

## Zamanla Değişen Alttaşı Sıcaklığının Ultrasonik Sprey Piroliz Yöntemiyle Üretilen CdS İnce Filmlerin Yapısal Özellikleri Üzerine Etkisi

Murat KALELİ<sup>1\*</sup>, Celal Alp YAVRU<sup>2</sup>

**ÖZET:** Yapılan çalışmada, kadmiyum sülfür (CdS) n-tipi yarı iletken malzemesi ultrasonik sprej piroliz (USP) sistemi ile cam alttaşlar üzerine üretilmiştir. Filmlerin kaplama işlemi sırasında alttaş sıcaklığı 100 – 350 °C arasında kademeli olarak arttırılarak üretim gerçekleştirilmiştir. Üretim sonrasında, CdS ince filmlerden bir grup numune atmosferde 380 °C sıcaklıkta tavlansmıştır. Üretilen ve tavlanan CdS ince filmlerin; kristal yapılar geliş açısına bağlı olarak Grazing Incidence X-Ray Diffraction X ışını kırınımı (GIXRD) yöntemi, yüzey yapıları ve morfolojileri taramalı elektron mikroskopu (SEM) ve atomik kuvvet mikroskopu (AFM) sistemleri, yapıda bulunan elementlerin oranları enerji dağılımlı spektrometre (EDS) sistemi ve optik özellikleri ultra-viyole görünür bölge spektrometresi (Uv-Vis) ölçümleri ile belirlenmiştir. Bu ölçüm sonuçlarına göre; CdS ince filmlerin zamanla değişen alttaş sıcaklığında üretilebileceği, film yüzeylerinin oldukça homojen şekilde oluştuğu, her bir ölçüm yöntemi ile elde edilen sonuçların birbirini desteklediği ve bu sonuçların literatürle de uyumlu oldukları görülmüştür. Yarıiletken aygıtlarda tampon katmanı olarak kullanılan CdS üretilirken piroliz işlemi sırasında uygulanan yüksek sıcaklıktan kaynaklanan diğer katmanların oksitlenmesini önleyecek bir üretim stratejisi olduğu da görülmüştür.

**Anahtar Kelimeler:** Ultrasonik sprej piroliz, CdS, alttaş sıcaklığı, tavlama.

## The Effect of Time-varying Substrate Temperature on Structural Properties of CdS Thin Films Produced by Ultrasonic Spray Pyrolysis

**ABSTRACT:** In this study, cadmium sulfide (CdS) n-type semiconductor material was produced on glass substrates by ultrasonic spray pyrolysis system (USP). During the deposition process of the films, production was realized by gradually increasing the substrate temperature between 100 - 350 °C. After production, a group of samples from CdS thin films were annealed in atmosphere ambience at 380 °C. To define the crystal structure, surface morphology, elemental composition, and electro-optical properties of as deposited and annealed CdS films; grazing incidence X-Ray diffraction (GIXRD), scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM), energy dispersive spectrometer (EDS), and Uv-Vis spectrometer systems were used, respectively. It was seen that the results obtained from the characterization systems supported each other and these results were consistent with the literature. In addition, it was seen that pyrolysis method is a method preventing oxidation of the other layers by CdS which is produced as tampon layer in the semiconductor devices during this process resulting from high temperature.

**Keywords:** Ultrasonic spray pyrolysis, CdS, substrate temperature, annealing.

<sup>1</sup> Murat KALELİ (Orcid ID: 0000-0002-3290-2020), Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Isparta, Türkiye

<sup>2</sup> Celal Alp YAVRU (Orcid ID: 0000-0003-4932-0382), Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Isparta, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Murat KALELİ, e-mail: muratkaleli@sdu.edu.tr

## GİRİŞ

Kadmiyum sülfür (CdS) 2.42 eV büyüklüğünde direk yasak bant aralığına sahip, II-IV bileşiği olan ve ince film uygulamalarında en çok araştırılan yarıiletken malzemelerdendir. CIGS bazlı güneş hücrelerinde n tipi yarıiletken özellikli CdS ince film tabakası tampon katman olarak kullanılmaktadır (Bilgin ve ark., 2005; Naciri ve ark., 2007; Reddy, 2013; Xavier ve ark., 2016). CdS ince filmler; foto detektörler, piezo-elektrik enerji aktarıcılar gibi uygulamalar için de önem arz etmektedir (Munikrishna, 2013). Bu uygulamaların dışında kuantum nokta çalışmalarında da CdS malzemesi araştırılmaktadır (Zhong ve ark., 2007). CdS ince filmler kimyasal banyo depolama (CBD) (Hop ve ark., 2008), ultrasonik sprej piroliz (USP) (Ma, 2006), RF saçtırma, kimyasal buhar biriktirme gibi farklı ince film üretim metotları ile üretilebilmektedir (El Maliki ve ark., 2002, Ma, 2006, Kang ve ark., 2006, Choi ve ark., 1998).

