıtıcıları için genel tasarım rehberi olarak toplam 2N+1 katmandan oluşan yüksek kırılma indisli bir katman ile başlayıp yine yüksek kırılma indisli bir katmanla bitirilen ve birbiri ardına bir yüksek bir düşük kırılma indisli katmanların geldiği yapılar verilebilir. Katman kalınlıkları, dalganın katman içindeki boyunun dörtte biri olmalıdır. Yüksek yansıma spektrumunun bant genişliği, yüksek ve düşük kırılma indisli katmanların indis oranına bağlıdır. N-periyotlu bir Bragg yansıtıcının yüzeyinden elde edilen yansıma için aşağıdaki formül verilebilir [47]:

$$R = \left[\frac{n_0(n_Y)^{2N} - n_A(n_D)^{2N}}{n_0(n_Y)^{2N} + n_A(n_D)^{2N}} \right]^2 \quad (1)$$

burada N periyot sayısını, n_Y , n_D , n_0 ve n_A ise sırasıyla yüksek, düşük, hava ve alttaş (silisyum) kırılma indislerini göstermektedir. Yüksek yansıma elde edilen bandın genişliği (Δf) aşağıdaki formülde verilmiştir:

$$\Delta f = \frac{4f_0}{\pi} \arcsin\left(\frac{n_Y - n_D}{n_Y + n_D}\right) \quad (2)$$

burada λ_0 yansıma yapılan bandın merkez dalga boyudur.

Bragg yansıtıcılar lazerlerde yansıtıcı olarak uzun yıllardır kullanılmakta olsa da fotonik üst-çevrim yapılarında kullanılması görece olarak yenidir. Yakın kızılötesi bölgesinden görünür bölgeye üst-çevrim yapan ışık saçan aygıtlar [48, 49] ve lazerler geliştirilmiş olmasına rağmen [50] Er iyonları ile üst-çevrim içeren çalışma sayısı sınırlıdır [40-45]. Çift Bragg ızgara yapısının Er iyonları ile üst-çevrim elde edilmesine yönelik bir çalışma ise bizim bilgimiz dâhilinde literatürde bulunmamaktadır.

Bu çalışmada foton üst-çevrimi için erbiyumun bant yapısı dikkate alındığında 980 nm ve 1550 nm dalga boyuna sahip fotonlar için Bragg yansıtıcısı transfer matris metodu ile tasarlanmış ve rf manyetron saçtırma yöntemi ile üretilmiştir. Yüksek ve düşük kırılma indisli katmanlar olarak sırasıyla amorf silisyum (a-Si) ve silisyum dioksit (SiO₂) kullanılmıştır. Üretilen Bragg yansıtıcının yapısı elipsometri, uçuş süresi ikincil iyon

kütle spektroskopisi (TOF-SIMS) ve taramalı elektron mikroskop (SEM) ölçümleriyle incelenmiş ve geçirgenlik ve yansıma ölçümleriyle test edilmiştir.

2. Materyal ve Metot

Bragg yansıtıcı Si <100> alttaşlar üzerine rf manyetron saçtırma yöntemi ile üretilmiştir. Her iki tabaka için de Si hedefe 300 W güç uygulanmış ve üretim 8 mTorr basınç altında yapılmıştır. Üretim sırasında 16,1 sccm Ar ve 3,8 sccm O₂ gaz akısı kullanılmıştır. Amorf silisyum (a-Si) üretimi sırasında oksijen gazı kesilmiş ve silisyum dioksit (SiO₂) üretimi sırasında açılmıştır.

