

## Fotovoltaik Güneş Pillerinde Saydam Ön Kontakt Olarak Kullanılabilecek ZnO:Al Filmlerinin İncelenmesi

Sema KURTARAN \*1, İdris AKYÜZ<sup>1</sup>, Ferhunde ATAY<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Edebiyat Fak., Fizik Bölümü, 26480, Eskişehir

(Alınış / Received: 11.07.2016, Kabul / Accepted: 10.11.2016,  
Online Yayınlanma / Published Online: 02.05.2017)

**Anahtar Kelimeler**  
Al katkılı ZnO,  
Optik özellikler,  
XIK,  
AFM,  
EDS

**Özet:** Bu çalışmada, fotovoltaik güneş pillerinde kullanılan ZnO filminin fiziksel özelliklerini geliştirmek amacıyla Al elementi (% 8 hacimsel oran) ile katkılama işlemi yapılmıştır. ZnO:Al filmleri Ultrasonik Kimyasal Püskürtme tekniği ile üretilmiş ve fiziksel özelliklerini iyileştirmek için hava ortamında tavlama işlemi yapılmıştır. X-ışını kırınımı analizleri filmlerin polikristal formda ve wurtzite hekzagonal tipi kristal yapıya sahip olduklarını göstermiştir. Elektriksel özdirenç değerlerinin tavlama işlemi sonrasında arttığı belirlenmiştir. Atomik kuvvet mikroskobu ile filmlerin yüzey morfolojisi ve pürüzlülükleri incelenmiştir. Filmlerin görünür bölgede yüksek geçirgenliğe sahip oldukları saptanmıştır. Ayrıca, filmler için kırılma indisi ( $n$ ) ve sönüm katsayısı ( $k$ ) değerleri de rapor edilmiştir. Filmlerin optik bant aralığı değerleri optik metot yardımı ile belirlenmiştir. Sonuç olarak, tavlama sıcaklığının elde edilen filmlerin optik, yapısal, elektriksel ve yüzeysel özellikleri üzerinde önemli bir etkisi olduğu saptanmıştır.

## Investigation of ZnO:Al Films As Transparent Front Contact For Photovoltaic Solar Cells

**Keywords**  
Al doped ZnO,  
Optic properties,  
XRD,  
AFM,  
EDS

**Abstract:** In this work, doping with Al element (8% volume ratio) has been carried out to improve the physical properties of ZnO film used in photovoltaic solar cells. ZnO:Al films have been produced by ultrasonic spray pyrolysis technique and annealed in air to improve their physical characteristics. X-ray diffraction reveals that the films are polycrystalline having wurtzite hexagonal type crystal structure. Electrical resistivity values of the films have been increased after annealing process. Surface morphologies and roughness values of the films have been investigated by atomic force microscopy. Films are highly transparent in the visible region. Also, refractive index,  $n$ , and extinction coefficient,  $k$ , values for ZnO films have been reported. Optical band gap values have been determined using optical method. Finally, it has been concluded that annealing temperature has an important effect on the optical, structural, surface and electrical properties of the deposited films.

\*Sema KURTARAN: skurtaran@ogu.edu.tr

## 1. Giriş

Günümüzde sürekli gelişen ve yenilikler arayan optoelektronik teknolojisinde popüler olan indiyum-kalay oksit (ITO) malzemesine alternatif olabilecek SnO<sub>2</sub>, ZnO, CdO, Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>, CuAlO<sub>2</sub>, SrTiO<sub>3</sub> gibi saydam iletken oksitlerin üretilmesi ve özelliklerinin incelenmesi üzerine yapılan çalışmalar her geçen gün artmaktadır [1]. Bunlar arasında olan ZnO filmleri, optoelektronik aygıtlar, gaz sensörleri, ışık yayan diyotlar, güneş pilleri ve optik fiberler için uygun optik ve elektriksel özelliklere sahip olmaları nedeniyle teknolojik uygulamalarda cazip hale gelmişlerdir [2-4]. ZnO oda sıcaklığında büyük yasak enerji aralığına sahip olması nedeniyle güneş pili uygulamalarında saydam ön kontak olarak geniş bir yer bulmaktadır. Bu uygulamalarda kullanılacak materyaller düşük özdirenç ve yüksek geçirgenlik gibi iki temel özelliğe sahip olmalıdır. ZnO filmlerinin belirtilen özelliklerini geliştirebilmek için yaygın olarak kullanılan yöntemler arasında katkılama işlemi de yer almaktadır. Birçok çalışmada Ga [5-7], In [8, 9], Mn [10] Cd [11], Mg [12-14], Co [15, 16], Sn [17] ve Al [18-27] gibi elementler ile katkılama işlemi yapılmıştır. ZnO filmlerinin elde edilmesinde saçtırma [7, 26, 27], pulslu lazer çöktürme [24, 26, 29], kimyasal banyo çöktürme [18, 23, 30] ve ultrasonik kimyasal püskürtme [3, 4, 14, 16, 28, 31] gibi çeşitli teknikler kullanılmıştır. Bu teknikler arasında ultrasonik kimyasal püskürtme (UKP), vakum gerektirmeyen ve daha geniş yüzeyli filmlerin elde edilmesini sağlayan basit, ekonomik ve aynı zamanda farklı elementlerin katkılanmasına izin veren uygun bir yöntemdir [4, 32, 33]. Bunun yanında ısı tavlama işlemi ile de film karakteristikleri iyileştirilebilir [3, 34-42].

Literatürde Al katkı ZnO filmleri için farklı katkı oranlarında çalışmalar

mevcuttur [3, 18, 23, 25]. Al atomik oranının %5' in altında kaldığı durumlarda umut vaat eden ZnO filmleri üretilebileceğini, aksi halde Al elementine bağlı ikincil fazların ve kusurların ZnO film yapısını bozacağını düşünmekteyiz. Buradan yola çıkarak çalışmamızda Al atomik oranını bu aralıkta tutmak adına, hacimsel oran olarak %8 Al kaynağı toplam püskürtme çözeltisine eklenerek Al katkılı ZnO filmleri elde edilmeye çalışılmıştır. Bu çalışmadaki amacımız, ekonomik bir yöntem olan UKP yöntemi ile Al elementi için %5' in altında atomik ağırlığa sahip katkılı ZnO filmlerini üretmek ve elde edilen filmlerin bazı fiziksel özellikleri üzerine ısı tavlama işleminin etkisini araştırmaktır.

