

Püskürtme Yöntemi ile Farklı Taban Sıcaklıklarında Elde Edilen Cd_{0,22}Zn_{0,78}S Filmlerinin X-Işınları Çalışması

S. ILICAN, Y. ÇAĞLAR, M. ÇAĞLAR

Anadolu Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, ESKİŞEHİR

Özet: Cd_{0,22}Zn_{0,78}S filmleri farklı taban sıcaklıklarında püskürtme yöntemi ile elde edilmiştir. Bu çalışma, elde edilen filmlerin oda sıcaklığında alınan X-ışını kırınım desenlerini açıklamaktadır. Alınan bu desenler filmlerin hekzagonal Cd_{0,22}Zn_{0,78}S yapıda ve polikristal olduğunu göstermektedir. Film kalınlığı, yapılanma katsayısı, tanecik boyutu değerleri, örgü sabitleri ve d-değerlerinin bağlı % hatası hesaplanmıştır. Elde edilen filmlerin bu özelliklerine taban sıcaklığının etkisi araştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Kadmiyum çinko sülfür, Püskürtme yöntemi, X-ışınları kırınım desenleri, Yapılanma katsayısı, Tanecik boyutu.

X-Ray Diffraction Studies of Cd_{0,22}Zn_{0,78}S Films Deposited by Spray Pyrolysis Method at Different Substrate Temperatures

Abstract: Cd_{0,22}Zn_{0,78}S films have been deposited by the spray pyrolysis method at different substrate temperatures. This work describes the x-ray diffraction spectra of all the films at room temperature. These spectra of the films showed that they are hexagonal and formed as Cd_{0,22}Zn_{0,78}S polycrystalline structure. Film thickness, texture coefficient, grain size values, lattice constants, and d% error were calculated. Effects of substrate temperature on these properties of the deposited films have been systematically investigated.

Keywords: Cadmium zinc sulfide, Spray pyrolysis method, X-ray diffraction spectra, Texture coefficient, Grain size.

Giriş

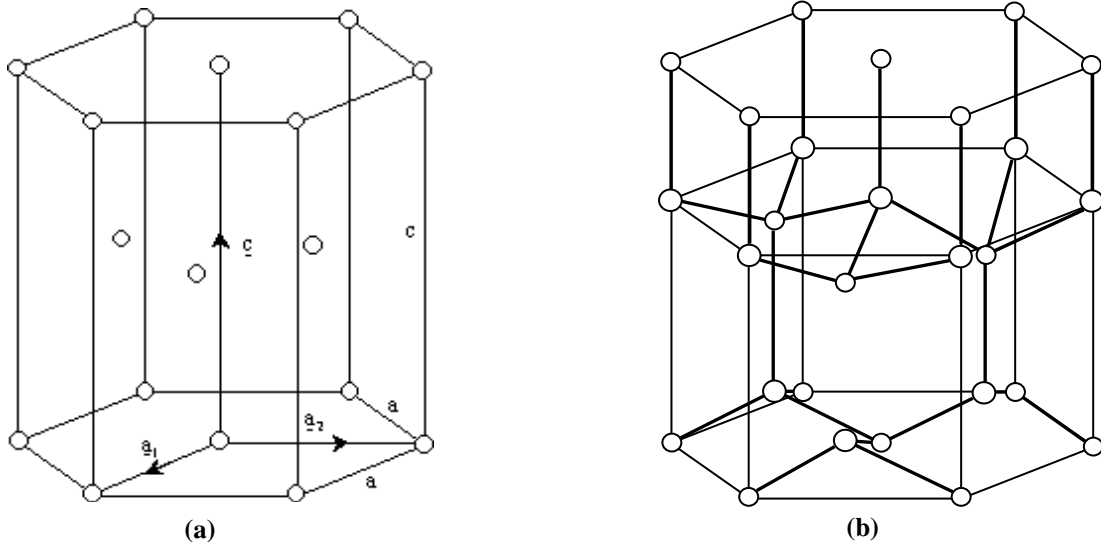
Yarıiletken filmler farklı yöntemlerle elde edilmektedir. Ekonomik ve kolay bir yöntem olan püskürtme (spray pyrolysis) yöntemi ile ilk filmi elde etme çalışmaları 1940'lı yıllara dayanmaktadır. Mochel 1951 yılında hava yardımıyla SnCl₂ çözeltisini püskürterek SnO₂ filmlerini elde etmiştir. 1960'lı yıllarda Chamberlin ve Skarman püskürtme yöntemiyle CdS filmini elde etmiştir (1). Bazı yarıiletken filmlerin ışığa duyarlı olması, bunların güneş pili olarak üretilmesini gündeme getirmiş ve de Ma, Fahrenburch ve Bube tarafından püskürtme yöntemi ile ilk güneş pilleri CdS/CdTe yapılmıştır. 1970 yılından itibaren ise bu yöntemle üçlü, dördü ve beşli yarıiletken filmler elde edilmeye başlanmıştır.