CdS ince filmler güneş hücresi uygulamalarında bakır indiyum galyum ve selenyum elementlerinin bir araya getirilerek oluşturulduğu Cu(InGa)Se<sub>2</sub> (CIGS) ve türevleri olan soğurucu katmanlar üzerine tampon katman ve n tipi yarı iletken olarak kaplanmaktadır. CIGS güneş hücrelerinde soğurucu katman üzerine CdS ince filmler genellikle CBD metoduyla üretilmektedir (Choi ve ark., 1998; Moualkia ve ark., 2009).

Bu çalışmada, CdS ince filmler ultrasonik sprej piroliz yöntemiyle 100-350 °C aralığında değişen sıcaklıklarda cam alttaşlar üzerine oluşturulmuştur. Üretilen CdS ince film örneklerinin karakterizasyonları da grazing incidence X-Ray Diffraction X ışını kırınımı (GIXRD) yöntemi, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) sistemleri, enerji dağılımlı spektrometre (EDS) sistemi ve ultra-viyole görünür bölge spektrometresi (UV-VIS) ölçümleri ile gerçekleştirilmiştir.

## MATERYAL VE YÖNTEM

Üretimde 2×2 cm<sup>2</sup> boyutlarında kesilmiş cam alttaşlar kullanılmıştır. Alttaşlar, ilk önce sabun ile temizlenmiş ve sırasıyla saf su, etanol, aseton tekrar etanol içerisinde toplam 60 dk. ultrasonik temizlemeye bırakılmıştır. Temizlenen camlar saf azot gazı ile kurutulup alttaş olarak kullanılmıştır. Üretim için 0.02 M CdS solüsyonu hazırlanmıştır. Solüsyon hazırlanırken 0.266 g kadmiyum asetat, 0.190 g tıyoüre ve 50 ml saf su 80 °C’de 1 saat karıştırılmış, solüsyon içerisine pH değeri 7.7 olana kadar amonyak eklenmiştir. Ultrasonik sprej nozulünün 10×10 cm<sup>2</sup>’ lik alanı tam bir taraması bir “geçiş” olarak adlandırılmış ve her bir geçiş için üretim sırasında kaydedilen alttaş sıcaklık değerleri Çizelge 1’ de verilmiştir. Kaplamada solüsyonu atomize eden piezo-elektrik sisteminin frekansı 120 kHz’ dir.

**Çizelge 1.** Her bir geçiş sayısındaki üretim parametreleri

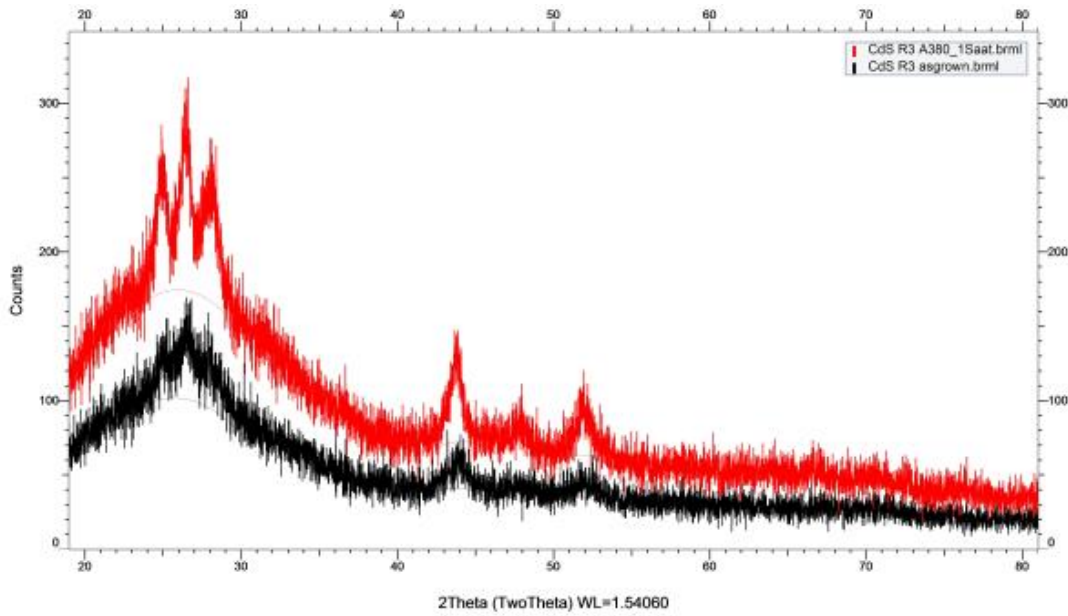
Geçiş	Alttaş Sıcaklığı (°C)
1.	100
2.	150
3.	200
4.	250
5.	300
6.	350