## 2. Materyal ve Metot

Bu çalışmada ZnO filmleri 350±5 °C taban sıcaklığında mikroskop cam tabanlar üzerine UKP tekniği kullanılarak elde edilmiştir. UKP sisteminin detayları daha önceki çalışmalarda verilmiştir [43]. ZnO filmlerinin üretilmesinde Zn ve Al kaynağı olarak [Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O] (çinko asetat; 0.1 M) ve [AlCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O] (alüminyum klorür; 0.1 M) kimyasalları seçilmiştir. Çözücü olarak deiyonize su kullanılmıştır. Başlangıç püskürtme çözeltisi (100 ml), hazırlanan bu çözeltilerin üretilen filmin katkı oranına bağlı olarak 92 ml Zn (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O ve 8 ml AlCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O olacak şekilde karıştırılması sonucu elde edilmiştir. Tortu oluşumunu önlemek ve homojen karışım sağlamak için hazırlanan püskürtme çözeltisi 20 dk manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Taban sıcaklığını sağlamak için 5 kW gücünde elektrikli ısıtıcı kullanılmıştır. Ultrasonik püskürtme başlığının titreşim frekansı 100 kHz ve ortalama damlacık boyutu 20 µm' dir. Taşıyıcı gaz olarak hava (1 bar) kullanılmıştır. Cam tabanlar ile püskürtme başlığı arasındaki mesafe 35 cm olarak ayarlanmıştır. 100 ml' lik

toplam püskürtme çözeltisi, 5ml/dk akış hızında 20 dk süreyle püskürtülmüştür. Püskürtme işlemi bittikten sonra filmler soğumaya bırakılmıştır. Üretilen Al katkılı ZnO filmleri iki farklı sıcaklıkta (400 °C ve 500 °C) 150 dk hava ortamında ısıtılma işlemine tabi tutulmuştur. Filmler AZ8 (ısıtılma işlemisiz), AZ8-400 (400 °C ısıtılma) ve AZ8-500 (500 °C ısıtılma) şeklinde kodlanmıştır.

Teknolojik uygulamalarda kullanılacak olan yarıiletken ince filmlerin basit ve ekonomik tekniklerle üretilmelerinin yanında fiziksel özelliklerinin iyi analiz edilmeleri de oldukça önemlidir. Bu çalışmada üretilen %8 Al katkılı ZnO filmlerinin yapısal özelliklerini incelemek için, X-ışını kırınım (XIK) desenleri "Rigaku X-Ray Diffractometer Model" cihazında  $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$  dalgaboylu  $\text{CuK}\alpha$  ışını kullanılarak  $30^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$  aralığında alınmıştır. Filmlerin kalınlıklarını ve optik sabitlerini belirlemek için "OPT-S9000 Spektroskopik Elipsometre" cihazı kullanılmıştır. Ayrıca "Shimadzu-2550-UV-VIS Spektrofotometre" cihazı ile geçirgenlik spektrumları alınmış ve optik bant aralıkları optik metot ile belirlenmiştir. ZnO filmlerinin yüzey morfolojisi "Park Systems XE 100 model" Atomik Kuvvet Mikroskobu (AKM) ile "temassız" modda oda sıcaklığında alınmıştır. Ayrıca pürüzlülük değerleri "XEI version 1.7.1" yazılımı kullanılarak belirlenmiştir. Elemental analizlerini yapmak için JEOL JSM-5600LV model taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Elektriksel özdirenç değerleri Keithley 2601 Lucas Labs. Pro 4 dört uç sistemi ile belirlenmiştir.

### 3. Bulgular

#### 3.1. Elemental Analiz

Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS) kullanılarak Al katkılı ZnO filmlerinin kimyasal bileşimi hakkında bilgi edinilmiştir. Filmlerin elemental

analizleri sonucunda elde edilen atomik ağırlıklar Tablo 1' de verilmektedir. Katı filmler içerisinde beklenen Zn, O ve Al elementlerinin yapıda bulunduğu görülmektedir. Başlangıç püskürtme çözeltisine %8 hacimsel oranında  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  eklendiğinde, atomik olarak ~%3 oranında Al katkılı ZnO filmleri elde edilebildiği görülmüştür. Bu durum çalışmamızda önceden öngörüldüğü gibi Al elementine bağlı ikincil fazlardan ve kusurlardan kaçınmak adına olumludur. X-ışını kırınımı analizlerinde de Al elementine bağlı herhangi bir ikincil faza rastlanılmamıştır. Tavlama işlemi ile Al elementinin yapıdaki oranı artmıştır. Ayrıca saydam iletken oksit olan ZnO filmlerinde beklenildiği gibi oksijen eksikliği ve Zn fazlalığı görülmektedir.

**Tablo 1.** Al katkılı ZnO filmlerinin EDS analizleri.

Malzeme	Zn (%)	O (%)	Al (%)
AZ8	63.17	33.85	2.98
AZ8-400	60.42	36.42	3.16
AZ8-500	62.77	33.71	3.52

#### 3.2. Yapısal Özellikler

Al katkılı ZnO filmlerinin XIK desenleri Şekil 1'de verilmektedir. Tüm desenlerde gözlenen farklı şiddet ve genişliklere sahip pikler, filmlerin polikristal yapıda oluştuğunun bir göstergesidir. Bu piklere ait kırınım açıları ( $2\theta$ ), düzlemler arası uzaklıkları ( $d$ ) ve miller indisleri Tablo 2' de verilmektedir. Şekil 1 ve Tablo 2 incelendiğinde, filmlerin hegzagonal wurtzite ZnO fazında oluştuğu ve Al elementine veya oksitlerine ait herhangi bir fazın var olmadığı belirlenmiştir. Ayrıca (100), (002), (101), (102), (110), (103) ve (112) karakteristik ZnO düzlemlerinden olan yansımalara ait piklerin var olduğu gözlenmiştir. Tüm filmler için (002) yönelimlerine ait pikin baskın büyüme yönü olduğu dikkat çekmektedir. Isıl tavlama işlemine tabi

tutulan filmlerin XIK desenleri incelendiğinde, en çok dikkati çeken nokta AZ8-400 filminde kristalleşme seviyesinin iyileştiği ve özellikle (002) pikinin şiddetinde artış olduğudur. Bu durum, ısıl tavlama işleminin etkisi ile oksijen elementinin yapıdaki oksijen boşluklarının ( $V_o$ ) yerine geçmesinden kaynaklanabilir. Böylece tane boyutlarında artış ve tane sınırlarındaki oksijen miktarında azalma meydana gelecektir. Ancak tavlama sıcaklığının artırılması ile birlikte AZ8-500 filminde pik şiddetlerinin azaldığı ve yarı pik genişliklerinin az da olsa arttığı göze çarpmaktadır. Bu durum 500 °C tavlama sıcaklığının filmlerin kristalleşme seviyelerinin bozulması yönünde bir etki yarattığını göstermektedir. Bu filmlerde oksijen elementinin yapıdaki oksijen boşluklarının yerine yerleşmesi yanında oksijen ara durum ( $O_i$ ) olarak ya da tane sınırlarına yerleşerek yapıda yer bulması, kristalleşme seviyesinin bozulmasına neden olarak gösterilebilir.

