

CdS:In Filmlerinin Optik, Yüzey ve Elektrik Özellikleri Üzerine Isıl Tavlamanın Etkisi

Seniye KARAKAYA^{1,*}, Ömer ÖZBAŞ¹

¹Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Eskişehir

Özet

II-VI grup bileşiklerinden olan CdS, fotovoltaik güneş pillerinde pencere materyali olarak kullanılmaktadır. Güneş enerjisi tükenmez yenilenebilir enerji kaynağıdır. Güneş pilleri mevcut olan bu sınırsız enerjiyi fotovoltaik etkiyle doğrudan elektrığe dönüştürmektedir. Bu çalışmada, fotovoltaik güneş pillerinde kullanılabilen In katkılı CdS filmleri ultrasonik kimyasal püskürtme (UKP) tekniği kullanılarak üretilmiştir. Çöktürme işlemi 300±5 °C taban sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen filmler, farklı sıcaklıklarda ısı tavlama işlemine tabi tutulmuştur. Filmlerin optik, elektrik ve yüzey özellikleri üzerine farklı tavlama sıcaklıklarının etkisi araştırılmıştır. Filmlerin geçirgenlik ve soğurma spektrumları UV-Vis spektrofotometre ile alınmıştır. Filmlerin bant aralığı değerleri görünür bölgedeki soğurma spektrumu ölçümlerinden elde edilmiştir. Optik band aralığı değerleri 2.11-2.32 eV aralığındadır. Spektroskopik elipsometri (SE) tekniği kullanılarak filmlerin kalınlıkları ve optik parametreleri (kırılma indisi ve sönüm katsayısı) belirlenmiştir. Filmlerin pürüzlülük ve yüzey topografisi üzerine tavlama sıcaklığının etkisini görmek için atomik kuvvet mikroskobu (AKM) görüntüleri alınmıştır. Filmlerin elektriksel öz direnç değerleri dört uç tekniği kullanılarak belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: II-VI grup bileşikleri, CdS:In, Ultrasonik Kimyasal Püskürtme Tekniği, Isıl Tavlama.

Effects of Thermal Annealing on Optical, Surface and Electrical Properties of CdS:In Films

Abstract

CdS is important II-VI group compounds semiconductor materials which are used as the window material in photovoltaic solar cells. Solar energy is an enormous amount of energy that is produced by the sun. It is a free and widely available energy source. A solar cell is a device that converts the energy of sunlight directly into electricity by the photovoltaic effect. In this study, CdS:In thin films have been produced by the ultrasonic spray pyrolysis (USP) technique onto glasses. The deposition is carried out at substrate temperature of 300±5 °C. In this study, we have reported some properties such as optical, electrical and surfaces, of In doped CdS films for different annealing temperatures. The optical parameters such as transmittance, absorbance and energy band gap of the films were investigated by UV/VIS spectrophotometer. The band gap of all the films were obtained from the absorbance measurements in the visible range. Their optical gap values were recorded in the range between 2.11-2.32 eV. Thickness of the films and optical parameters (refractive index, extinction coefficient) has been determined using spectroscopic ellipsometry (SE) technique. Atomic force microscope (AFM) images were taken to see the effect of annealing temperature on surface topography and roughness of the films. The electrical resistivity values of the films determined by using four probe techniques.

Keywords: II-VI group compounds, CdS:In, Ultrasonic Spray Pyrolysis Method, Thermal Annealing.