Püskürtme yöntemi, elde edilecek filmler için hazırlanan sulu çözeltilerin karıştırılarak sıcak taban üzerine hava ya da azot gazı yardımı ile atomize edilerek püskürtülmesidir. Bu yöntemle elde edilen filmler polikristal yapıda oluşmaktadır. Bu yöntemin çok kullanılmasının nedeni basit ve ekonomik bir yöntem olmasından kaynaklanmaktadır. Bu nedenle püskürtme yöntemi ile film elde edilmesine ilgi artmaktadır. II-VI bileşiklerinden olan CdZnS bileşik yarıiletken filmleri, yarıiletkenlerin ve yarıiletken aygıtların üretiminde oldukça önemli bir yere sahiptir. Bu bileşikler katot ışın tüplerinde pencere materyali olarak, fotovoltaik cihazlarda (2, 3), fotoiletkenlerde (4), güneş pillerinde (5-7), ince film transistörlerinde, uv sensör uygulamalarında (8, 9) kullanılmaktadırlar.

CdZnS bileşiği, hem kübik (sphalerite) hem de hekzagonal (wurtzite) kristal yapıda kristallenmektedir (10, 11). Cd_xZn_{1-x}S bileşiğindeki ZnS oranının %70'den küçük olduğu durumlarda kristal yapı CdS bileşiğinin karakteristik yapısı olan hekzagonal yapıya sahiptir. Ancak ZnS oranı %80 olduğunda ise yapı ZnS bileşiğinin karakteristik yapısı olan kübik yapıya dönüşmektedir. O halde ZnS konsantrasyonunun %70 ile %80 arasında değiştiği bir noktada, Cd_xZn_{1-x}S bileşiğinin kristal yapısı da hekzagonal formdan, kübik forma dönüşmektedir (12). Bu çalışmada elde edilen filmler hekzagonal yapıda oluşmuştur. Hekzagonal (wurtzite) yapıdaki bileşiklerde bir cinsin bir atomu diğer cinsin dört atomu tarafından tetrahedral olarak çevrilmiştir. Fakat tetrahedronlar öyle yönelmişlerdir ki, atomların yerleşim düzeni iç içe geçmiş iki sıkı-paketlenmiş hekzagonal örgüden oluşmuştur. Sıkı-paketlenmiş hekzagonal yapı ve wurtzite yapı Şekil 1.a ve Şekil 1.b' de verilmiştir (11).

Materyal ve Yöntem

Cd_{0,22}Zn_{0,78}S filmlerinin elde edildiği deney düzeneği daha önceki bir çalışmada verilmiştir (13). Filmlerin içerisinde bulunması istenilen Cd, Zn ve S elementlerini içeren bileşiklerin kimyasal tuzları, deiyonize su içerisinde ayrı ayrı çözülerek 0,05M molaritelerde



Şekil 1. a. Sıkı-paketlenmiş hegzagonal kristal yapı, b. Hekzagonal (wurtzite) kristal yapı (11).

Çizelge 1. $Cd_{0,22}Zn_{0,78}S$ filmlerinin hazırlama parametreleri ve kalınlıkları.

Taban sıcaklığı (°C)	Azot gazı basıncı (kg/cm ²)	Çözelti akış hızı (ml/dk)	Püskürtme yüksekliği (cm)	Püskürtme süresi (dk)	Filmlerin kalınlıkları (µm)
250 ± 5	0,2	3,57	28	60	6,10
275 ± 5	0,2	3,57	28	45	7,21
300 ± 5	0,2	3,57	28	35	4,14

çözeltiler hazırlanmıştır. Kadmiyum (Cd) kaynağı olarak $CdCl_2 \cdot H_2O$ tuzu, çinko (Zn) kaynağı olarak $ZnCl_2$ tuzu ve sülfür (S) kaynağı olarak H_2NCSNH_2 tuzu kullanılmıştır. $CdZnS$ filmlerini elde etmek için hazırlanan sulu çözeltilerden Cd/Zn:1 ve CdZn/S:1 oranlarında karıştırılmıştır. Daha sonra, hazırlanan çözeltiler cam tabanlar üzerine, Çizelge 1' deki hazırlama parametrelerine göre püskürtülmüştür. Yine bu çizelgede verilen filmlerin kalınlıkları tartım metodu kullanılarak hesaplanmıştır.