Al katkılı ZnO filmlerinin yapısal özellikleri hakkında ayrıntılı bilgi elde edebilmek için XIK desenlerinden elde edilen veriler kullanılarak; tane boyutları ( $D$ ), dislokasyon yoğunluğu ( $\delta$ ) ve makro gerilmeleri ( $\langle e \rangle$ ) hesaplanmıştır. Üretilen filmlerin tane boyutlarının belirlenmesinde Scherrer formülü kullanılmıştır.

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.1)$$

Burada  $D$  tane boyutu,  $\beta$  ilgili kristal yönü için radyan olarak yarı pik genişliği,  $\theta$  Bragg açısı ve  $\lambda$  kullanılan X-ışınının dalgaboyudur [44]. Bir malzemenin belli bir kısmında bulunan dislokasyonların sayısının bir ölçüsü veya birim alanı kesen dislokasyon çizgilerinin sayısı

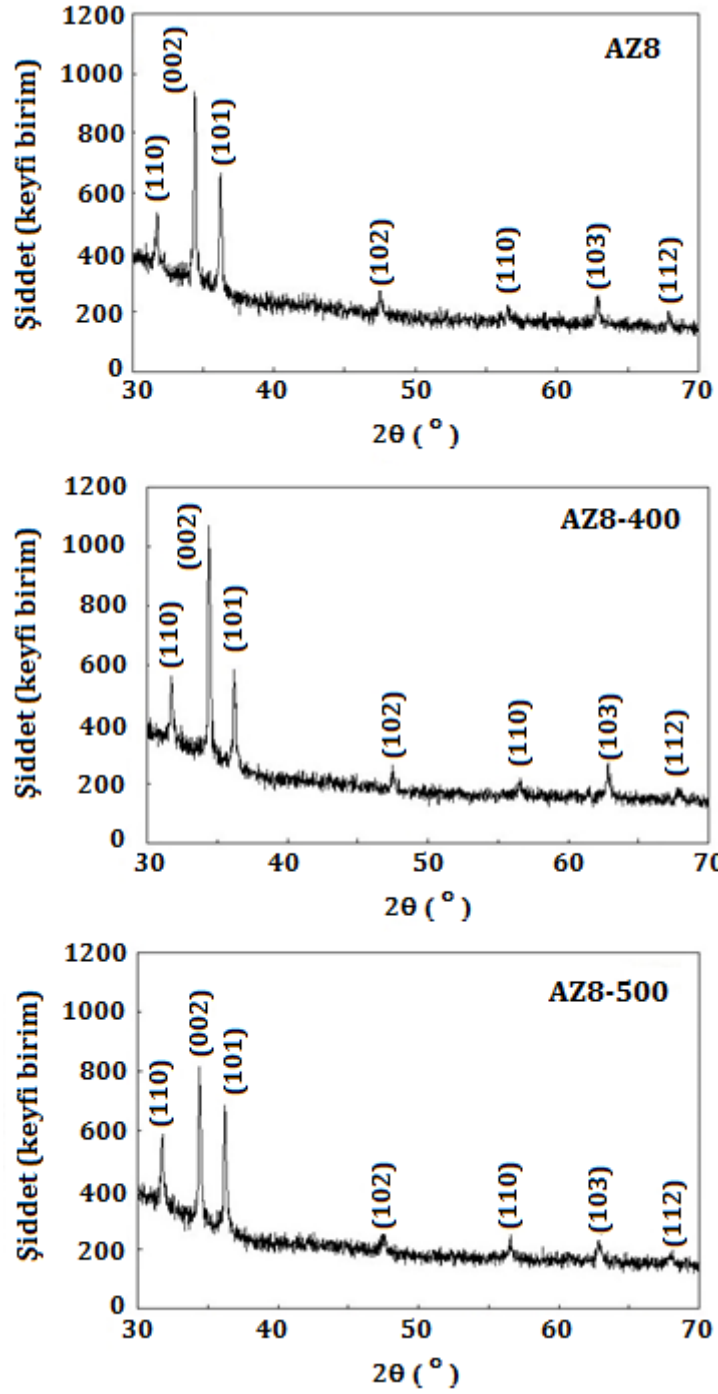
dislokasyon yoğunluğu ( $\delta$ ) olarak bilinir.

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (3.2)$$

Minimum  $\delta$  değeri için  $n=1$  alınır. Küçük  $\delta$  değerleri malzemenin kristalleşme seviyesinin iyi olduğunun göstergesidir [45]. XIK desenlerinde gözlenen piklerin pozisyonlarındaki hafif kaymalar sıkışmış/genişlemiş örgü düzlemlerinin varlığına işaret eder ve aşağıdaki denklem kullanılarak irdelenebilir.

$$\langle e \rangle = \frac{d}{d_0} \quad (3.3)$$

Burada  $\langle e \rangle$  malzemedeki makro gerilmeleri,  $d$  deformasyon halinde ve  $d_0$  ise deformasyon olmadığı durumdaki düzlemler arası mesafeyi göstermektedir [46]. Tüm filmlerin (002) yönelimi için hesaplanan tane boyutu ( $D$ ), dislokasyon yoğunluğu ( $\delta$ ) ve makro gerilme ( $\langle e \rangle$ ) değerleri Tablo 3' te verilmektedir. Buna göre, tane boyutlarının 44-49 nm arasında değiştiği ve AZ8-400 numunesinde tane boyutunda artış olduğu göze çarpmaktadır. Bu durum yarı pik genişliklerinin de azalmasına işaret eder ve kristal yapının iyileştiğinin bir göstergesidir. Ayrıca Tablo 3' te görüldüğü gibi, AZ8-400 filminin  $\delta$  değerinin de küçük olması, 400 °C tavlama sıcaklığının filmlerin kristalleşme seviyelerinin iyileşmesi yönünde bir etki yarattığını işaret etmektedir. Bir kristalde piklerin pozisyonlarında kaymalar olduğunu gösteren makro gerilmeler ( $\langle e \rangle$ ) de kristal yapı üzerinde önemli etkiye sahiptirler. Kristalde deformasyonun az olduğu küçük makro gerilme değerlerinden öngörülebilir. En küçük makro gerilme değerinin AZ8-400 filmi için elde edildiği görülmektedir. 400 °C sıcaklıktaki tavlama işlemi ile örgü düzlemlerindeki genişlemenin azaldığı söylenebilir.



Şekil 1. Al katkılı ZnO filmlerinin XIK desenleri.

**Tablo 2.** Al katkılı ZnO filmlerinin yapısal verileri. Kırınım açısı ( $2\theta$ ), düzlemler arası mesafe ( $d$ ), Miller indisleri ( $hkl$ ).