* e-mail: seniyek@ogu.edu.tr

1. Giriş

Son yıllarda, hızla artan enerjiye olan talebin yenilenebilir çevreci enerji kaynaklarından karşılanması konusunda yapılan araştırma geliştirme faaliyetleri yoğun olarak desteklenmektedir. Ülkemizin yenilenebilir enerji kaynağı olarak güneş enerjisi açısından zengin bir potansiyele sahip olduğu bilinmektedir. Güneş pillerinde kullanılan malzemenin ve işçiliğin azaltılması, teknolojinin basitleştirilerek maliyetlerinin düşürülmesi yönünde yapılan araştırma ve geliştirme çalışmaları, yarıiletken malzemenin geniş yüzeyler üzerine ince film şeklinde kaplanması yöntemi çekici bir yaklaşım olarak ortaya çıkmıştır. Bu yüzden, araştırma laboratuvarlarında yarıiletken malzemelerle ilgili çalışmalara hız verilmiştir. Hem akademik hem de ticari boyutta yarıiletken filmler; kimyasal buhar çöktürme, ultrasonik kimyasal püskürtme, vakumda buharlaştırma, plazma ve diğer teknikler kullanılarak tek kristal, polikristal ve amorf kristal malzemeler olarak elde edilmeye ve kullanılmaya başlanmıştır. Çünkü bugün güneş enerjisinden doğrudan elektrik üretiminde fotovoltaik güneş pilleri yaygın olarak kullanılmaktadır. II-VI bileşiklerinden olan kadmiyum sülfür (CdS) yarıiletken malzemeleri, son yıllarda ince film fotovoltaik güneş pillerinde pencere materyali olarak yaygın olarak kullanıma sahiptir[1, 2, 3]. Yasak enerji aralığı oda sıcaklığında, $E_g = 2.42$ eV dir [4-7]. Pencere materyalinin iki farklı özelliği olmalıdır, bunlar sırasıyla güneş ışınlarını yüksek oranda geçirmesi ve öz direncinin de düşük olmasıdır. Bu nedenle CdS yarıiletkeni içerisine farklı elementler katılarak fiziksel, yapısal ve yüzeysel özellikleri değiştirilmektedir. CdS'ün bu iki özelliğinin değiştirilebilmesiyle, gelecekte fotovoltaik güneş pillerinde yapılabilecekler araştırmacıların dikkatini çekmektedir.

Bu çalışmada, In katkılı CdS (at % 8) filmleri, cam tabanlar üzerine ultrasonik kimyasal püskürtme tekniği kullanılarak elde edilmiştir. Farklı katkı oranlarına sahip In katkılı CdS filmleri üretilerek ön çalışma yapılmış ve bu filmler arasında en düşük öz dirence sahip olan %8 In katkılı CdS filmleri tercih edilmiştir. Malzemelerin düşük öz dirence sahip olması fotovoltaik güneş pillerinde istenilen özelliklerden biridir. Elde edilen CdS:In filmlerinin optik, elektrik ve yüzeysel özellikleri üzerine tavlama sıcaklığının etkisi araştırılmıştır.

2. Materyal ve Metot

Bu çalışma kapsamında incelenecek olan In katkılı CdS filmleri, UKP kullanılarak 300 ± 5 °C taban sıcaklığında %8 atomik katkı konsantrasyonunda üretilmiştir. Üretilen CdS:In filmleri, optik ve elektriksel gibi fiziksel özelliklerini iyileştirebilmek ve malzeme kalitesini arttırmak amacıyla farklı sıcaklıklarda 2 saat süreyle ısı tavlama işlemine tabi tutulmuştur. Filmler, kolaylık olması amacıyla kodlanmıştır. Ayrıca tavllanmış CdS:In filmlerine ait deneysel bazı parametrelerde Tablo1'de gösterilmektedir.

Tablo 1: Filmlerin üretimi esnasında kullanılan deneysel parametreler

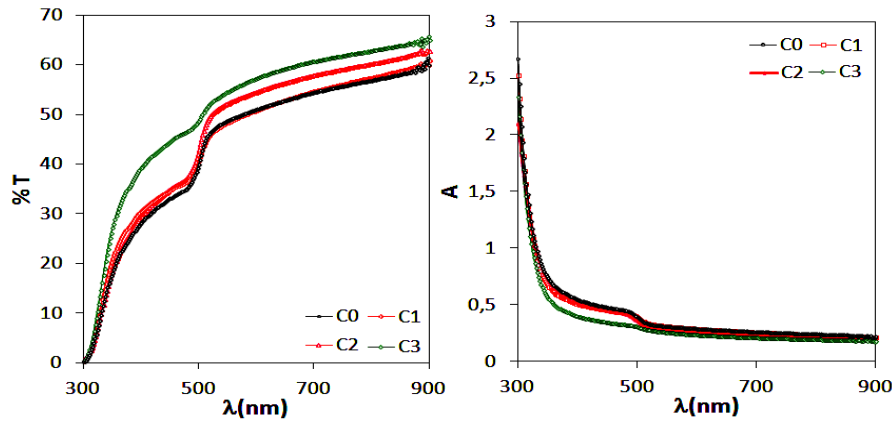
Film	CdS:In
Numune Kodları	C0 (Tavlammamış %8 In katkılı CdS)
	C1 (300 °C'de tavllanmış)
	C2 (400 °C'de tavllanmış)
	C3 (500 °C'de tavllanmış)
Taban Sıcaklığı	300±5 °C
Çözelti Kaynağı	CdCl ₂ 2.5H ₂ O, [CS(NH ₂) ₂] , InCl ₃
Molarite	0.1 M
Akış Hızı	5cc.dk ⁻¹
Püskürtme Süresi	20 dk
Tavlama Sıcaklıkları ve Süresi	300 °C, 400 °C, 500 °C, 2 saat