Elde edilen filmlerin x-ışını kırınım desenleri $Cu:K_{\alpha}$ ışını ($\lambda_{K\alpha}=1.5405\text{Å}$) kullanılarak, RIGAKU RINT 2000 Series marka x-ışınları kırınım cihazı ile dakikada 2°lik tarama hızı ve $2\theta=20-60^\circ$ aralığında alınmıştır.

Bulgular ve Tartışma

250°C, 275°C ve 300°C taban sıcaklığında elde edilen $Cd_{0,22}Zn_{0,78}S$ filmlerine ait x-ışınları kırınım desenleri Şekil 2' de verilmiştir. Oda sıcaklığında alınan bu desenlerin hepsi benzer davranış sergilemektedir. X-ışınları kırınım desenlerinden bütün filmlerin hegzagonal $Cd_{0,22}Zn_{0,78}S$ (14) yapısında oluştuğu görülmektedir. Yine Şekil 2' ye göre, 275°C taban sıcaklığında elde edilen filmin diğerlerine göre daha iyi kristallendiği görülmektedir. Diğer iki filmin ise amorf yapıya daha yakın olduğu söylenebilir. Ayrıca bu filmler, tercihli yönelmeleri birbirlerinden farklı polikristal yapıda oluşmuşlardır.

Şekil 2' deki sonuçlar kullanılarak elde edilen gözlenen d-değerleri ile JCPDS (Joint Committee on Powder

Diffraction Standards) standart d-değerleri birbiriyle uyumludurlar.

Gözlenen ve standart d-değerlerinin bağıl % hataları aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır (15).