Malzeme	$2\theta$ (°)	$d$ (Å)	$2\theta_0$ (°) (ASTM)	$d_0$ (Å) (ASTM)	(hkl)
AZ8	31.72	2.8185	31.77	2.8143	(1 0 0)
	34.40	2.6050	34.42	2.6033	(0 0 2)
	36.21	2.4784	36.25	2.4759	(1 0 1)
	47.52	1.9119	47.53	1.9111	(1 0 2)
	56.62	1.6244	56.60	1.6247	(1 1 0)
	62.92	1.4759	62.86	1.4771	(1 0 3)
	68.05	1.3765	67.96	1.3781	(1 1 2)
AZ8-400	31.74	2.8165	31.77	2.8143	(1 0 0)
	34.42	2.6032	34.42	2.6033	(0 0 2)
	36.23	2.4768	36.25	2.4759	(1 0 1)
	47.49	1.9128	47.53	1.9111	(1 0 2)
	56.64	1.6237	56.60	1.6247	(1 1 0)
	62.82	1.4779	62.86	1.4771	(1 0 3)
	67.84	1.3805	67.96	1.3781	(1 1 2)
AZ8-500	31.74	2.8165	31.77	2.8143	(1 0 0)
	34.40	2.6050	34.42	2.6033	(0 0 2)
	36.23	2.4768	36.25	2.4759	(1 0 1)
	47.56	1.9105	47.53	1.9111	(1 0 2)
	56.53	1.6237	56.60	1.6247	(1 1 0)
	62.86	1.4771	62.86	1.4771	(1 0 3)
	68.15	1.3746	67.96	1.3781	(1 1 2)

**Tablo 3.** Filmlerin tane boyutu, dislokasyon yoğunluğu ve makro gerilme değerleri.

Malzeme	D (nm)	$\delta \times 10^{-4} \text{ (nm)}^{-2}$	$\langle e \rangle \times 10^{-4}$
AZ8	45	4.9	6.5
AZ8-400	49	4.2	-0.4
AZ8-500	44	5.1	6.5

Al katkılı ZnO filmleri için yüksek sıcaklıklarda tavlama ile kristal seviyesi iyileştirilebilir ve tane boyutları azaltılabilir. Bu durumda saydam iletken oksitler için önemli bir parametre olan elektriksel özdirenç değerleri azaltılabilir. Ancak nadir de olsa literatürde yüksek sıcaklık tavlama işleminin tane boyutlarını azalttığı ve elektriksel özellikleri olumsuz yönde etkilediği çalışmalar mevcuttur [3, 47]. 400 °C’ de tavlanan film için pik şiddetlerinin arttığı ve tane boyutunun büyüdüğü gözlenmiştir. Ancak 500 °C’de tavlanan film için ise kristalleşmenin iyileştigiinden bahsetmek mümkün değildir. Tane boyutunda beklenen artışın görülmediği bu filmde üretim tekniğine bağlı olabilecek dezavantajlar ön plana çıkmış olabilir. UKP tekniğinde tamamlanmamış kimyasal reaksiyonlar neticesinde yapıda  $\text{AlCl}_3$  oluşumlarının kalması muhtemeldir. Hava ortamında yüksek sıcaklıkta (500 °C ve üzeri) yapılacak bir tavlama işleminde  $2\text{AlCl}_3 + 3/2\text{O}_2 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{Cl}_2$  reaksiyonunun gerçekleşmesi ile arzu edilmeyen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  fazları tane büyümesini sınırlayabilir ve elektriksel özellikleri olumsuz yönde etkileyebilir. Buna ek olarak, elemental analiz sonuçları 500 °C’de tavlanan bu film için Al elementinin atomik ağırlığının diğer filmlere göre daha yüksek olduğunu göstermektedir. AZ8-500 filmindeki yüksek tavlama sıcaklığı nedeniyle bulk bölgelerdeki Al atomlarının yüzeye göç ettiğini ve böylece Al elementine ait atomik ağırlık yüzdelerinin bu numune için daha yüksek çıktığını düşünmekteyiz. Bu durumda oksijen ile reaksiyona girebilecek Al elementi kolaylıkla  $\text{Al}_2\text{O}_3$

fazlarına sebep olacak ve hem elektriksel özellikleri hem de yapısal özellikleri olumsuz yönde etkileyecektir.

### 3.3. Optik Özellikler

Al katkılı ZnO filmlerinin fotovoltaik güneş pillerinde ve optoelektronik aygıtlarda kullanım potansiyelini belirlemek için spektroskopik elipsometre ve UV spektrofotometre cihazları kullanılarak alınan ölçümlerden optik özellikleri incelenmiş ve tavlama sıcaklığının etkisi araştırılmıştır.

Spektroskopik elipsometre cihazı bir malzemenin kalınlığının hassas olarak belirlenmesine imkan sağladığı gibi, kırılma indisi ve sönüm katsayısı gibi optik sabitler hakkında da bilgi verir. Elipsometri tekniği ile elde edilen deneysel veriler,  $\psi$  ve  $\Delta$  parametreleri ile ifade edilir. Burada  $\psi$  ve  $\Delta$  yansıyan polarize ışığın genlik ve faz bilgileri ile ilgilidir. Bu iki katsayı numunenin optik özellikleri ve fiziksel boyutları hakkında bilgi içerir. Elipsometrik veri analizi, numunenin tabaka kalınlığı ve optik sabitlerini tanımlayan optik bir model gerektirir. Bu amaçla en çok kullanılan model Cauchy modelidir. Cauchy modeli malzemenin geçirgen olduğu optik bölgede kullanılır. Kırılma indisinin dalgaboyu ile değişimi;

$$n(\lambda) = A_n + \frac{B_n}{\lambda^2} + \frac{C_n}{\lambda^4} \quad (3.4)$$

şeklinde verilir. Burada  $A_n$ ,  $B_n$  ve  $C_n$  Cauchy parametreleridir. Sönüm katsayısının sıfır olduğu bölgelerde bu modelin kullanımı uygundur. Ancak, spektrumda sönüm katsayısının sıfır

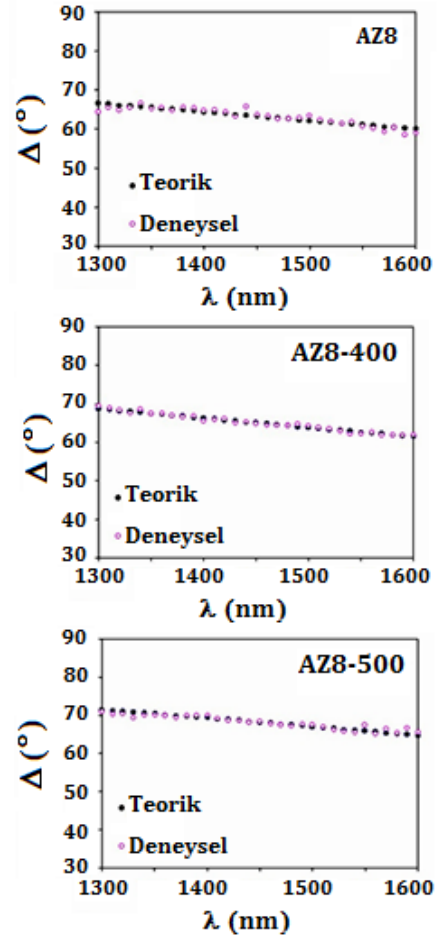
olmadığı ve az da olsa soğurmanın olduğu bölgeler bulunabilir. Bu durumda Cauchy modeline sönüm katsayısını tanımlayan bir denklem eklemek gerekir. Bu denklem Urbach denklemleri olarak bilinir. Urbach denklemleri malzemenin az bir soğurmaya sahip olduğu bölgede sönüm katsayısını temsil eder ve

$$k(\lambda) = A_k e^{B_k(E-E_b)} \quad (3.5)$$

ifadesi ile verilir. Burada  $A_k$  ve  $B_k$  Urbach parametreleridir [48].