Üretilen CdS ince filmlerden bazıları atmosfer ortamında 380 °C’ de 1 saat tavlama işlemine tabi tutulmuştur. Tavlanan ve tavlanan ince filmlerin XRD (Bruker D8 Advanced Twin-Twin) sistemi ile yapısal karakterizasyonu, tavlanan filmlerin SEM (FEI Quanta Feg 250) ve AFM (Nanomagnetics

ezAFM) sistemleri ile yüzeysel karakterizasyonu, elektro-optik karakterizasyonu Uv-Vis (Perkin Elmer Lambda 20) ve EDS (EDAX) sistemi ile elemental karakterizasyonu yapılmıştır.

## BULGULAR VE TARTIŞMA

Cam altaşlar üzerine oluşturulan CdS ince filmlerin tavlama işleminden önce ve sonra kristal yapıları XRD ölçüm sonuçları yardımıyla incelenmiştir. Bunun için, XRD sistemi ile ölçümler  $2\theta = 20^\circ - 80^\circ$  arasında  $3^\circ$  geliş açısında GIXRD- (Grazing Incidence X-ray Diffraction) yöntemi ile yapılmıştır. GIXRD yönteminde X-ışınlarının geliş açısına bağlı olarak sadece film yüzeyinden XRD verileri alınabilmekte, böylece ince filmlerin üzerine biriktirildiği altlıktan gelen kırınım sinyalleri elemine edilebilmektedir. Bu nedenle, üretilen CdS ince filmlerin XRD ölçümleri GIXRD metoduyla alınmış ve tavlamanmış ve tavlamanmış CdS ince film örneklerinin kırınım desenleri Şekil 1’de verilmiştir.



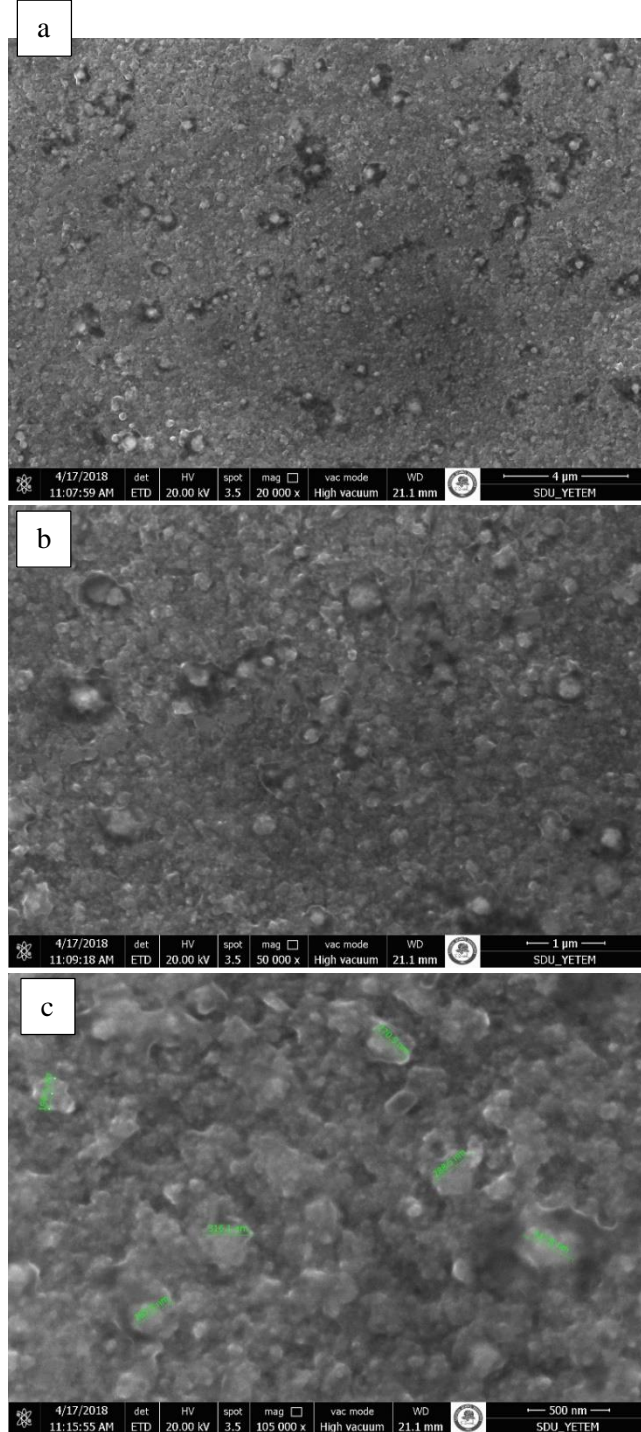
Şekil 1. CdS ince filmlerin tavlama işleminden önce ve sonraki GIXRD grafikleri

