

# In Katkılı CdS Filmlerinin Optik, Elektrik ve Yüzey Özelliklerinin İncelenmesi

Seniye KARAKAYA<sup>1,\*</sup>, Olcay GENÇYILMAZ<sup>1,2</sup> ve Ömer ÖZBAŞ<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, 26480, ESKİŞEHİR

<sup>2</sup>Çankırı Karatekin Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, 18100, ÇANKIRI

## Özet

*CdS filmleri, optoelektronikte ve heteroeklem güneş pillerinde kullanılmaktadır. Bu çalışmada, CdS ve In katkılı CdS filmleri (% 2, 8) ultrasonik kimyasal püskürtme tekniğiyle 300±5 °C'de cam tabanlar üzerine depolanmıştır. Filmlerin elektriksel öz dirençleri dört uç tekniği kullanılarak belirlenmiştir. Filmlerin kalınlıkları ve optik özellikleri spektroskopik elipsometre (SE) cihazı ile incelenmiştir. UV spektrofotometre cihazı ile geçirgenlik ve soğurma spektrumları alınmıştır. Atomik kuvvet mikroskobu (AKM) ile CdS filmlerinin yüzey topografisi üzerine In katkısının etkisi incelenmiştir.*

**Anahtar kelimeler:** CdS:In filmleri, atomik kuvvet mikroskobu, UV spektrofotometre.

## Investigations on Optical, Electrical and Surface Properties of In doped CdS Films

### Abstract

*CdS films have been used in optoelectronic devices and heterojunction solar cells. In this work, CdS and In doped CdS films (at the In percentages of 2 and 8) have been deposited onto glass substrates at 300±5 °C by ultrasonic spray pyrolysis technique. Electrical resistivity of films has been determined by four-probe technique. Optical properties and thicknesses of the films have been examined by spectroscopic ellipsometry (SE). Transmission and absorbance spectra have been taken by UV spectrophotometer. Atomic force microscope (AFM) images have been taken to see the effect of In doping on surface topography.*

**Keywords:** CdS:In films, atomic force microscopy, UV spectrophotometer.

---

\* Seniye KARAKAYA, seniyek@ogu.edu.tr, Tel: (222) 239 37 50.

## 1. Giriş

CdS ince filmleri güneş pilleri, optik detektörler ve optoelektronik cihazlardaki kullanım potansiyelleri sebebiyle yoğun bir şekilde araştırılmaktadır [1,2]. CdS filmleri vakumda buharlaştırma [3, 4, 5], kimyasal buhar çöktürme [6], kimyasal çözelti büyütme, sputtering ve darbeli lazer çöktürme [7], kimyasal püskürtme [8] gibi çeşitli teknikler ile üretilmektedir. Bu teknikler arasında ultrasonik kimyasal püskürtme tekniği, basit ve ekonomik bir teknik olmasından dolayı yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [9,10]. Özellikle geniş bir yasak enerji aralığına ( $E_g=2.42$  eV) sahip CdS filmleri heteroeklem güneş pillerinde pencere materyali olarak kullanılmaktadır [11]. Düşük elektriksel özdirenç heteroeklem ince film güneş pilleri için arzu edilen bir özelliktir. Katkısız CdS filmleri genelde yüksek elektriksel özdirençle sahip olmaları sebebiyle özdirenç düşürebilmek amacıyla etkin bir katkı elementi olan In, CdS filmlerine katılanmaktadır.

Bu çalışmada, katkısız ve In katkılı CdS filmleri ultrasonik kimyasal püskürtme tekniğiyle üretilmiştir. Farklı katkı oranlarının filmlerin optik, elektrik ve yüzey özellikleri üzerine etkileri incelenmiştir.