Bu çalışmada üretilen filmlerin kalınlıkları Cauchy-Urbach teorik modeli kullanılarak spektroskopik elipsometri tekniği ile belirlenmiştir. Filmlerin soğurma spektrumları da göz önüne alınarak her numune için soğurma katsayısının düşük olduğu uygun bir standart aralık 1300-1600 nm olarak belirlenmiştir. Ayrıca elipsometrik verilerin alınmasında depolarizasyon etkilerinden dolayı gelme açısının da etkisi büyüktür. Bu durum, numune yüzeyinden yansıyan ve analizöre ulaşan ışığın şiddet ve fazını etkilemektedir. Bu çalışmada filmler üzerine farklı gelme açılarında polarize ışık gönderilerek  $\Delta$  spektrumları alınmıştır. Bu spektrumlar değerlendirilerek ZnO filmleri için en uygun gelme açısı  $65^\circ$  olarak saptanmıştır. Daha sonra en uygun gelme açısında ölçülen spektroskopik  $\Delta$  değerlerinin, Cauchy-Urbach modeli kullanılarak teorik olarak belirlenen  $\Delta$  değerleri ile en iyi uyumu (fitting) sağlanarak tüm filmlerin kalınlıkları hassas bir şekilde belirlenmiştir. Filmlerin deneysel ve teorik  $\Delta$  spektrumları Şekil 2' de verilmektedir. Tüm filmlerin  $\Delta$  spektrumlarından, teorik model ile deneysel veri arasındaki uyumun iyi olduğu görülmektedir ve Tablo 4' te verilen MSE (ortalama kare sapma) değerlerinin küçük olması da bu durumu desteklemektedir. Ancak, Şekil 2' de görüldüğü gibi, deneysel ve teorik

$\Delta$  değerlerinde bazı sapmalar da söz konusudur. Bu uyum işlemleri için korelasyon değerleri; AZ8, AZ8-400 ve AZ8-500 filmleri için sırası ile 0.957, 0.992 ve 0.961 olarak belirlenmiştir. UKP tekniği ile üretilen filmlerde pürüzlü yüzeylerle birlikte yüzeyde homojenliği bozan yığılma şeklinde kümelenmelerin oluşması sıklıkla görülen durumlardır. Bundan dolayı sapmaların; üretim tekniğinden, yüzeylerindeki pürüzlülüğünden, yüzey etkilerinden ve tane sınırlarından kaynaklanabileceği söylenebilir. ZnO filmlerinin kalınlıkları ( $t$ ), modelleme parametreleri, ortalama kırılma indisi ve sönüm katsayısı değerleri Tablo 4' te verilmektedir.



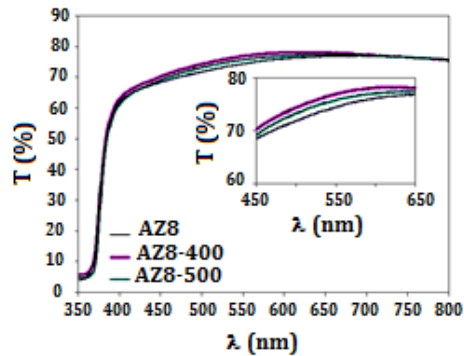
Şekil 2. Al katkılı ZnO filmlerinin  $\Delta$  spektrumları.



**Tablo 4.** Al katkılı ZnO filmlerinin kalınlık ( $t$ ) değerleri, model parametreleri, ortalama kırılma indisi ( $n_{ort}$ ) ve sönüm katsayısı ( $k_{ort}$ ) değerleri.

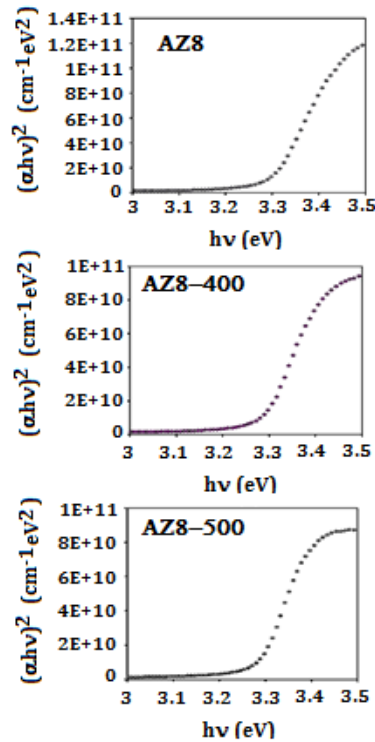
	AZ8	AZ8-400	AZ8-500
$t$ (nm)	139	141	156
$A_n$	1.817	1.819	1.815
$B_n$ (nm) <sup>2</sup>	0.0001	0.0001	0.0001
$C_n$ (nm) <sup>4</sup>	0.001	0.001	0.001
$A_k$	0.116	0.106	0.101
$B_k$ (eV) <sup>-1</sup>	0.4	0.4	0.4
$n_{ort}$	1.817	1.819	1.815
$k_{ort}$	0.046	0.042	0.040
MSE	0.13	0.41	0.64

ZnO filmlerinin 350-800 nm dalgaboyu aralığında UV-VIS spektrofotometresi ile alınan geçirgenlik spektrumları Şekil 3' te verilmektedir. Spektrumlardan tüm filmlerin geçirgenlik değerlerinin uzun dalgaboylarında yüksek olduğu ve saydam malzemeler olarak davranış sergilediği görülmektedir. Ayrıca tavlama işlemine tabi tutulmuş AZ8-400 ve AZ8-500 numunelerinde geçirgenlik değerinin arttığı dikkati çekmektedir. Bu duruma; tavlama işleminin etkisi ile filmlerin düzgün yüzey morfolojisine sahip olmaları ve yüzey pürüzlülüğünün azalması sebep olabilir.