Şekil 1’de görüldüğü gibi, siyah ile gösterilen desen tavlamadan önce, kırmızı ile gösterilen desen ise tavlamadan sonraki GIXRD verilerini göstermektedir. Tavlamanmış ve tavlamanmamış filmlere ait desenlerdeki piklerin pozisyonları değişmediği halde piklerin şiddetlerini farklı olduğu görülmektedir. Tavlamanmış örneğe ait piklerin şiddeti tavlamanmamış olan karşılaştırıldığında şiddetin daha fazla olduğu görülmektedir. Bu sonuç da tavlama işleminin sonunda kristalleşmenin daha iyileştiğini göstermektedir. XRD deseninde görülen CdS yapısının  $2\theta$  kırınım açıları ve yönelimleri Çizelge 2’de gösterilmiş ve ana yönelimin  $2\theta = 26.449^\circ$  açısında (002) düzlemine ait olduğu belirlenmiştir. Çizelge 2’de verilen pozisyon ve yönelimler standart CdS yapısının oluştuğunu açıkça göstermektedir (Hop ve ark., 2008).

Diğer taraftan, atmosfer ortamında tavlamaya maruz bırakılmış CdS ince filmlerin yüzeyinden farklı büyütmeyle alınan SEM görüntüleri Şekil 2’de ve aynı filmlerin kesitlerinden alınan kalınlık ölçümü SEM görüntüleri de Şekil 3’te gösterilmektedir.

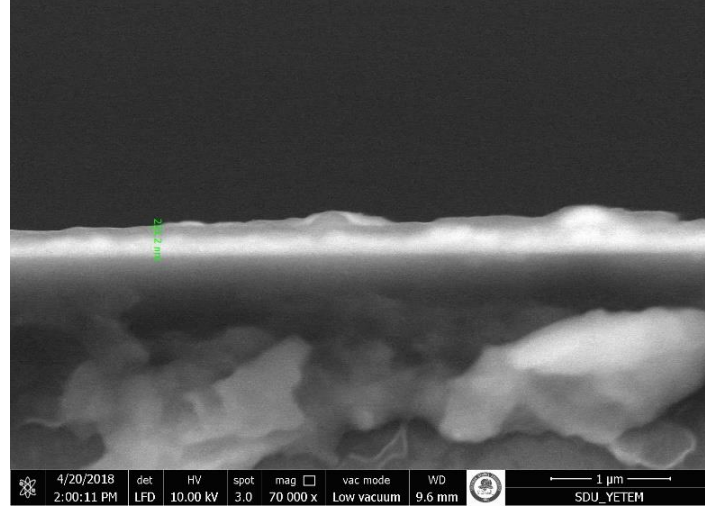
Çizelge 2. CdS ince filmlerde görülen fazlara ait  $2\theta$  açıları ve karşılık gelen indisleri

$2\theta$ (Derece)	<i>hkl</i>
24.828	100
26.449	002
28.216	101
36.648	102
43.735	110
51.875	112