$$\text{Bağıl \% hata} = \frac{|Z_H - Z|}{Z} \times 100 \quad (1)$$

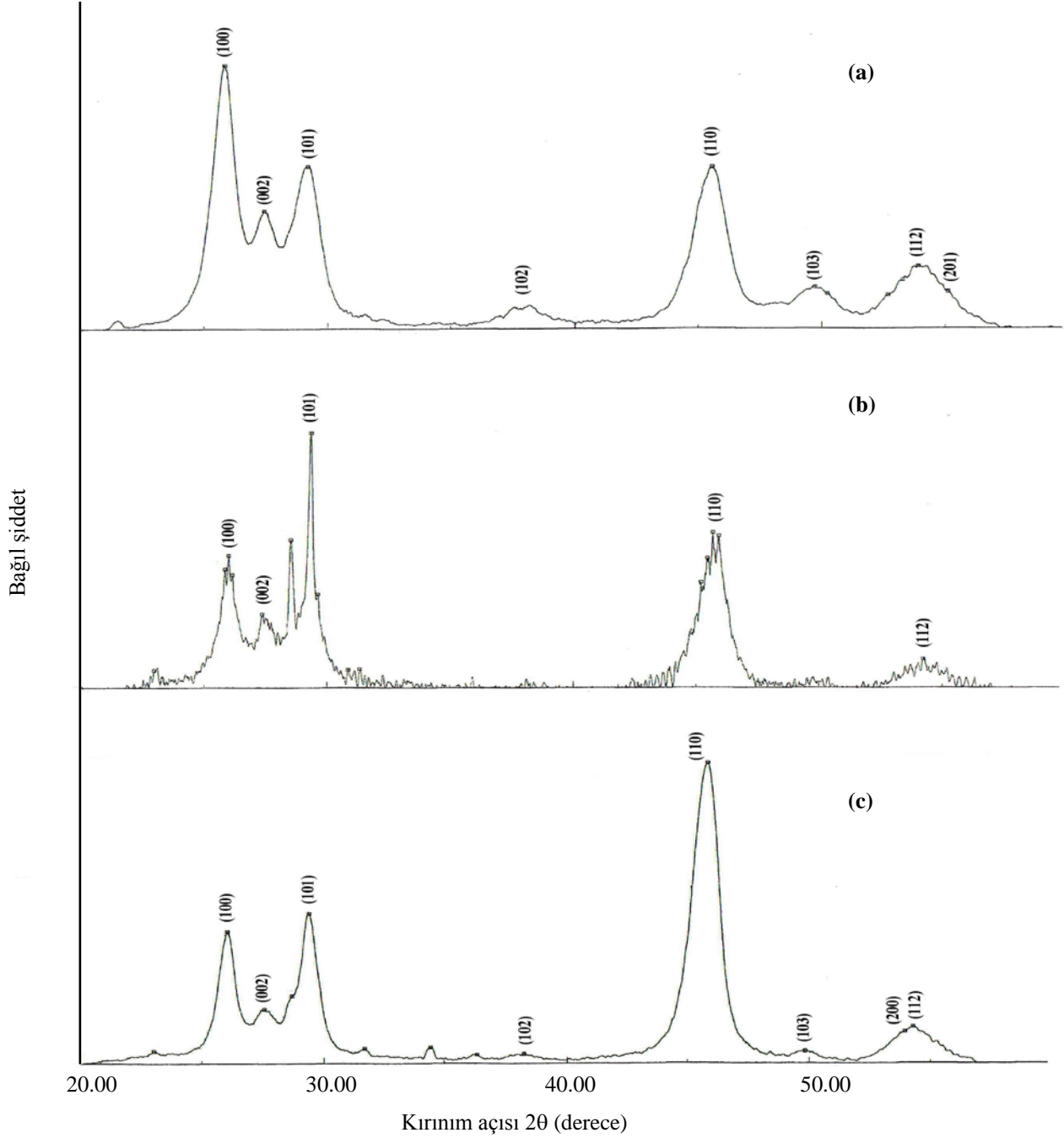
Burada, Z_H gözlenen d-değeri ve Z ise JCPDS kartındaki standart d-değerini göstermektedir. 2θ açısı, d-değerleri ve (1) eşitliği kullanılarak hesaplanan d-değerlerinin bağıl % hataları Çizelge 2' de verilmiştir. d-değerlerinin ortalama bağıl % hataları 250°C, 275°C ve 300°C taban sıcaklıklarında elde edilen $Cd_{0,22}Zn_{0,78}S$ filmleri için sırasıyla %1,51, %1,17 ve %1,37 olarak hesaplanmıştır.

Hekzagonal $Cd_{0,22}Zn_{0,78}S$ filminin örgü sabitleri, JCPDS standart verilerine göre $a=3,9216\text{Å}$ ve $c=6,4050\text{Å}$ dır (14). Hekzagonal yapıda elde edilen filmlerin örgü sabitlerini hesaplayabilmek için, aşağıda verilen formül kullanılmıştır (16).

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{\ell^2}{c^2} \quad (2)$$

Bu formül kullanılarak, 250°C, 275°C ve 300°C taban sıcaklıklarında elde edilen $Cd_{0,22}Zn_{0,78}S$ filmleri için örgü sabitleri sırasıyla: $a=3,9749\text{Å}$, $c=6,4908\text{Å}$; $a=3,9509\text{Å}$, $c=6,5048\text{Å}$ ve $a=3,9479\text{Å}$, $c=6,4630\text{Å}$ olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan bu değerler JCPDS verileri ile uyum içersindedir.

Elde edilen filmlerin tanecik boyutlarını hesaplamak için ise,



Şekil 2. (a) 250°C, (b) 275°C ve (c) 300°C taban sıcaklığında elde edilen $Cd_{0,22}Zn_{0,78}S$ filmlerinin x-ışınları kırınım desenleri.

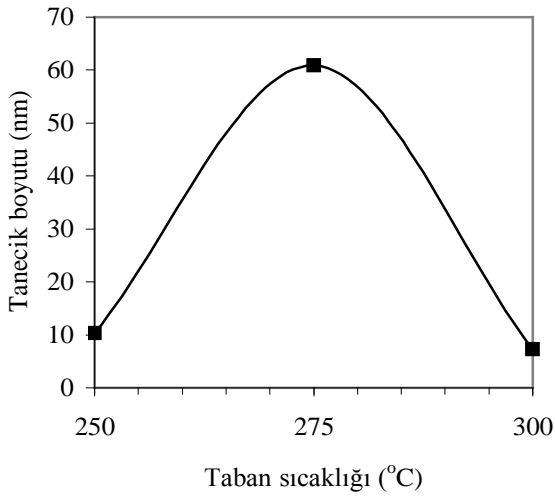
Çizelge 2. Farklı taban sıcaklıklarında elde edilen $Cd_{0,22}Zn_{0,78}S$ filmlerinin 2θ , d -değeri ve hesaplanan d -değerlerinin bağıl % hatası.