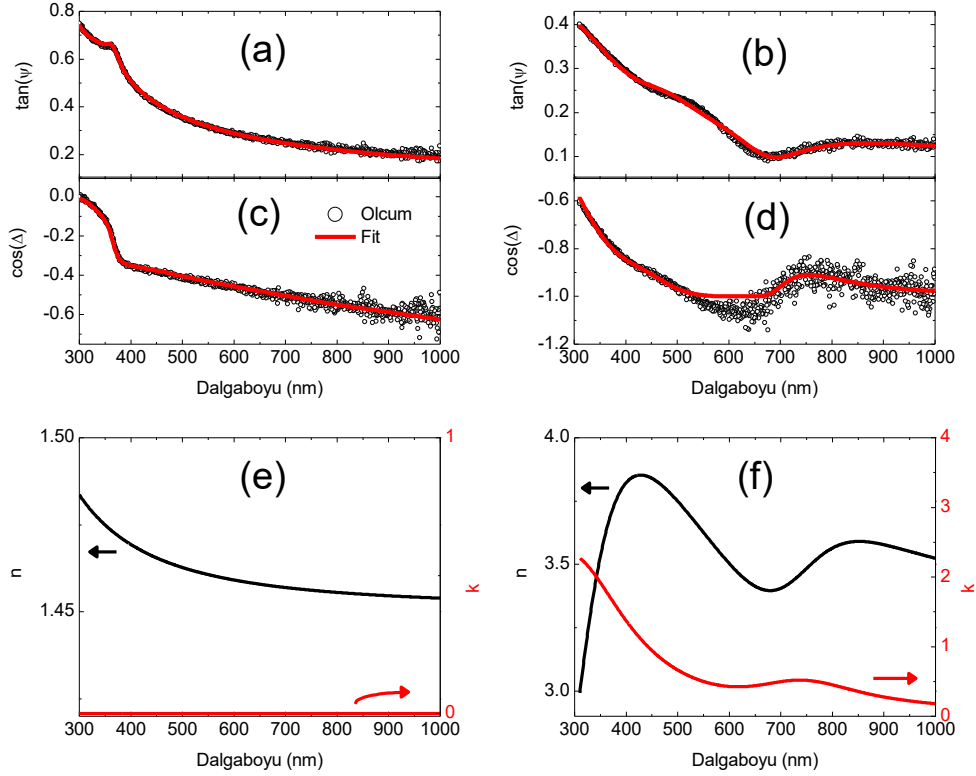
Optik hesaplar için transfer matrisi yöntemi kullanılmıştır [51]. Transfer matris hesapları için kendi yazdığımız bir MatLab kodu kullanılmıştır. Kodun doğruluğu, COMSOL waveoptics programından elde edilen sonuçlarla karşılaştırılarak teyit edilmiştir. Toplam yansıma ve geçirgenlik oranları, yapının içerisinde oluşan ışığın geldiği yöndeki elektrik alanlarını ve ışığın ilerleyiş yönündeki katmanlar içerisinde ve yapıyı terk ettiği ortam içerisinde oluşan elektrik alanlarını hesaplayarak elde edilmiştir. Optik benzetim modeli olarak da ışığın geliş yönünde ortam hava olarak kabul edilmiş olup alttaş olarak 300 µm kalınlığında tek kristal Si kullanılmış ve ışık yeniden hava ortamına çıkacak şekilde benzetim yapılmıştır.

Ellisometri ölçümlerinde Semilab marka cihaz kullanılmış olup 300 nm ve 1000 nm dalga-boyları arasında 5 nm aralıklar ile ölçüm yapılmıştır. Amorf Si ve SiO₂ için sırasıyla Tauc-Lorentz ve Cauchy uyma algoritmaları kullanılmıştır. Geçirgenlik ve yansıma spektrumları Bentham marka cihaz ve toplayıcı küre kullanılarak 300 nm ve 1700 nm dalga-boyları arasında 5 nm aralıklarla ile ölçüm yapılmıştır. Taramalı elektron mikroskop görüntüleri Zeiss Evo HD15 marka cihaz ile 20 keV enerjili elektron demeti kullanılarak alınmıştır.

TOF-SIMS analizinde aktif aşındırma kaynağı olarak 1 keV Cs⁺ kaynağı kullanılmıştır. Cs⁺ kaynağının Faraday kafes ile yapılan aşındırma akımı ölçüm değeri 44,45 nA ve aşındırma yüzey genişliği 300 µm x 300 µm'dir. Yapılan ölçümlerde aktif olmayan iyon kaynağı olarak Bi⁺ kaynak kullanılmıştır. Bizmut kaynak ölçüm parametresi 25 keV enerji 1,5 pA atımlı akım ve analiz için 100 µm x 100 µm yüzey alanı kullanılmıştır. Yüzey alanının küçük seçilmesinin sebebi aktif aşındırma sonucu oluşturulan kraterin aşındırma kenar etkisinden mümkün olduğunca kurtulmaktır. Ölçüm 1x10⁻⁹ mBar vakum seviyesinde gerçekleştirilmiştir.