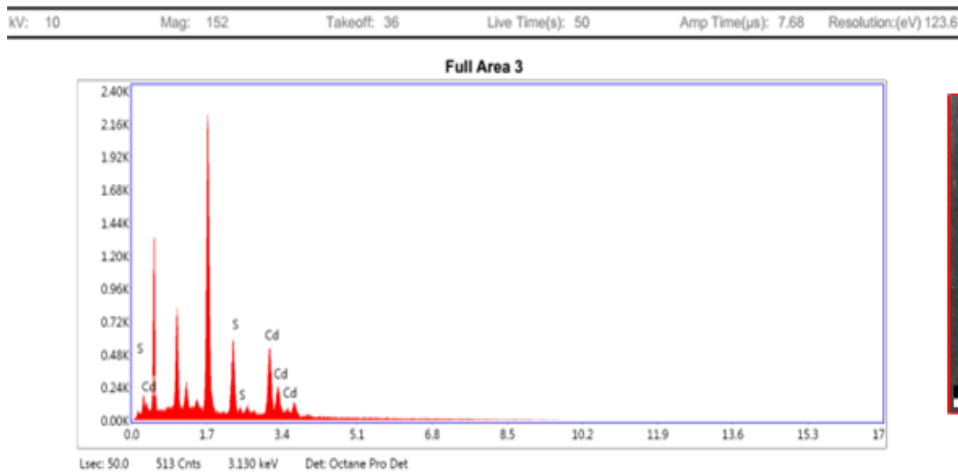
Şekil 2 a) CdS ince filmlerin yüzeyinden 20000 büyütmede b) 50000 büyütmede c) 105000 büyütmede alınan SEM görüntüleri

Şekil 2’ de görülen CdS film örneğinin SEM görüntülerinde görüldüğü gibi, homojen bir yapıya sahiptir. XRD deseninde CdS dışında farklı fazların tespit edilmediği de düşünülürse, yüzeyde görülen bu yapıların CdS kristallerinin bir araya gelerek oluşturduğu adacıklar olduğu söylenebilir. Bu adacıkların ortalama boyutlarının yaklaşık 300 nm olduğu SEM ölçümleri ile belirlenmiştir. Şekil 3’te de aynı filmlerin kesitinden alınan SEM görüntülerinde film kalınlığı yaklaşık olarak 230 nm olarak ölçülmüştür. Böylece, bu film örneğinin homojen bir şekilde oluştuğu tespit edilmiştir. Soğurucu malzeme üzerine tampon katman olarak üretilen CdS filmlerin film boyunca pürüzlülüğünün az olması üst katmanların soğurucu katmana olumsuz etkisini minimuma indirmek için gerekli koşullardan biridir.



Şekil 3. CdS ince filmlerin kesitinden alınan SEM görüntüsü

Şekil 4’te, CdS ince filmleri arasından alınan bir örneğin EDS analizi ve bu analizin yapıldığı bölgenin SEM görüntüsü verilmektedir. EDS ölçümünden elde edilen elementel analiz sonuçları Çizelge 3’te verilmiştir. Çizelgede de görüldüğü gibi, CdS ince filmlerde Cd ve S için atomik oranın 1:1 olduğu tespit edilmiştir.

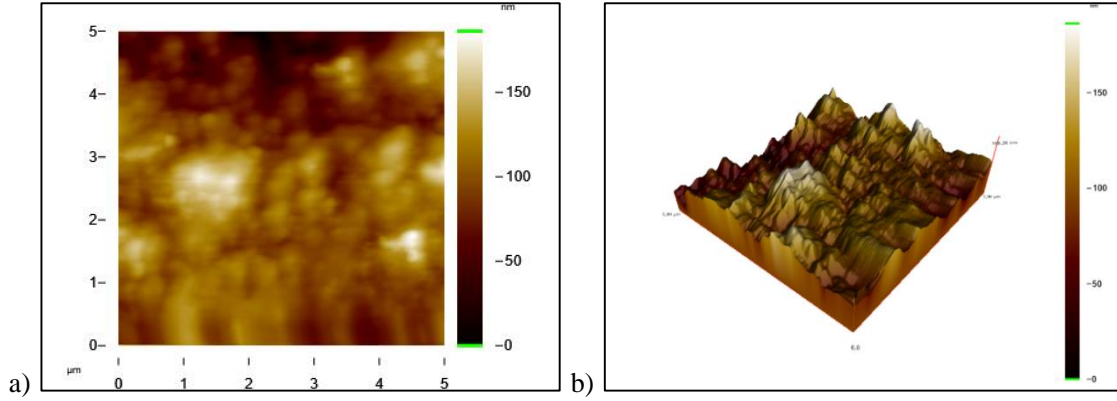


Şekil 4. CdS ince filmlerden alınan EDS analizi ve analizin yapıldığı bölgenin SEM görüntüsü