T=250°C			T=275°C			T=300°C		
2θ	$d(\text{Å})$	%d hata	2θ	$d(\text{Å})$	%d hata	2θ	$d(\text{Å})$	%d hata
25,860	3,4424	1,37	26,020	3,4216	0,75	26,040	3,4190	2,3
27,460	3,2454	1,39	27,400	3,2524	1,61	27,580	3,2315	0,95
29,200	3,0558	1,79	29,360	3,0395	1,25	29,380	3,0375	1,18
45,580	1,9886	1,41	45,680	1,9844	1,19	45,820	1,9787	0,90
53,900	1,6996	1,59	54,220	1,6903	1,03	53,940	1,6984	1,52

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3)$$

ile verilen Scherrer formülü (16) kullanılmıştır. Burada, D tanecik boyutu, λ ($=1.5405\text{\AA}$) kullanılan x-ışınının dalgaboyu, β yarıgenişlik ve θ ise kırınım açısıdır.

Hesaplanan tanecik boyutunun taban sıcaklığına göre değişimi Şekil 3' te verilmektedir. Tanecik boyutu 250°C ve 300°C taban sıcaklığında elde edilen filmlerde, 275°C taban sıcaklığında elde edilen filme göre oldukça düşük değerlere ulaşmaktadır. Bu durum ise, 275°C taban sıcaklığında elde edilen filmin kristallenmesinin daha iyi olduğunun ve single kristal olma özelliğine daha yakın olduğunun kanıtıdır.



Şekil 3. $Cd_{0,22}Zn_{0,78}S$ filminin tanecik boyutunun tercihli yönelme düzlemleri için taban sıcaklığına göre değişimi.

Kristalin tercihli yönelimini belirlemek için yapılanma katsayısı TC (texture coefficient) kullanılır. Düzlemlere ait yapılanma katsayısını hesaplayabilmek için (17)

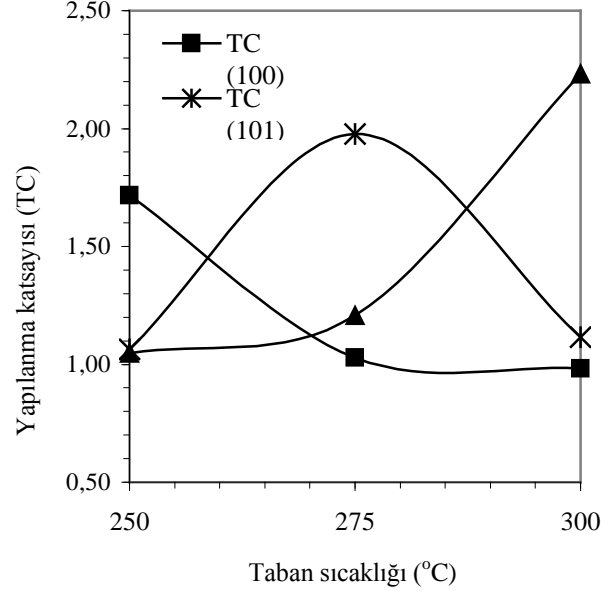
$$TC(hkl) = \frac{I(hkl)/I_0(hkl)}{N^{-1} \sum I(hkl)/I_0(hkl)} \quad (4)$$

formülü kullanılır. Burada, $I(hkl)/I_0(hkl)$ kırınımına uğramış ışının ve filme gelen ışının şiddetlerinin oranını ve N ise kırınım piklerinin sayısını göstermektedir. Elde edilen filmler için hesaplanan TC(hkl) değerleri Çizelge 3' te verilmiştir.

Çizelge 3. Farklı taban sıcaklıklarında elde edilen $Cd_{0,22}Zn_{0,78}S$ filmlerinin çeşitli (hkl) düzlemlerine ait I/I_0 ve TC(hkl) değerleri.