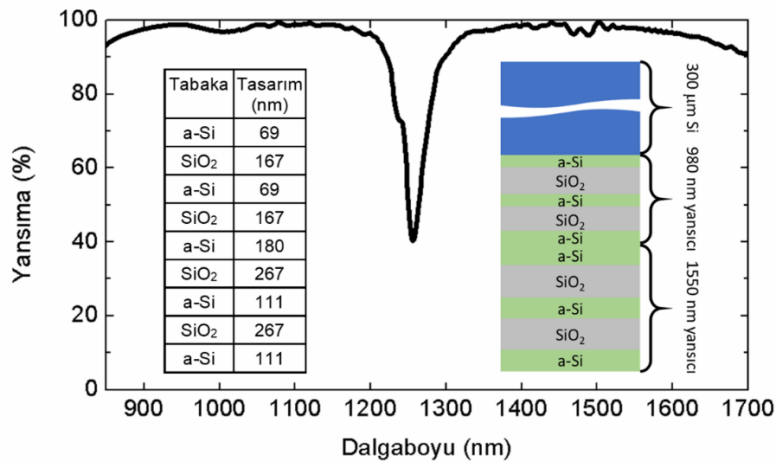
3. Bulgular

Bragg yansıtıcı üretilmeden önce a-Si ve SiO₂ tabakaları Si alttaşlar üzerine üretilerek kırılma indisleri ve sönümlenme katsayıları elipsometri ölçümleriyle tespit edilmiştir. Bu sonuçlar Şekil 3'te gösterilmiştir. Elipsometri ile elde edilen cos(Δ) ve tan(Ψ) değerlerine yapılan uymalar (Şekil 3a-d) %97'nin üzerinde güven payına sahip olup elde edilen kırılma ve sönümlenme katsayıları Şekil 3e ve 3f'de verilmiştir. SiO₂'nin kırılma indisi, uzun dalga boylarında, beklenildiği üzere 1,46 civarında olup sönümlenme katsayısı sıfırdır. Bu değerler üretilen tabakanın stokiyometrik SiO₂ olduğunu doğrulamaktadır. Diğer yandan, üretilen a-Si'nin kırılma indisi 3,5 civarındadır ve azalan bir sönümlenme katsayısına sahiptir. Amorf Si'nin sönümlenme katsayısı 1000 nm dalgaboyunda 0,1 olup kullanılan uyma algoritması göz önüne alındığında 1500 nm dalga-boyunda sıfıra inmesi öngörülmektedir. Ayrıca, elipsometri ölçümlerinde kalınlık tayini yapılarak rf saçtırma ile biriktirmenin hızı hesaplanmış ve bu hızlar baz alınarak tasarlanan Bragg yansıtıcının üretimi yapılmıştır.



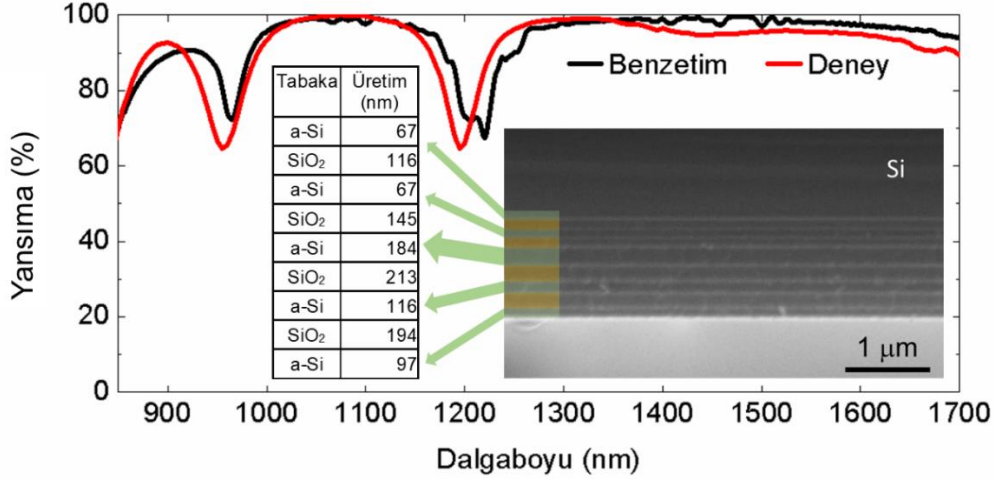
Şekil 3. SiO₂'nin (a) ve a-Si'nin (b) tan(Ψ) spektrumları ile bunlara yapılan fitler. SiO₂'nin (a) ve a-Si'nin (b) cos(Δ) spektrumları ile bunlara yapılan fitler. SiO₂'nin (e) ve a-Si'nin (f) kırılma indisi ve sönümlenme katsayısı spektrumları