## 2. Deneysel çalışmalar

CdS ve CdS:In filmleri ultrasonik kimyasal püskürtme tekniği kullanılarak  $300 \pm 5$  °C taban sıcaklığındaki cam tabanlar (1cm x 1cm) üzerine depolanmıştır. Taban sıcaklığı demir-konstantan termoçift kullanılarak ayarlanmıştır. Çözelti payreks cam tabanlar üzerine 20 dk boyunca püskürtülmüştür. Çözelti akış hızı flowmetre ile kontrol edilerek 5ml/dk püskürtme hızına ayarlanmıştır. Püskürtme çözeltisi 0.1 M CdCl<sub>2</sub> 2.5H<sub>2</sub>O, 0.1M InCl<sub>3</sub> ve 0.1M thiourea [CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] çözeltilerinden oluşur. Üretilen numuneler In konsantrasyonuna bağlı olarak C0, C2 (% 2 In) ve C8 (% 8 In) olarak kodlanmışlardır. Filmlerin elektriksel özdirençleri dört uç metodu ile alınmıştır. Optik geçirgenlik ve soğurma spektrumları, dalgaboyu aralığı 300-900 nm olan UV-visible spektrofotometre cihazıyla (UV-2550 UV-VIS Spektrofotometre) alınmıştır. Optik sabitler (kırılma indisi ( $n$ ) ve sönüm katsayısı ( $k$ )) ve filmlerin kalınlıkları spektroskopik elipsometre (PHE 102 spektroskopik elipsometre) cihazı kullanılarak elde edilmiştir. Elipsometrik ölçümler 1200- 1600 nm spektral aralıkta 35°'lik açıda yapılmıştır. Yüzey morfolojileri Park System XE 70 model atomik kuvvet mikroskobu kullanılarak incelenmiştir. Ölçümler non-kontakt modda 300 kHz frekansında ve 0,6 Hz tarama hızında alınmıştır.

### 2.1. Elektriksel özellikler

Filmlerin elektriksel özdirenç değerleri dört-uç tekniği kullanılarak hesaplanmıştır. CdS filmlerinin yüksek özdirenç değerinin In konsantrasyonu arttıkça azaldığı görülmüştür. CdS ve CdS:In katkılı filmlerin özdirenç değerleri Tablo1'de verilmektedir. Tablo 1'den özdirenç değerlerinin  $6.01 \times 10^5$ - $3.75 \times 10^{-1}$  Ω.cm aralığında değiştiği görülmektedir. Özellikle, C8 filmindeki özdirenç değerindeki bu belirgin düşüşün sebebini şöyle açıklayabiliriz.

CdS yapısına giren In elementi Cd elementine göre bir fazla elektronu ile taşıyıcı yoğunluğunun artmasına sebep olarak donör etkisi yaratmış olabilir. Artan taşıyıcı yoğunluğu ile filmlerin özdirenç değerlerinin de dikkate değer bir azalma gözlenmiştir. Taşıyıcı yoğunluğundaki artışın C8 numunesinde daha baskın olarak gösterdiğini

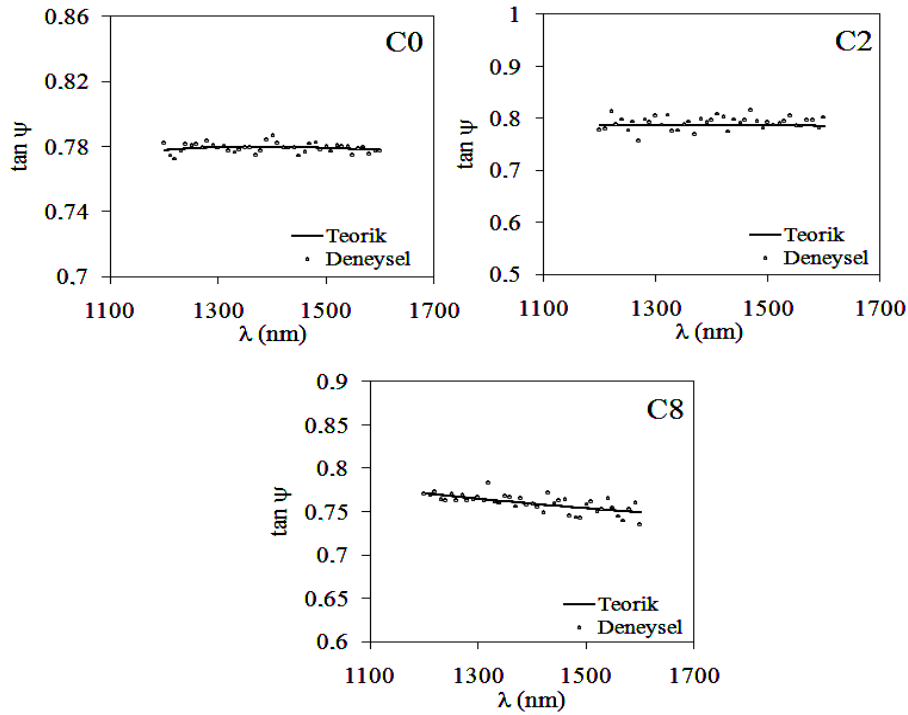
düşünmekteyiz. Bu durum Tablo 1'deki öz direnç değerlerinden de anlaşılmaktadır. C8 filmlerinin yapısında Cd ile yer değiştirmiş indiyumun yapısında ara durum olarak bulunan In atomlarının da varlığı söz konusu olabileceğini düşünmekteyiz.