Çizelge 3. CdS ince filmlerinin EDS analizi

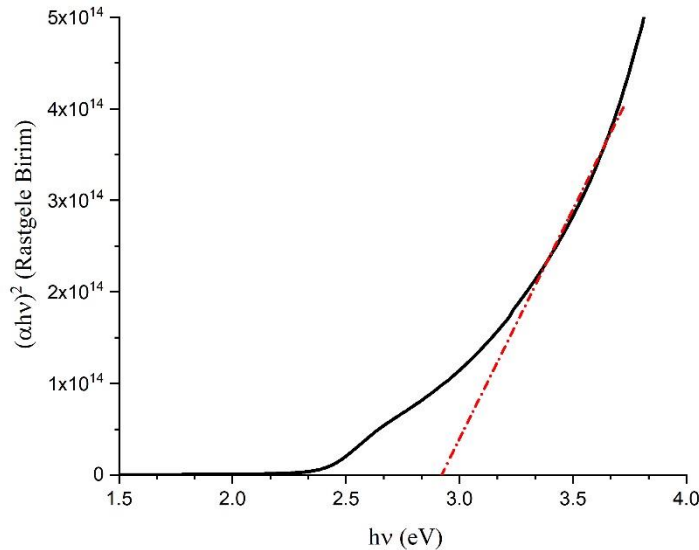
Element	Atomik Oranı (%)
S	50.68
Cd	49.32

Tavlamaya maruz bırakılan CdS ince filmlerin AFM görüntüleri 2 boyutlu ve 3 boyutlu olarak Şekil 5'te gösterilmektedir. AFM görüntülerinde ortalama pürüzlülük değeri  $R_a = 20.98$  nm olarak ölçülmüştür. AFM görüntülerindeki yapıların SEM görüntülerindeki adacıklar ile uyumlu olduğu görülmektedir. SEM ve AFM analizlerinden elde edilen sonuçlar; USP tekniği ile yüzey pürüzlülüğü düşük CdS ince filmlerin üretilebileceğini göstermektedir.



Şekil 5. 380 °C tavlanan CdS ince filmlerin a) 2 boyutlu ve b) 3 Boyutlu AFM görüntüleri

Direk bant aralığına sahip bir yarıiletkenin optik soğurma katsayısı yardımıyla bant aralığını belirleyebilmek için Tauc tarafından verilen  $(\alpha h\nu)^2 = \beta (h\nu - E_g)$  denklemi kullanılmaktadır (Tauc ve ark., 1966). Burada  $\alpha$  soğurma katsayısı,  $h$  Planck sabiti,  $\nu$  frekans,  $E_g$  yarıiletkeninin yasak bant aralığını göstermektedir. Şekil 6' da kalınlığı 230 nm olan CdS ince filmlerin Tauc grafiği verilmiştir. Bu grafiğin lineer kısmına uygulanan ekstrapolasyon yöntemiyle yasak bant aralığı 2.91 eV olarak hesaplanmıştır. Bu değer Patidar ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada buldukları 2.47 - 3.1 eV değer aralığı ile uyumludur (Patidar ve ark., 2008).



Şekil 6. 230 nm kalınlığa sahip CdS ince filmlerin Tauc grafiği

## SONUÇ

Yapılan bu çalışmada, cam altlıklar üzerine, zamanla artan altta sıcaklıklarında ultrasonik sprej piroliz yöntemi ile CdS ince filmler üretilmiş, bu filmlerin kristal yapı, morfolojik ve elektro-optik karakterizasyonları yapılmıştır. Elde edilen XRD sonuçlarından; CdS ince filmlerin atmosferde tavlanmasının kristalleşme miktarını arttırdığı görülmüştür. SEM görüntülerinde film yüzeyi boyunca