Bragg yansıtıcının katman kalınlıkları 980 nm için 69 nm a-Si ve 167 nm SiO₂, 1550 nm içinse 111 nm a-Si 267 nm SiO₂ olacak şekilde tasarlanmıştır. Bu çalışmada kullanılan yapı kalın (300 μ m) kristal silisyum katmanının altında Bragg yansıtıcısı şeklindedir (Şekil 4, iç ek). Amorf Si ve SiO₂'nin 980 nm için kırılma indisleri sırasıyla 3,53 ve 1,47'dir. Bu kırılma indisleri için elde edilen yüksek yansıma değerine sahip bant genişliği 980 nm dalga boyu civarında 529 nm ve 1550 nm dalga boyu civarında ise 841 nm olarak hesaplanmıştır. İki dalga boyunu da (980 nm ve 1550 nm) aynı anda yansıtan 2 farklı Bragg yansıtıcısının aynı anda kullanıldığı optik benzetim sonuçlarından elde edilen yansıma spektrumu Şekil 4'te verilmiştir. Ayrıca, tabaka kalınlıklarını gösteren tablo Şekil 4'ün iç ekinde verilmiştir. Tasarlanan Bragg yansıtıcı erbiyumun temel emisyon yaptığı ve üst-çevrim yaptığı her iki dalga boyu bölgesinde de %100'e yakın yansıma yapabilmektedir.



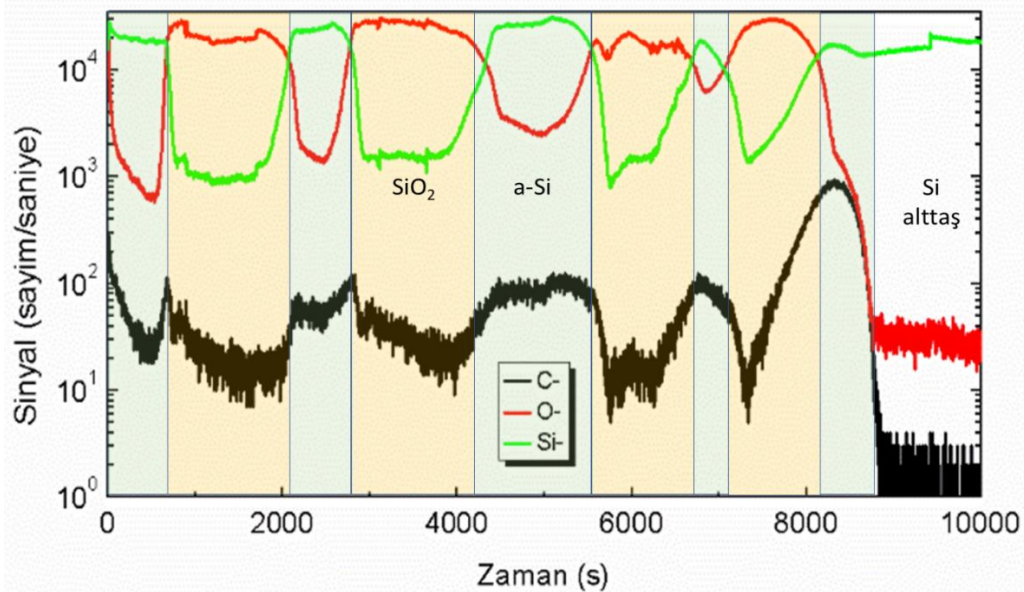
Şekil 4. Tasarımı yapılan Bragg yansıtıcının hesaplanan optik yansıma spektrumu. Tasarımda kullanılan tabakaların kalınlıkları ve yapının şeması iç ekinde gösterilmektedir.