Tablo 1. CdS:In filmlerinin elektriksel öz dirençleri.

Film	$\rho$ ( $\Omega.cm$ )
C0	$6.01 \times 10^5$
C2	$8.64 \times 10^4$
C8	$3.75 \times 10^{-1}$

## 2.2. Optik özellikler

CdS ve In katkılı CdS filmlerinin 1200-1600nm dalga boyu aralığında ölçülen spektroskopik elipsometri (SE) verileri Şekil 1'de verilmektedir.



Şekil 1. CdS:In filmlerinin SE spektrumu.

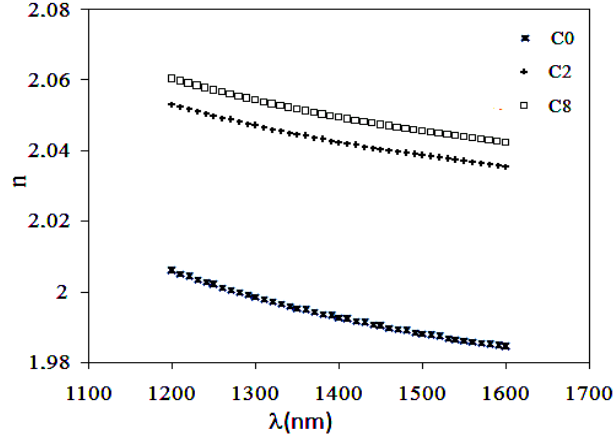
En uygun gelme açısı için deneysel olarak bulunan değerlerin, Cauchy-Urbach modeli kullanılarak belirlenen tan-psi değerleri ile fitlenmesiyle iyi bir uyum sağlanmış olur. Genelde filmlerin teorik model ve deneysel veri arasındaki uyumunun iyi olduğu ve MSE değerlerinin çok küçük olduğu görülmektedir. Ancak bazı filmlerde tan-psi değerlerinde sapmalar olduğu gözlenmektedir. Bu sapmaların 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 (Tablo 2). Filmlerin kalınlıklarının artan In katkısıyla birlikte azaldığı görülmektedir.

Tablo 2. CdS:In filmlerinin kalınlıkları.

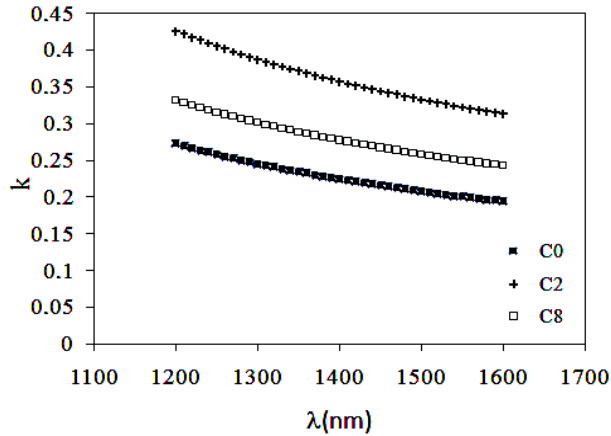
Film	Kalınlık ( $d$ ) (nm)
C0	166
C2	157
C8	85