Optik geçirgenlik ve soğurma spektrumları, dalgaboyu aralığı 300-900 nm olan UV-visible spektrofotometre cihazıyla (UV-2550 UV-VIS Spektrofotometre) alınmıştır. Kırılma indisi (n) ve sönüm katsayısı (k) gibi optik sabitler ve filmlerin kalınlıkları spektroskopik elipsometre (PHE 102 spektroskopik elipsometre) cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Elipsometrik ölçümler alınırken 1200- 1600 nm spektral aralıkta dört farklı gelme açısı (35°, 45°, 55° ve 65°) denenmiş ve deneysel tanrı spektrumu kullanılarak en uygun açı 35° olarak belirlenmiştir. Filmlerin yüzey pürüzlülükleri Park System XE 70 model atomik kuvvet mikroskobu kullanılarak incelenmiştir. Ölçümler non-kontak modda 300 kHz titreşim frekansında ve 0,75 Hz tarama hızında ve oda sıcaklığında alınmıştır.

3. Bulgular

3.1. Optik Özellikler

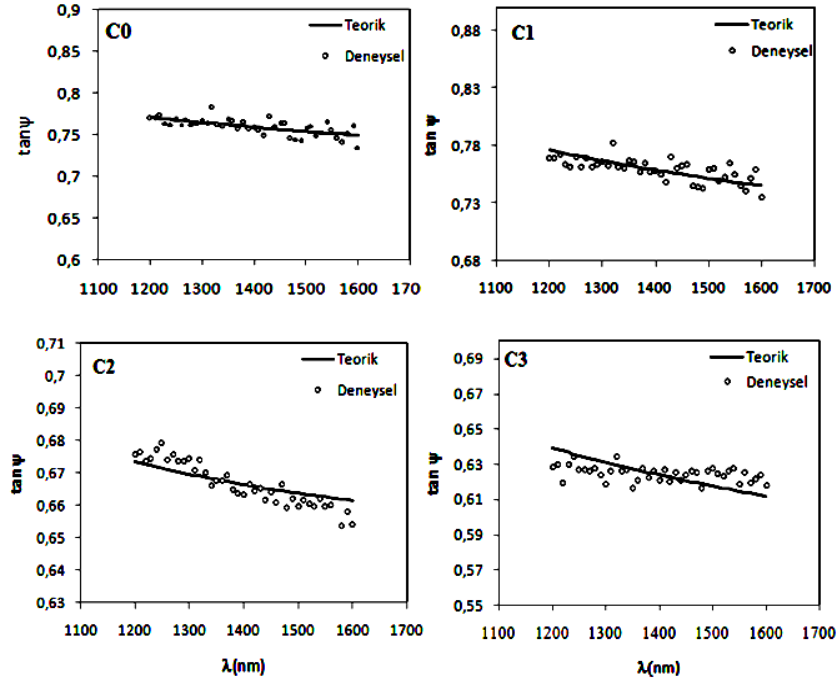
Filmlerin geçirgenlik spektrumları Şekil 1'de gösterilmektedir.



Şekil 1: CdS:In filmlerinin optik geçirgenlik ve soğurma spektrumu

Geçirgenlik değerleri %50-%65 arasında değişmektedir. Tavlamanın filmlerin geçirgenliği üzerine belirgin bir etkisi olmadığı görülmektedir. Farklı sıcaklıklarda tavllanmış In katkılı (CdS:In)

filmlerinin 1200-1600nm dalga boyu aralığında ölçülen spektroskopik elipsometri(SE) verileri Şekil 2’de verilmektedir.