Üretilen Bragg yansıtıcının enine kesitinin SEM görüntüsü, SEM görüntüsünden elde edilen kalınlıklar, bu kalınlıklar kullanılarak tekrar hesaplanan optik modelin yansımaya spektrumu ve üretilen yapının yansımaya spektrumu Şekil 5'te verilmiştir. Özellikle SiO₂ tabakasının hedeflenen ve elde edilen kalınlıkları arasında farklar olsa da Bragg yansıtıcının hedef dalga-boylarında yüksek yansımaya sahiptir. Ölçümler ile SEM görüntülerinden elde edilen kalınlıklar ile hesaplanan teorik tasarım uyum içerisindedir. Oluşan küçük farklar a-Si ile SiO₂ filmleri arasında keskin geçişler olamayabileceğini göstermektedir. Bunu anlamak için TOF-SIMS deneyi yapılmıştır.



Şekil 5. 1550 nm ve 980 nm dalga boyları için tasarlanmış Bragg yansıtıcının deneysel yansımaya tayfı ve tasarımın şeması. Üretilen Bragg yansıtıcının SEM yan kesit görüntüsü ve bu görüntüden elde edilen kalınlıkları veren tablo iç ek olarak gösterilmektedir.

Üretimi yapılan Bragg yansıtıcının TOF-SIMS ile elde edilen derinlik profili Şekil 6'da gösterilmektedir. Genel olarak Si ve O yoğunlukları ve dolayısıyla a-Si ve SiO₂ tabakaları SEM görüntüleri ile uyum içerisindedir. Filmlerde Si ve O haricinde sadece karbon bulgusuna rastlanmış ve karbonun varlığının ilk üretilen tabakalarda ve amorf silisyum tabakalarında biraz daha fazla olduğu belirlenmiştir. Gürültü seviyesi göz önüne alındığında karbon yoğunluğunun Si ve O yoğunluğuna göre çok daha az olduğu söylenebilir. Ayrıca, ilk üretilen tabakalardaki a-Si ve SiO₂ geçişlerinde belirsizlikler gözlemlenirken son üretilen yüzeye yakın tabakalardaki geçişlerin oldukça (yaklaşık 5-10 nm) keskin olduğu gözlemlenmiştir. Hesaplanan ve ölçülen yansımaya spektrumlarının arasındaki fark, karbonun varlığından ve Si/SiO₂ geçişlerinin özellikle ilk üretilen tabakalarda keskin olmamasından kaynaklanabilir.



Şekil 6. Dağılımlı Bragg yansıtıcının TOF-SIMS ile derinlik atomik profili

4. Tartışma ve Sonuç

Amorf Si ve SiO₂ ikili tabakalarından oluşan ve hem erbiyumun temel emisyonunda hem de birinci üst-çevrim emisyonunda %100'e yakın yansıma yapabilen dağılımlı Bragg yansıtıcı tasarlanmış ve rf manyetron saçtırma yöntemi ile üretilmiştir. Tasarlanan yapıya göre SiO₂ tabakalarının kalınlıklarında üretim sırasında sapmalar yaşanmıştır. Bunun nedeninin tek kristal silisyumun üzerine üretilen tek tabaka SiO₂ ile Bragg yansıtıcı içerisinde üretilen SiO₂'nin büyüme hızlarının farklı olması ve a-Si ve SiO₂ geçişlerinin yeterince belirgin olmaması nedeniyle kalınlıkların tespitinde hata paylarının yüksek olması gösterilebilir. Bu çalışmada geliştirilen Bragg yansıtıcı, silisyum güneş hücrelerinin fotonik üst-çevrim veriminin artırılması için maliyet etkin bir alternatif sunmaktadır.

Teşekkür

TÜBİTAK'a 116F104 projesi çerçevesinde destekleri için teşekkürlerimizi sunarız. Umut Bekci'ye Bragg yansıtıcının üretimi sırasındaki katkıları için teşekkürlerimizi sunarız.