Filmlerin kırılma indisi ( $n$ ) spektrumu ise Şekil 2’de verilmektedir. Uzun dalga boylarında  $n$  değerleri hemen hemen sabittir. In katkısının CdS filmlerinin kırılma indisi değerlerini arttırdığı görülmektedir. Bu durumun taşıyıcı yoğunluğu ile ilgili olduğu düşünülebilir.



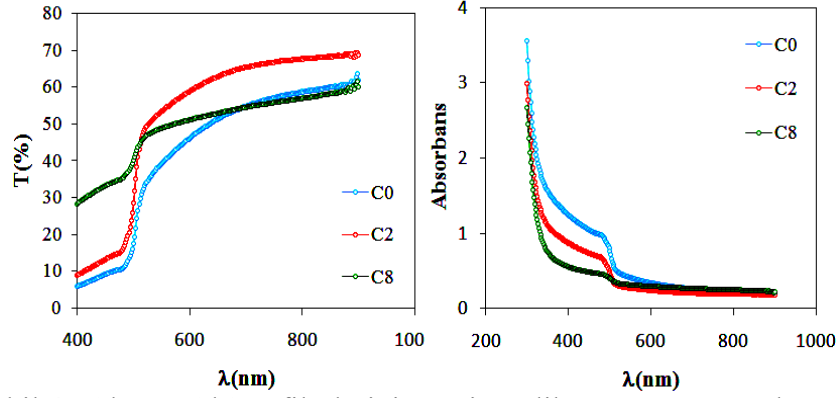
Şekil 2. Kırılma indislerinin dalga boyuna bağlılığı.

Filmlere ait sönüm katsayılarının ( $k$ ) dalga boyuna bağlılığı ise Şekil 3’de verilmektedir. Bir materyalin sönüm katsayısı onun absorpsiyon değerlerine bağlıdır. Uzun dalga boyu bölgesi olan bu grafikten,  $k$  değerlerinin In katkısı ile arttığı görülmektedir. Bu durum, yine fazla elektrona sahip In katkılı numunelerde yansıma yolu ile olan kayıplardan kaynaklandığını düşünmekteyiz.

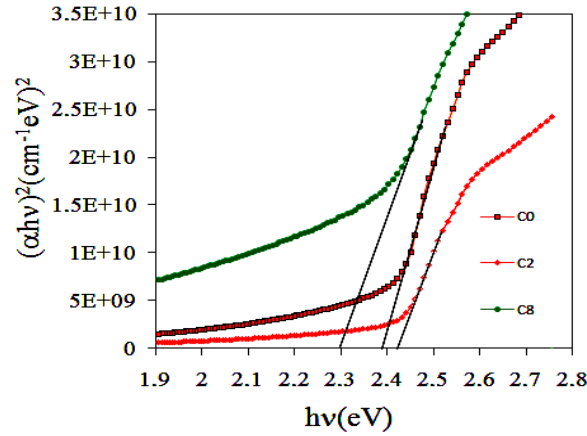


Şekil 3. Filmlerin sönüm katsayılarının dalga boyuna bağlılığı.

Filmlerin geçirgenlik ve absorpsiyon değerleri ise Şekil 4’te gösterilmektedir. Şekil 4’te dikkati çeken nokta, C8 numunesinin bant kenarının diğer numunelere göre gösterdiği farklılıktır. C8 numunesinde bant kenarının yeterince keskin olmaması kristal yapıya giren In atomlarının daha çok ara durum olarak yerleşip yapıda gerilme ve deformasyonlara sebep olduğunun bir göstergesidir. Filmlerin yasak enerji aralığını belirlemek için optik metot kullanılmıştır.  $(ah\nu)^2 \sim h\nu$  değişimi Şekil 5’de verilmiştir.



Şekil 4. CdS ve CdS:In filmlerinin geçirgenlik ve soğurma spektrumu.