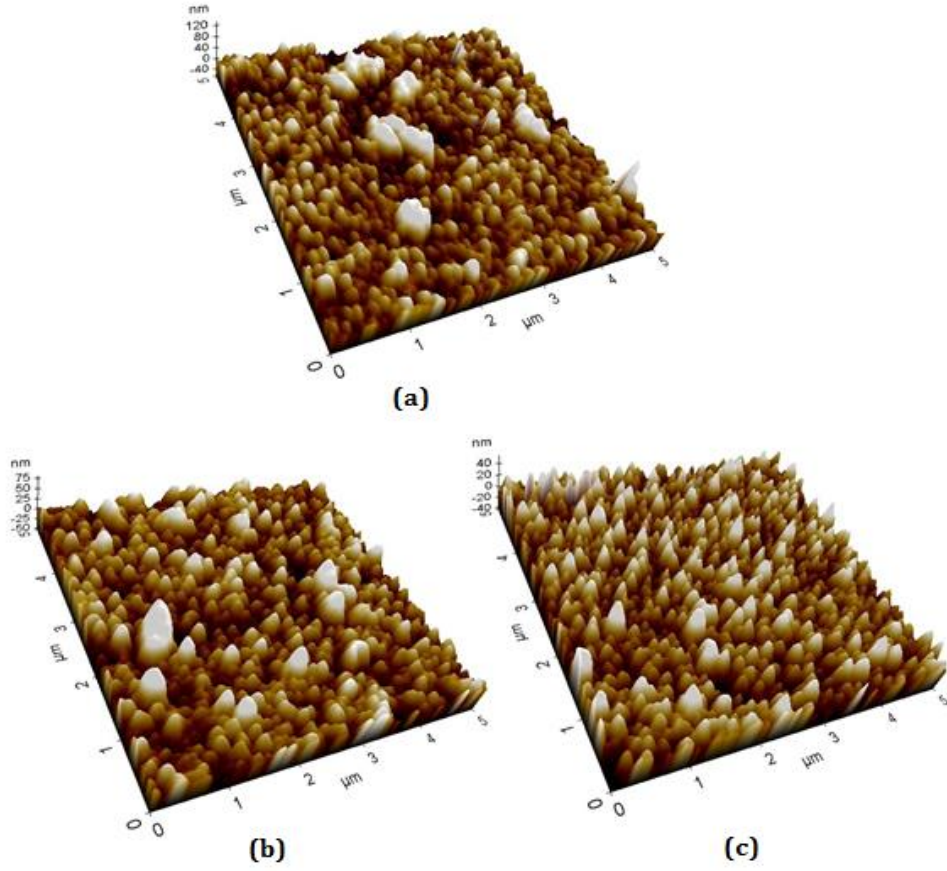
**Şekil 3.** Al katkılı ZnO filmlerinin geçirgenlik spektrumları.

ZnO filmlerinin optik bant aralıklarının belirlenebilmesi için optik metot kullanılmıştır. Bunun için; soğurma spektrumlarından faydalanılarak  $\alpha=A/t$  ifadesinden her bir film için lineer soğurma katsayıları hesaplanıp,  $(\alpha h\nu)^2$ ' nin  $h\nu$ ' ye göre değişim grafikleri çizilmiştir. Bu grafiklerin lineer kısımlarının doğrultularının  $h\nu$  eksenini  $(\alpha h\nu)^2=0$ ' da kestiği noktaların enerji değerleri filmlerin optik bant aralıkları olarak belirlenmiştir. Al katkılı ZnO filmlerinin  $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$  değişim grafikleri Şekil 4' te verilmektedir. Bu grafiklerden filmlerin direkt bant aralıklı malzemeler oldukları belirlenmiştir [20,49]. Bu özellik fotovoltaik güneş pili uygulamalarında istenen bir özelliktir. Al katkılı ZnO filmlerinin optik bant aralığı değerleri AZ8, AZ8-400 ve AZ8-500 filmleri için sırası ile 3.292, 3.279 ve 3.278 eV olarak belirlenmiştir ve bu değerler literatürle uyumludur [35,41,50].



**Şekil 4.** Al katkılı ZnO filmlerinin  $(\alpha h\nu)^2 \sim (h\nu)$  grafikleri.





**Şekil 5.** Al katkılı ZnO filmlerinin AFM görüntüleri. (a) tavlansız (AZ8), (b) 400 °C (AZ8-400) ve (c) 500°C (AZ8-500) tavlansız.

#### 4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada basit ve ekonomik bir üretim tekniği olan ultrasonik kimyasal püskürtme tekniği ile üretilen Al katkılı ZnO filmlerinin yapısal, optik, elektriksel ve yüzey özellikleri üzerine tavlama sıcaklığının etkisi incelenmiş ve teknolojik uygulamalarda özellikle de güneş pillerinde kullanım potansiyelleri araştırılmıştır. Filmlerin yapısal özelliklerinin incelenmesi sonucunda tavlama sıcaklığının filmlerin kristalleşme seviyeleri üzerinde önemli bir etkisi olduğu ve özellikle oksijen ve Al atomlarının yapıda yer bulmalarında farklı etkiler

yarattığı tespit edilmiştir. 400 °C sıcaklıkta tavlamanın etkisi ile tane sınırlarındaki oksijen miktarının azaldığı, oksijen atomlarının yapıdaki oksijen boşluklarının yerini işgal ederek kristalleşme seviyesini iyileştirdiği, ancak 500 °C sıcaklıkta ise oksijen atomlarının daha çok ara durumlara ve tane sınırlarına yerleşerek kristalleşme seviyesinde bozulma etkisi yarattığı saptanmıştır. Yapısal özelliklerdeki bu değişimin doğrudan taşıyıcı yoğunluklarını azaltarak elektriksel özdirenç değerlerinde artışa sebep olduğu belirlenmiştir. Filmlerin optik özellikleri incelenerek tavlama ile optik geçirgenlik değerlerinin arttığı, ancak optik bant aralığı değerlerinde önemli

bir değişim olmadığı ve bu değerlerin literatürle uyumlu olduğu saptanmıştır. Filmlerin yüzey özelliklerinin incelenmesi sonucunda tavlama sıcaklığının yüzey morfolojisi üzerinde etkisi olduğu, tavlama işlemi ile filmlerde yığılma şeklindeki kümelenmelerin azaldığı ve iğne tipi bir yapılanmanın ortaya çıkmaya başladığı saptanmıştır. Yapılan incelemeler sonucunda tavlama sıcaklığının özellikle yapısal, yüzeysel ve elektriksel özellikler üzerinde önemli bir etki yarattığı ve teknolojik uygulamalar için 400 °C tavlama sıcaklığının uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