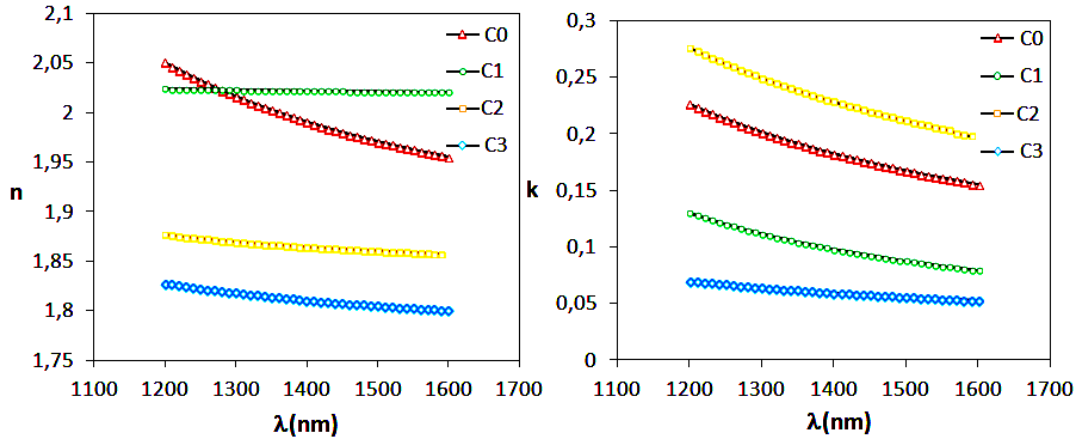
Şekil 2: Tavlanmış CdS:In filmlerinin SE spektrumu

En uygun gelme açısı için deneysel olarak bulunan değerlerin, Cauchy-Urbach modeli kullanılarak belirlenen ψ değerleri ile fitlenmesiyle iyi bir uyum sağlanmış olur. Genelde filmlerin teorik model ve deneysel veriler arasındaki uyumunun iyi olduğu görülmektedir. Ancak bazı filmlerde ψ değerlerinde sapmalar olduğu gözlenmektedir. Bu sapmaların ultrasonik kimyasal püskürtme tekniği, yüzey pürüzlülüğü ve filmdeki kusurlardan kaynaklandığını düşünmekteyiz. Numunedeki yüzey pürüzlülüğü gelen polarize ışığı depolarize ederek deneysel elipsometrik verilerin fitlenmesini zorlaştırır. Deneysel ve teorik sonuçların analizi ile üretilen tüm filmlerin kalınlıkları hassas bir şekilde belirlenmiştir (Tablo2). Filmlerin kalınlıklarının tavlama sıcaklığının etkisiyle birlikte azaldığı görülmektedir.

Tablo 2: Filmlerin kalınlıkları ve elipsometrik parametreler

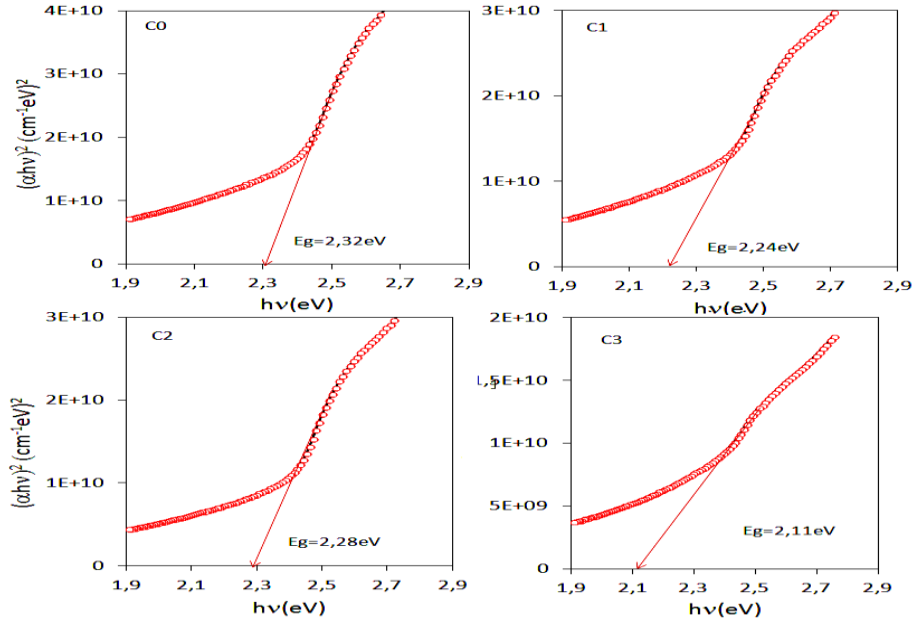
Film	Kalınlık (nm)	A_n	B_n (nm) ²	C_n (nm) ⁴	A_k	B_k (eV) ⁻¹
C0	88	2.02	0.02	0.095	1.65	1.45
C1	86	2.01	0.01	0.002	1.74	1.90
C2	84	1.84	0.03	0.031	1.58	1.28
C3	79	1.76	0.07	0.018	0.32	1.11