Kaynakça

- [1] Neuhaus, D.-H. ve Munzer, A., (2007), *Advances in OptoElectronics*, 24521(1-15).
- [2] Green, M.A, Emery, K., Hishikawa, Warta, W. ve Dunlop, E.D., (2013), *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 21, 1-11.
- [3] Green, M., (2007), *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 18, 15-19.
- [4] Badescu, V., (2008), *Journal of Applied Physics*, 104, 113120(1-10).
- [5] de Wild, J., Meijerink, A., Rath, J.K., van Sark, W. ve Schropp, R.E.I., (2011), *Energy & Environmental Science*, 4, 4835-4848.
- [6] Lahoz, F., Perez-Rodriguez, C., Hernandez, S. E., Martin, I. R., Lavin, V. ve Rodriguez-Mendoza, U. R., (2011), *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95, 1671-1677.
- [7] Strümpel, C., McCann, M., Beaucarne, G., Arkhipov, V., Slaoui, A., Scrccek, V., del Canizo, C. ve Tobias, I., (2007), *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91, 238-249.
- [8] van Sark, W.G.J.H.M., de Wild, J. Rath, J.K., Maijerink, A. ve El Schropp, R., (2013), *Nanoscale Research Letters*, 8, 1-10.
- [9] van der Ende, B.M., Aarts, L. ve Meijerink A., (2009), *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11, 11081-11095.
- [10] Trupke, T., Green, M.A. ve Würfel, P., (2002), *Journal of Applied Physics*, 92, 4117-4122.
- [11] Johnson, C.M., Sanghun, W. ve Conibeer, G.J., (2014), *IEEE Journal of Photovoltaics*, 4, 799-806.
- [12] Fischer, S., Goldschmidt, J.C., Loper, P., Bauer, G.H., Bruggemann, R., Kramer, K.W., Biner, D., Hermle, M., Glunz, S.W., (2010), *Journal of Applied Physics*, 108, 044912(1-11).
- [13] Gong, Y., Makarova, M., Yerci, S., Li, R., Stevens, M.J., Baek, B., Nam, S.W., Hadfield, R.H., Dorenbos, S.N., Zwiller, V., Vučković, J. ve Dal Negro, L., (2010), *Optics Express*, 18, 2601-261.
- [14] Yerci, S., Li, R. ve Dal Negro, L., (2010), *Applied Physics Letters*, 97, 081109(1-3).
- [15] Boccolini, A., Faoro, R., Favilla, E., Veronesi. ve Tonelli, M., (2013), *Journal of Applied Physics*, 114, 064904.
- [16] Ting, C.-C., Chiu, Y-S., Chang, C-W. ve Chuang, L-C., (2011), *Journal of Solid State Chemistry*, 184, 563-571.
- [17] Martín-Rodríguez, R., Fischer, S., Ivaturi, A. Froehlich, B., Kramer, K.W., Goldschmidt, J.C., Richards, B.S. ve Meijerink, A., (2013), *Chemistry of Materials*, 25, 1912-1921.
- [18] Huang, W., Lu, C., Jiang, C., Wang, W., Song, J., Ni, Y. ve Xu, Z., (2012), *Journal of Colloid and Interface Science*, 376, 34-39.
- [19] Peng, D., Xusheng, W., Xi, Y., Xu, C-N. ve Jian, L., (2012), *Journal of Applied Physics*, 111, 104111(1-5).