#### KAYNAKÇA

- [1] Xu J., Wang H., Yang L., Jiang M., Wei S., Zhang T. 2010. Low temperature growth of highly crystallized ZnO:Al films by ultrasonic spray pyrolysis from acetylacetone salt: *Materials Science and Engineering B*, Cilt. 167, s. 182-186.  
DOI:10.1016/j.mseb.2010.02.012
- [2] Park T., Park N., Kim J., Lee W., Lee S. 2015. Cross plane temperature dependent thermal conductivity of Al-doped zinc oxide thin films: *Journal of Alloys and Compounds*, Cilt. 638, s. 83-87.  
DOI:10.1016/j.jallcom.2015.03.065
- [3] El Manouni A., Manjon F. J., Perales M., Mollar M., Mari B., Lopez M. C., Barrado J. R. R. 2007. Effect of thermal annealing on ZnO:Al thin films grown by spray pyrolysis: *Superlattices and Microstructures*, Cilt. 42, s. 134-139.  
DOI: 10.1016/j.spmi.2007.04.005
- [4] El Manouni A., Manjón F. J., Mollar M., Marí B., Gómez R., López M.C., Barrado J. R. R. 2006. Effect of aluminium doping on zinc oxide thin films grown by spray pyrolysis: *Superlattices and Microstructures*, Cilt. 39, s. 185-192.  
DOI: 10.1016/j.spmi.2005.08.041
- [5] Yan M., Zhang H. T., Widjaja E. J., Chang R. P. H. 2003. Self-assembly of well aligned gallium-doped zinc-oxide nanorods: *Journal of Applied Physics*, Cilt. 94, s. 5240-5246.  
DOI: 10.1063/1.1608473
- [6] Wang H., Baek S., Song J., Lee J., Lim S. 2008. Microstructural and optical characteristics of solution-grown Ga-doped ZnO nanorod arrays: *Nanotechnology*, Cilt. 19, s. 075607-075613.  
DOI:10.1088/0957-4484/19/7/075607
- [7] Bie X., Lu J. G., Gong L., Lin L., Zhao B. H., Ye Z. Z. 2009. Transparent conductive ZnO:Ga films prepared by DC reactive magnetron sputtering at low temperature: *Applied Surface Science*, Cilt. 256, s. 289-293.  
DOI:10.1016/j.apsusc.2009.08.018
- [8] Liu C., He H., Sun L., Yang Q., Ye Z., Chen L. 2011. Acceptor-related emissions in indium-doped ZnO nanorods: *Journal of Applied Physics*, Cilt. 109, s. 053507-053511.  
DOI:10.1063/1.3552981
- [9] Liu K. W., Sakurai M., Aono M. 2010. Indium doped ZnO nanowires: Optical properties and room temperature ferromagnetism *Journal of Applied Physics*, Cilt. 108, s. 043516-043521.  
DOI:10.1063/1.3464229
- [10] Wu Z. F., Wu X. M., Zhung L. J., Hong B., Yang X. M., Chen X. M., Chen Q. 2010. Synthesis and magnetic properties of Mn-doped ZnO nanorods via radio frequency plasma deposition: *Materials Letters*, Cilt. 64, s. 472- 474.  
DOI: 10.1016/j.matlet.2009.11.053

- [11] Mohanta A., Thareja R. K. 2010. Temperature-dependent S-shaped photoluminescence in ZnCdO alloy: *Journal of Applied Physics*, Cilt. 107: 084904, s. 1-4. DOI: 10.1063/1.3391067
- [12] Te-Hua F., Shao-Hui K. 2010. Preparation and characterisation of Mg-doped ZnO nanorods: *Journal of Alloys and Compounds*, Cilt. 492, s. 536- 542. DOI:10.1016/j.jallcom.2009.11.168
- [13] Narayan J., Sharma A. K., Kvit A., Jin C., Muth J., Holland O. 2001. Novel cubic  $Zn_xMg_{1-x}O$  epitaxial hetero structures on Si (1 0 0) substrates: *Solid State Communications*, Cilt. 121, s. 9-13. DOI:10.1016/S0038-1098(01)00431-8
- [14] Kurtaran S., Aldag S., Ofoglu G., Akyuz I., Atay F. 2016. Transparent conductive ZnO thin films grown by chemical spray pyrolysis: The effect of Mg: *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Cilt. 27 (8), s. 8478-8485. DOI: 10.1007/s10854-016-4862-1
- [15] Wang X., Xu J., Yu X., Xue K., Yu J., Zhao X. 2007. Structural evidence of secondary phase segregation from the Raman vibrational modes in  $Zn_{1-x}Co_xO$  ( $0 < x < 0.6$ ): *Applied Physics Letters*, Cilt. 91, s. 031908-031910. DOI:10.1063/1.2759272
- [16] Vimalkumar T. V., Poornima N., Jinesh K. B., Sudha K. C., Vijayakumar K. P. 2011. On single doping and Co-doping of spray pyrolysed ZnO films: Structural, electrical and optical characterization: *Applied Surface Science*, Cilt. 257, s. 8334-8340. DOI:10.1016/j.apsusc.2011.03.118
- [17] Yang J., Lee J., Im K., Lim S. 2009. Influence of Sn doping in hydrothermal methods on the optical property of the ZnO nanorods: *Physica E*, Cilt. 42, s. 51-56. DOI:10.1016/j.physe.2009.08.018
- [18] Srinivasan G., Kumar R. T., Kumar J. 2007. Influence of Al dopant on microstructure and optical properties of ZnO thin films prepared by sol-gel spin coating method: *Optical Material*, Cilt. 30, s. 314- 317. DOI:10.1016/j.optmat.2006.11.075
- [19] Lee J. H., Chou C. Y., Bi Z., Tsai C. F., Wang H. 2009. Growth-controlled surface roughness in Al-doped ZnO as transparent conducting oxide: *Nanotechnology*, Cilt. 20, s. 395704-395711. DOI: 10.1088/0957-4484/20/39/395704
- [20] Shan F. K., Yu Y. S. 2004. Band gap energy of pure and Al-doped ZnO thin films: *Journal of the European Ceramic Society*, Cilt. 24, s. 1869-1872. DOI:10.1016/S0955-2219(03)00490-4
- [21] Suwanboon S., Amornpitoksuk P., Haidoux A., Tedenac J. C. 2008. Structural and optical properties of undoped and aluminium doped zinc oxide nanoparticle: *Journal of Alloys and Compounds*, Cilt. 462, s. 335-339. DOI:10.1016/j.jallcom.2007.08.048
- [22] Sharma B. K., Khare N. 2010. Stress-dependent band gap shift and quenching of defects in Al-doped ZnO films: *Journal of Physics D Applied Physics*, Cilt. 43, s. 465402-465408. DOI:10.1088/0022-3727/43/46/465402
- [23] Kumar R. S., Sathyamoorthy R., Sudhagar P., Matheswaran P., Hrudhya C. P., Kang Y. S. 2011.