Şekil 5. CdS:In filmlerinin  $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$  değişimleri.

Bu grafiklerde lineer kısmın enerji eksenini kestiği noktalardan filmlerin yasak enerji aralıkları Tablo 3'de gösterildiği gibi elde edilmiştir.

Tablo 3. CdS:In filmlerinin yasak enerji aralığı değerleri.

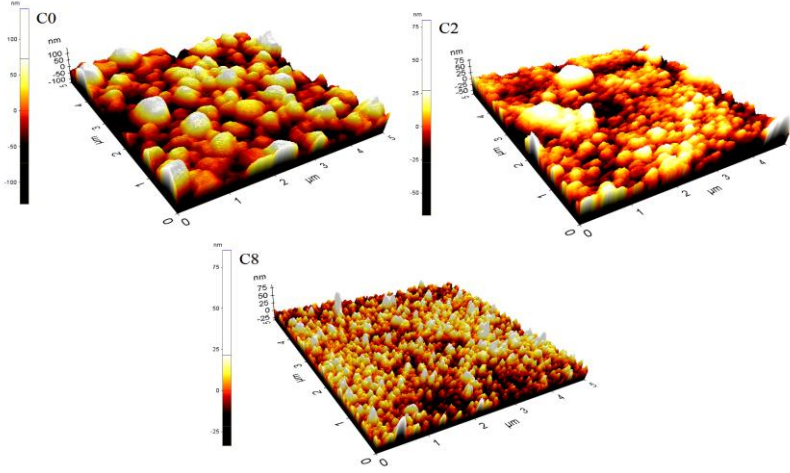
Film	$E_g$ (eV)
C0	2.42
C2	2.39
C8	2.30

Elde edilen absorpsiyon spektrumlarının değerlendirilmesi sonucunda yapıya giren In elementinin artması durumunda yasak enerji aralıklarında bir azalma olduğu görülmüştür. Bu azalışın In katkılı filmlerde yapısal deformasyonlara bağlı bant sarkmaları ile ilgili olduğunu düşünmekteyiz. Bu yapısal deformasyonların, yapıya ara durum olarak yerleşen In atomlarından kaynaklandığı sonucuna ulaşabiliriz.

### 2.3 Yüzey özellikleri

Tüm filmlerin AKM görüntüleri Şekil 6'da görülmektedir. C0 filminde hemen hemen aynı boyutlarda tanelere sahip taneli yapılanma baskındır. Yüzeyde gözlenen beyaz bölgeler film oluşumu sırasında atomların üst üste yığılması sonucunda oluşan kümeleri gösterir. C2 filminin AKM görüntüsü incelendiğinde, katkısız C0 filmine göre yüzeyde birbirinden ayırt edilebilir derecede taneli bir yapılanma hakim değildir. C2 filmlerinde karışık büyüme baskındır. Yani tabaka tabaka büyüme ve ada tipi büyüme bir arada gerçekleşmiştir. C8 filminde ise yüzeyde sıkı ve yoğun bir paketlenme söz

konusudur ve birbirinden ayrılması oldukça zor olan tane oluşumları görülmektedir. Yüzey üzerinde bulunan siyah bölgeleri ise filmde süreksizliğin başladığı yer olarak ifade edebiliriz.



Şekil 6. Filmlerin AKM görüntüleri.

Ayrıca yüzey üzerindeki boşlukların varlığı kendini siyah bölge şeklinde gösterilebilmektedir. Tüm filmlerin  $R_q$  (rms pürüzlülük),  $R_a$  (ortalama pürüzlülük) değerleri Tablo 4’de verilmiştir.