(hkl)	T=250°C		T=275°C		T=300°C	
	I/I ₀	TC(hkl)	I/I ₀	TC(hkl)	I/I ₀	TC(hkl)
(100)	100	1,718	52	1,028	44	0,982
(002)	45	0,773	29	0,573	18	0,402
(101)	62	1,065	100	1,976	50	1,116
(110)	61	1,048	61	1,206	100	2,232
(112)	23	0,395	11	0,217	12	0,268

Taban sıcaklığına göre (100), (101) ve (110) düzlemlerine ait yapılanma katsayısının grafiği Şekil 4' te verilmektedir. Buradan görüldüğü gibi, en yüksek TC değerleri 250°C taban sıcaklığı için (100) düzleminde, 275°C taban sıcaklığı için (101) düzleminde ve 300°C taban sıcaklığı için (110) düzleminde gözlenmiştir. Bu düzlemler tercihli yönelmeleri göstermektedir.



Şekil 4. $Cd_{0,22}Zn_{0,78}S$ filmlerinin TC (100), TC (101) ve TC(110) değerlerinin taban sıcaklığı ile değişimi.

Sonuç olarak, görülmektedir ki, hazırlama parametrelerinden biri olan taban sıcaklığını değiştirmek elde edilen filmin tanecik boyutu, tercihli yönelmesi ve yapılanma katsayısı gibi yapısal özelliklerini önemli derecede etkilemektedir.

Kaynaklar

- (1) Chamberlin, R.R. and Skarman, J.S., 1966, Chemical spray deposition process for inorganic films, J. Electrochem. Soc., 113, 86-89.
- (2) Yamaguchi, T., Yamamoto, Y., Tanaka, T. and Yoshida, A., 1996, (Cd,Zn)S thin films prepared by chemical bath deposition for photovoltaic devices, Thin Solid Films, 281-282, 375-378.
- (3) Yamaguchi, T., Yamamoto, Y., Tanaka, T. and Yoshida, A., 1999, Preparation and characterization of (Cd,Zn)S thin films by chemical bath deposition for photovoltaic devices, Thin Solid Films, 343-344, 516-519.
- (4) Gordillo, G and Torres, J., 1997, Photoconductors based on $Zn_xCd_{1-x}S$ and $CdSe_{1-y}S_y$ fabricated with multilayer structure, Thin Solid Films, 310, 310-316.
- (5) Kumar, V., Singh, V., Sharma, S.C. and Sharma, T.P., 1998, Structural and optical properties of sintered $Cd_{1-x}Zn_xS$ films, Optical Materials, 11, 29-34.

Kaynaklar

- (6) Lee, J., Song, W., Yi, J. and Yoo, Y., 2003, Characteristics of the CdZnS thin film doped by thermal diffusion of vacuum evaporated indium films, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 75, 227-234.
- (7) Kim, H.S., Im, H.B. and Moon, J.T., 1992, Effects of cell width on the photovoltaic properties of sintered Cd_{1-x}Zn_xS/CdTe solar cells, *Thin Solid Films*, 214, 207-212.
- (8) Kobayashi, M., Ueno, J., Enami, M., Katsuta, S., Ichiba, A., Ogura, K., Onomitsu, K. and Horikoshi, Y., 2005, Growth and UV-A sensor applications of MgCdS/ZnCdS superlattices, *Journal of Crystal Growth*, 278, 273-277.
- (9) M. Kobayashi, 2005, UV-A sensors of MgCdS /ZnCdS, *III-Vs Review*, 17, 9, 30-33.
- (10) Fahrenbruch, A.L., 1977, II-VI Compounds in solar energy conversion, *J. Cryst. Growth*, 39, 73-91.
- (11) Nag, B.R., 1980, *Electron transport in compound semiconductors*, Springer Verlag, New York.
- (12) Agnihotri, O.P. and Gupta, B.K., 1979, Cd_{1-x}Zn_xS films for low cost solar cells, *Jap. J. Appl. Phys.*, 18, 317-320.
- (13) Ilican, S. and Zor, M., 2003, Structural and optical properties of Cd_{0,22}Zn_{0,78}S films produced by spray pyrolysis method, *Anad. Uni. J. Sci. and Tech.*, 4, 47-52.
- (14) JCPDS file reference number Card No: 351469.
- (15) Padiyan, D.P. and Marikani, A., 2002, X-ray determination of lattice constants of Cd_xSn_{1-x}Se mixed crystal systems, *Cryst. Res. Technol.*, 37, 1241-1248.
- (16) Cullity B.D. and Stock S.R., 2001, *Elements of x-ray diffraction*, Prentice Hall, 3rd ed.
- (17) Barret C.S. and Massalski T.B., 1980, *Structure of metals*, Pergamon Press, Oxford.