kümelenmelerin olduğu ve bunların AFM görüntüleri ile uyumlu olduğu belirlenmiştir. İnce filmler üzerine yapılan EDS analiz sonucunda Cd ve S atomik oranlarının istenildiği gibi 1:1 olduğu tespit edilmiştir. Üretilen CdS ince filmlerinin yasak bant aralığının 2.91 eV olduğu ve bu değer literatürdeki çalışmalar ile uyumlu olduğu belirlenmiştir. Yapılan çalışmanın sonucunda, uygulanan geçiş sayısı ile beraber zamanla arttırılan altta sıcaklığı stratejisi ile CdS ince filmlerin soğurucu katmanlar üzerine kristaloğrafisi yüksek ve homojen bir şekilde kaplanabileceğini göstermektedir. Bu sayede, yüksek altta sıcaklıklarında yapılan kaplama yöntemlerine kıyasla, zamanla arttırılan altta sıcaklığı yaklaşımı ile aygıt üretiminde CdS ince filmlerin yapısal ve elektro-optik özelliklerini değiştirmeden CdS katmanının altındaki katmanlarda görülebilecek olası oksitlenme problemi elimine edilebilir.

## TEŞEKKÜR

Deney süreçlerindeki katkılarından dolayı Dr. E. Eren, A. B. Bayram, H. U. Yılmaz ve S. Akyürekli'ye teşekkür ederiz.

## KAYNAKLAR

- Bilgin V, Kose S, Atay F, Akyuz I, 2005. The Effect of Substrate Temperature on The Structural and Some Physical Properties of Ultrasonically Sprayed CdS Films. *Materials Chemistry and Physics*, 94(1): 103–108.
- Choi J Y, Kim KJ, Yoo JB, Kim D, 1998. Properties of Cadmium Sulfide Thin Films Deposited by Chemical Bath Deposition With Ultrasonication. *Solar Energy*, 64(1–3): 41–47.
- Hop BX, Trinh HV, Dat KQ, Bao PQ, 2008. Growth of CdS Thin Films by Chemical Bath Deposition Technique. *VNU Journal of Science, Mathematics -Physics*, 24(3):119–123.
- Kang SH, Kim Y, Choi D, Sung Y, 2006. Characterization of Electrodeposited CuInSe<sub>2</sub> (CIS) Film. *Electrochimica Acta*, 51(21): 4433–4438.
- Ma YY, Bube RH, 1977. Properties of CdS Films Prepared by Spray Pyrolysis. *Journal of The Electrochemical Society:Solid-State Science and Technology*, 124(9): 1430-1435.
- El Maliki H, Bernede JC, Marsillac S, Pinel J, Castel X, Pouzet J, 2002. Study of The Influence of Annealing on The Properties of CBD-CdS thin films. *Applied Surface Science*, 205(1–4): 65–79.
- Moualkia H, Hariech S, Aida MS, Attaf N, Laifa EL, 2009. Growth and Physical Properties of CdS Thin Films Prepared by Chemical Bath Deposition. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42(13): 1-7.
- Naciri, R., Bihri, H. Mzerd A, Rahioui A, Abd-Lefdil M, Messaoudi C, 2007. The Role of The CdS Buffer Layer in the CuInS<sub>2</sub> Thin Film Solar Cell. *Revue des Energies Renouvelables CER'07*, 19(35): 165–168.
- Patida, D, Rathore, KS, Saxena, NS, Sharma, K, Sharma, TP, 2008. Energy Band Gap Studies of CdS Nanomaterials. *Journal of Nano Research*, 3:97-102.
- Reddy M, M Parasad NV, 2013. Properties of CdS Chemically Deposited Thin Films on the Effect of Ammonia Concentration. *IOSR Journal of Applied Physics*, 4(4): 01–07.
- Tauc, J., Grigorovici, R., & Vancu, A., 1966. Optical Properties And Electronic Structure Of Amorphous Germanium. *Physica Status Solidi (b)*, 15(2), 627-637.
- Xavier RJ, Prema AA, Sahayaraj PA, Pragathiswaran C, Dharmalingam V, 2016. The Properties of Chemical Bath Deposited Cadmium Sulfide Thin Films with The Effect of Ammonia Salt Concentration. *Pelagia Research Library Advances in Applied Science Research*, 7(2): 178–182.
- Zhong H, Li Y, Ye M, Zhu Z, Zhou Y, Yang C, Li Y, 2007 .A Facile Route to Synthesize Chalcopyrite CuInSe<sub>2</sub> Nanocrystals in Non-coordinating Solvent. *Nanotechnology*, 18(2): 2–8.