Film	$R_q$ (nm)	$R_a$ (nm)
C0	37	29
C2	14	10
C8	29	21

### 3. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada ultrasonik kimyasal püskürtme tekniği ile elde edilen CdS filmlerinin optik, elektrik ve yüzey özellikleri üzerine In katkısının (% 2, 8) etkisi incelenmiştir. Tüm filmlerin elektriksel özdirençleri dört uç tekniği kullanılarak ölçülmüştür. Katkısız CdS filminin oldukça yüksek özdirence sahipken In katkılanmasıyla yüksek özdirenç değerinde belirgin bir düşüş gözlenmiştir. Bu durum fotovoltaiik güneş pillerinde istenilen özelliklerden biridir. Güneş pillerinin verimliliğini arttıran özellikler, yüksek geçirgenlik ve düşük özdirençtir. Aynı zamanda, CdS ve CdS:In filmlerinin doğrudan bant aralığına sahip olması sebebiyle de güneş pili uygulamaları için de uygun olduğu görülmektedir. Sonuç olarak, filmlerin bazı deney parametreleri değiştirilerek materyalin geçirgenliği artırılarak güneş pillerinde daha yüksek verim sağlayacak şekilde kullanılabileceği düşünülmektedir.

### Kaynaklar

- [1] Yadav, A., Barote, M. A., Masumdar, E.U., Studies on nanocrystalline cadmium sulphide (CdS) thin films deposited by spray pyrolysis **Solid State Sciences**, 12, 1173-1177 (2010).

- [2] Ikhmayies, S. J., Ahmad-Bitar, R.N., A Comparison between the Electrical and Optical Properties of CdS: In Thin Films for Two Doping Ratios, **Jordan Journal of Mechanical and Industrial Engineering**, 4,111–116 (2010).
- [3] Khallaf H., Guangyu Chai, Oleg Lupan, Lee Chow, S Park and Alfons Schulte., Investigation of aluminium and indium *in situ* doping of chemical bath deposited CdS thin films, **Journal of Physics D: Applied Physics.**, 41, 185304 (2008).
- [4] Mendoza-Pe´rez, R. J.Sastre-Herna´ndez, G.Contreras-Puente, O.Vigil-Gala´, n CdTe solar cell degradation studies with the use of CdS as the window material, **Solar Energy Materials & Solar Cells**, 93, 79–84 (2009).
- [5] Moualkia, H., Hariech S.and Aida, M.S., Structural and optical properties of CdS thin films grown by chemical bath deposition, **Thin Solid Films**, 518, 1259–1262 (2009).
- [6] Uda, H. , Hideo Yonezawa, Yoshikazu Ohtsubo, Manabu Kosaka, Hajimu Sonomura, Thin CdS films prepared by metalorganic chemical vapor deposition, **Solar Energy Materials & Solar Cells**, 75, 219–226 (2003).
- [7] Perna, G., V. Capozzi , M. Ambrico, V. Augelli, T. Ligonzo, A. Minafra, L. Schiavulli,M. Pallara, Structural and optical characterization of undoped and indium-doped CdS films grown by pulsed laser deposition, **Thin Solid Films**, 453–454, 187–194 (2004).
- [8] Bilgin, V., S. Kose, F. Atay, I. Akyuz, The effect of substrate temperature on the structural and some physical properties of ultrasonically sprayed CdS films, **Materials Chemistry and Physics**, 94, 103–108 (2005).
- [9] Ravichandran, K., Philominathan, P., Investigations on microstructural and optical properties of CdS films fabricated by a low-cost, simplified spray technique using perfume atomizer for solar cell applications, **Solar Energy** 82, 1062–1066 (2008).
- [10] Ikhmayies, J. S., Ahmad-Bitar, R. N., The influence of the substrate temperature on the photovoltaic properties of spray-deposited CdS:In thin films, **Applied Surface Science**, 256, 3541–3545 (2010).
- [11] Megahid, N. M., Microstructure and electrical conductivity of In-doped CdS thin films, **Physica B**, 353, 150–163 (2004).
- [12] Atay,F., V. Bilgin, I. Akyuz, S. Kose, The effect of In doping on some physical properties of CdS films, **Materials Science in Semiconductor Processing**, 6, 197–203 (2003).
- [13] Dzhafarov, T.D., Ongul, F., Yuksel, S. A., Effect of indium diffusion on characteristics of CdS films and nCdS/pSi heterojunctions, **Vacuum**, 84, 310–314 (2010).