- [20] Ayvacıklı, M., Ege, A., Yerci, S. ve Can, N., (2011), *Journal of Luminescence*, 131, 2432-2439.
- [21] Ivanova, S. ve Pellé, F., (2009), *Journal of the Optical Society of America B*, 26, 1930-1938.
- [22] Chen, G., Ohulchanskyy, T.Y., Kachynski, A., Agren, H. ve Prasad, P.N., (2011), *ACS Nano*, 5, 4981-4986.
- [23] Bradley, J.D., Stoffer, R., Agazzi, L., Ay, F., Worhoff, K. ve Pollnau, M., (2010), *Optics Letters*, 35, 73-75.
- [24] Richards, B.S. ve Shalav, A., (2007), *IEEE Transactions on Electron Devices*, 54, 2679-2684.
- [25] Fischer, S., Martín-Rodríguez, R., Froehlich, B., Kramer, K.W., Meijerink, A. ve Goldschmidt, J.C., (2014), *Journal of Luminescence*, 153, 281-287.
- [26] Fischer, S., Froehlich, B., Steinkemper, H., Kramer, K.W. ve Goldschmidt, J.C., (2014), *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 122, 197-207.
- [27] Goldschmidt, J.C., Fischer, S., Loper, P., Kramer, K.W. Biner, D., Hermle, M. ve Glunz, S.W., (2011), *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95, 1960-1963.
- [28] MacDougall, S.K.W., Ivaturi, A., Marques-Hueso, J., Kramer, K.W. ve Richards, B.S. (2012), *Optics Express*, 20, A879-A887.
- [29] Fischer, S., Ivaturi, A. Froehlich, B., Rudier, M., Richter, A., Kramer, K.W., Richards, B.S. ve Goldschmidt, J.C., (2014), *IEEE Journal of Photovoltaics*, 4, 183-189.
- [30] de Wild, J., Duindam, T.F., Rath, J.K., Maijerink, A., van Sark, W.G.J.H.M. ve Schropp, R.E.I., (2013), *IEEE Journal of Photovoltaics*, 3, 17-21.
- [31] Fischer, S., Favilla, E., Tonelli, M. ve Goldschmidt, J.C., (2015), *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 136, 127-134.
- [32] Goldschmidt, J.C., Fischer, S., Steinkemper, H., Hellermann, F., von Plesses, G., Kramer, K.W., Biner, D. ve Hermle, M., (2012), *IEEE Journal of Photovoltaics*, 2, 134-140.
- [33] Bao, J., Yu, N., Capasso, F., Mates, T., Troccoli, M. ve Belyanin, A., (2007), *Applied Physics Letters*, 91, 131103(1-3).
- [34] Gong, Y., Yerci, S., Li, R., Dal Negro, L. ve Vuckovic, J., (2009), *Optics Express*, 17, 20642-20650.
- [35] Gopinath, A., Boriskina, S.V., Yerci, S., Li, R. ve Dal Negro, L., (2010), *Applied Physics Letters*, 96, 071113(1-3).
- [36] Gong, Y., Makarova, M., Yerci, S., Li, R., Stevens, M.J., Baek, B., Nam, W., Dal Negro, L. ve Vuckovic, J., (2010), *Optics Express*, 18, 13863-13873.
- [37] Trevino, J., Forestiere, C., Di Martino, G., Yerci, S., Priolo, F. ve Dal Negro, L., (2012), *Optics Express*, 20, A418-A430.
- [38] Biteen, J.S., Pacifici, D., Lewis, N.S. ve Atwater, H.A., (2005), *Nano Letters*, 5, 1768-1773.
- [39] Fischer, S., Hellermann, F., Eichelkraut, T., von Plessen, G., Kramer, K.W., Biner, D., Steinkemper, H., Hermle, M. ve Goldschmidt, J.C., (2012), *Optics Express*, 20, 271-282.
- [40] Johnson, C.M., Reece, P.J. ve Conibeer, G., (2013), *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 112, 168-181.
- [41] Niu, W., Su, L.T., Chen, R., Chen, H., Wang, Y., Palaniappan, A., Sun, H. ve Tok, A.L.Y., (2014), *Nanoscale*, 6, 817-824.
- [42] Goldschmidt, J.C., Fischer, S., Loper, P., Peters, I.M., Steidl, L., Hermle, M. ve Glunz, S.W., (2014), *Photonics for Solar Energy Systems V*; 91400G.
- [43] Herter, B., Wolf, S., Fisher, S., Gutmann, J., Blasi, B. ve Goldschmidt, J.C., (2013), *Optics Express*, 21, A883-A900.
- [44] Rigneault, H., Amra, C., Robert, S., Begon, C., Lamarque, F., Jacquier, B., Moretti, P., Jurdyc, A.M. ve Belarouci, A., (1999), *Optical Materials*, 11, 167-180.
- [45] Peters, M., Goldschmidt, J.C., Loper, P., Gros, Bernhard, Upping, J., Dimroth, F., Wehrspohn, R.B. ve Blasi, B., (2010), *Energies*, 3, 171-193.
- [46] Dilbek, T., Hanson, K., (2018), *J. Phys. Chem. Lett.* 9, 5810-5821.
- [47] https://en.wikipedia.org/wiki/Distributed_Bragg_reflector

- [48] Ding, H., Lu, L., Shi, Z., Wang, D., Li, L., Li, X., Ren, Y., Liu, C., Cheng, D., Kim, H., Giebink, N. C., Wang, X., Yin, L., Zhao, L., Luo, M., Sheng, X., (2018), PNAS, 115, 6632-6637.
- [49] Shi, Z., Ding, H., Hong, H., Cheng, D., Rajabi, K., Yang, J., Wang, Y., Wang, L., Luo, Y., Liu, K., Sheng, X., (2019), Photon. Res. 7, 1161-1168
- [50] Tsuda, S., Knox, W.H., Cundiff, S. T., (1996) Appl. Phys. Lett., 69, 1538-1540.
- [51] [https://en.wikipedia.org/wiki/Transfer-matrix_method_\(optics\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Transfer-matrix_method_(optics))