Filmlerin kırılma indisi(n) ve sönüm katsayılarının (k) dalga boyuna bağlılığı ise Şekil 3’de verilmektedir. Uzun dalga boylarında n değerleri hemen hemen sabittir. Bir materyalin sönüm katsayısı onun soğurma değerlerine bağlıdır.



Şekil 3: Tavlanmış CdS:In filmlerin kırılma indisi ve sönmüm katsayılarının dalga boyuna bağlılığı

Tüm filmler için kırılma indisi değerleri dalgaboyuna zayıf bağlı bir değişim göstererek azalmıştır. Kırılma indisindeki bu değişim tüm filmlerde normal dispersiyon olayının gerçekleştiğini göstermektedir. Tavlama işlemi sonucunda, filmlerin kırılma indisi değerlerinde önemli bir değişim olmamıştır. Filmlerin yasak enerji aralığını belirlemek için optik metot kullanılmıştır. $(\alpha h\nu)^2 \propto h\nu$ değişimi Şekil 4’de verilmiştir.



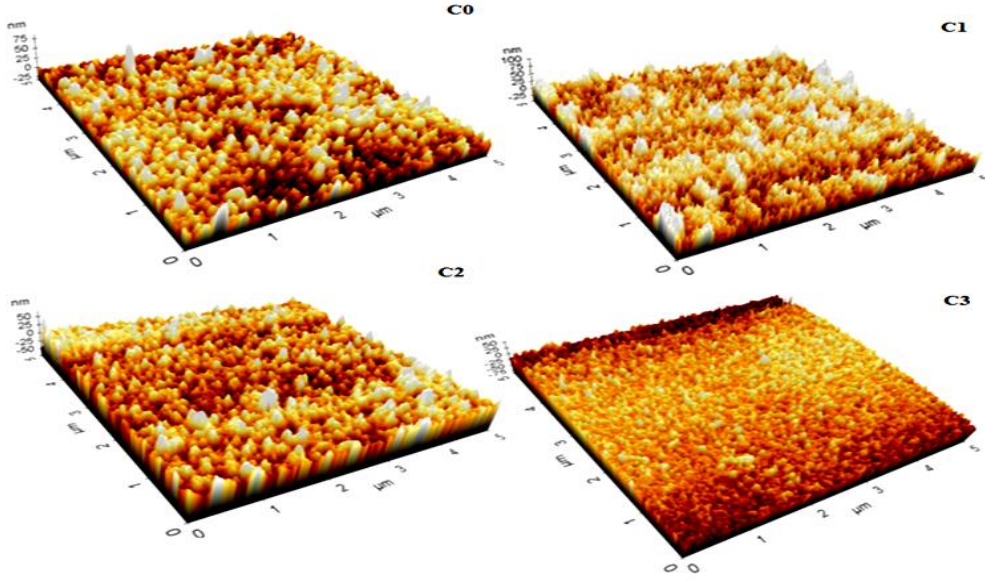
Şekil 4: Tavlanmış CdS:In filmlerinin $(\alpha h\nu)^2 \propto h\nu$ değişimleri

Bu grafiklerde lineer kısmın enerji eksenini kestiği noktalardan filmlerin yasak enerji aralıkları Şekil 4’te gösterildiği gibi elde edilmiştir. Elde edilen soğurma spektrumlarının değerlendirilmesi sonucunda tavlama sıcaklığının artması durumunda yasak enerji aralıklarında bir azalma olduğu görülmüştür.

3.2. Yüzey özellikleri

Tavlanmış CdS:In filmlerinin üç boyutlu AKM görüntüleri Şekil 5’ de verilmektedir. Tavlanmış In katkılı CdS filmlerinin üç boyutta yüzey görüntüleri incelendiğinde C0, C1 ve C2 filmlerinde taneli bir

yapı göze çarparken, bu durum C3 filmlerinde taneli bir yüzeyden ziyade, yüzeyde daha düzgün bir yapılanma olarak ortaya çıkmıştır.



Şekil 5. Tavllanmış CdS:In filmlerinin üç boyutlu AKM görüntüleri.

Öte yandan Tablo 3 incelendiğinde tüm filmlerin düşük pürüzlülük değerlerine sahip olduğu görülmektedir. Pürüzlülük değerlerinin azalmasının üretilen filmlerin kalınlıklarının azalmasından kaynaklandığını düşünmekteyiz. Bu durum fotovoltaik güneş pili uygulamaları için arzu edilen bir özelliktir.

Tablo 3: Filmlerin R_q ve R_a pürüzlülük değerleri

Film	R_q (nm)	R_a (nm)
C0	15	10
C1	16	12
C2	13	8
C3	12	9

3.3. Elektriksel özellikler

Filmlerin özdirenç değerleri dört-uç (four-probe) tekniği ile hava ortamında ve oda sıcaklığında ölçülmüştür. Her bir film için belirlenen elektriksel özdirenç değerleri Tablo 4’de verilmektedir. Tablo 4 incelendiğinde, tavlamayla birlikte filmlerin elektriksel özdirenç değerlerinin 10 kat azaldığı görülmektedir.

Tablo 4: CdS:In filmlerinin özdirenç değerleri

Film	Özdirenç ($\Omega.cm$)
C0	3.83×10^3
C1	6.55×10^3
C2	6.87×10^2
C3	3.20×10^2

4. Tartışma ve Sonuç

Ultrasonik kimyasal püskürtme tekniği ile yapılan üretimin ve üretim sonrası farklı sıcaklıklarda yapılan ısıt işlemlerin CdS:In filmlerinin bazı fiziksel özellikleri üzerine etkileri incelenerek fotovoltaik güneş pillerindeki kullanım potansiyelleri araştırılmıştır.

Tavlama işlemi sonucunda CdS:In filmlerinin kalınlıklarının azaldığı belirlenmiştir. Uzun dalgalı boylarında filmlerin kırılma indisi değerleri tavlamanın etkisi ile azalma göstermiştir. Tavlama işlemi ile özellikle C2 ve C3 filmlerinin elektriksel özdirenç değerlerinde düşüşe neden olmuştur.

Tüm filmlerin AFM sonuçlarını değerlendirdiğimizde ise 500°C’de tavlanan CdS:In filmlerin yüzey pürüzlülüklerinin daha düşük olduğu görülmektedir. Yüzey pürüzlülüğünün düzgün olması filmlerin özdirenç değerlerini olumlu yönde etkilemiştir. Sonuç olarak, tavlama işleminin CdS:In filmlerinin optik, elektrik ve yüzey özellikleri üzerine olumlu etkileri olduğu tespit edilmiştir.

5. Kaynaklar

- [1] Yadav A.A. , Masumdar E.U., “Photoelectrochemical investigations of cadmium sulphide (CdS) thin film electrodes prepared by spray pyrolysis” *Journal of Alloys and Compounds*, 509, 5394–5399, 2011.
- [2] El Maliki H. , Berne`de J.C. , Marsilla S., Pinel J., Castel X., Pouzet J., *Applied Surface Science* 205, 65–79, 2003.
- [3] Yadav A.A. , Barote M.A., Masumdar E.U., “Studies on nanocrystalline cadmium sulphide (CdS) thin films deposited by spray pyrolysis” *Solid State Sciences* ,12, 1173-11, 2010.
- [4] Ikhmayies S. J., Ahmad-Bitar R. N. Jordan, *Journal of Mechanical and Industrial Engineering* 4,111 – 116, 2010.
- [5] Megahid N.M., Wakkad M.M., Shokr E.KH., Abass N.M., *Physica B* 353, 150–163, 2004
- [6] Ikhmayies S. J., Ahmad-Bitar R. N., *Vacuum*, 86 324-329, 2011.
- [7] Ikhmayies S. J., Ahmad-Bitar R. N., *Applied Surface Science* 256, 3541–3545, 2010.