- Effect of aluminum doping on the structural and luminescent properties of ZnO nanoparticles synthesized by wet chemical method: *Physica E*, Cilt. 43, s. 1166-1170.  
DOI:10.1016/j.physe.2011.01.022
- [24] Venkatachalam S., Iida Y., Kanno Y. 2008. Preparation and characterization of Al-doped ZnO thin films by PLD: Superlattices and Microstructures, Cilt. 44, s. 127- 135.  
DOI:10.1016/j.spmi.2008.03.006
- [25] Liu S. P., Wu D. S., Ou S. L., Fu Y. C., Lin P. R., Hung M. T., Horng R. H. 2011. Highly ultraviolet transparent ZnO:Al conducting layers by pulsed laser deposition: *Journal of The Electrochemical Society*, Cilt. 158, s. K127-K130.  
DOI:10.1149/1.3567025
- [26] Singh A. V., Kumar M., Mehra R. M., Wakahara A., Yoshida A. 2001. Al-doped zinc oxide (ZnO:Al) thin films by pulsed laser ablation: *Journal of the Indian Institute of Science*, Cilt. 81, s. 527-533.
- [27] Kim K. H., Park K. C., Ma D. Y. 1997. Structural, electrical and optical properties of aluminum doped zinc oxide films prepared by radio frequency magnetron sputtering: *Journal of Applied Physics*, Cilt. 81, s. 7764. DOI:10.1063/1.365556
- [28] Yuldashev S. U., Kang T. W., Pelenovich V. O., Uygun V. V. 2009. Photoluminescence and Magneto-optical Properties of  $Zn_{1-x}Mn_xO$ : *Journal of the Korean Physical Society*, Cilt. 55(3), s. 938-941. DOI: 10.3938/jkps.55.938
- [29] Kim H., Horwitz J. S., Qadri S. B., Chrisey D. B. 2002. Epitaxial growth of Al-doped ZnO thin films grown by pulsed laser deposition: *Thin Solid Films*, Cilt. 420-421, s. 107-111.  
DOI:10.1016/S00406090(02)00658-2
- [30] Xue S. W., Zu X. T., Zheng W. G., Chen M. Y., Xiang X. 2006. Effects of annealing and dopant concentration on the optical characteristics of ZnO:Al thin films by sol-gel technique: *Physica B: Condensed Matter*, Cilt. 382, s. 201-204.  
DOI:10.1016/j.physb.2006.02.032
- [31] Rao T. P., Kumar, M. C. S., Hussain N. S. 2012. Effects of thickness and atmospheric annealing on structural, electrical and optical properties of GZO thin films by spray pyrolysis: *Journal of Alloys and Compounds*, Cilt. 541, s. 495-504.  
DOI:10.1016/j.jallcom.2012.05.128
- [32] Guild C., Biswas S., Meng Y., Jafari T., Gaffney A. M., Suib S. L. 2014. Perspectives of spray pyrolysis for facile synthesis of catalysts and thin films: An introduction and summary of recent directions: *Catalysis Today*, Cilt. 238, s. 87-94.  
DOI:10.1016/j.cattod.2014.03.056
- [33] Benzarouk H., Drici A., Mekhnache M., Amara A., Guerioune M., Bernède J. C., Bendjffal H. 2012. Effect of different dopant elements (Al, Mg and Ni) on microstructural, optical and electrochemical properties of ZnO thin films deposited by spray pyrolysis (SP): *Superlattices and Microstructures*, Cilt. 52, s. 594-604.  
DOI:10.1016/j.spmi.2012.06.007
- [34] Nambala F. J., Nel J. M., Augusto G. J. M., Bonex W. M., Eric G. N., Maabong K., Das A. G. M., Diale M. 2016. Role of substrate and annealing temperature on the structure of ZnO and  $Al_xZn_{1-x}O$  thin

- films for solar cell applications: *Physica B, Cilt. 480*, s. 72–79. DOI:10.1016/j.physb.2015.09.022
- [35] Shivaraj B. W., Murthy H. N., Krishna M., Satyanarayana B. S. 2015. Effect of Annealing Temperature on Structural and Optical properties of Dip and Spin coated ZnO Thin Films: *Procedia Materials Science, Cilt. 10*, s. 292 – 300. DOI:10.1016/j.mspro.2015.06.053
- [36] Podobinski D., Zanin S., Pruna A., Pullini D. 2013. Effect of annealing and room temperature sputtering power on optoelectronic properties of pure and Al-doped ZnO thin films: *Ceramics International, Cilt. 39 (2)*, s. 1021–1027. DOI:10.1016/j.ceramint.2012.07.022
- [37] Liu C., Xu Z., Zhang Y., Fu J., Zang S., Zuo Y. 2015. Effect of annealing temperature on properties of ZnO:Al thin films prepared by pulsed DC reactive magnetron sputtering: *Materials Letters, Cilt. 139*, s. 279–283. DOI:10.1016/j.matlet.2014.10.106
- [38] Wang F., Wu M. Z., Wang Y. Y., Yu Y. M., Wu X. M., Zhuge L. J., 2013. Influence of thickness and annealing temperature on the electrical, optical and structural properties of AZO thin films: *Vacuum, Cilt. 89*, s.127-131. DOI: 10.1016/j.vacuum.2012.02.040
- [39] Surajit G., Chakraborty J. 2016. Obviating the post annealing step for production of Al-doped zinc oxide films using sol-gel method: Use of rapid cooling and gas blanketing: *Thin Solid Films, Cilt. 605*, s. 173–179. DOI: 10.1016/j.tsf.2015.09.062
- [40] Flickyngerova S., Netrvalova M., Prusakova L., Novotny I., Sutta P., Tvarozek V. 2010. Modification of AZO thin-film properties by annealing and ion etching: *Vacuum, Cilt. 84*, s. 215–217. DOI: 10.1016/j.vacuum.2009.04.006
- [41] Lee J. H., Park B. O. 2004. Characteristics of Al-doped ZnO thin films obtained by ultrasonic spray pyrolysis: effects of Al doping and an annealing treatment: *Materials Science and Engineering: B, Cilt. 106*, s. 242–245. DOI:10.1016/j.mseb.2003.09.040
- [42] Prepelita P., Craciun V., Garoi F., Staicu A. 2015. Effect of annealing treatment on the structural and optical properties of AZO samples: *Applied Surface Science, Cilt. 352*, s. 23–27. DOI: 10.1016/j.apsusc.2015.02.089
- [43] Atay F., Kose S., Bilgin V., Akyuz I. 2003. CdS:Ni films obtained by ultrasonic spray pyrolysis: effect of the Ni concentration: *Materials Letters, Cilt. 57*, s. 3461-3472. DOI: 10.1016/S0167-577X(03)00100-9
- [44] Kaelble E. F. (Ed), 1967. *Handbook of X-rays for diffraction, emission, absorption and microscopy*, McGraw-Hill, New York, 25s.
- [45] Zhao Z., Morel D. L., Ferekides C. S. 2002. Electrical and optical properties of thin-doped CdO films deposited by atmospheric metalorganic chemical vapour deposition: *Thin Solid Films, Cilt. 413*, s. 203-211. PII: S0040-6090Ž02.00344-9
- [46] Vigil O., Vaillant L., Cruz F., Santana G., Morales-Acevedo A., Contreras-Puente G. 2000. Spray pyrolysis deposition of cadmium-zinc oxide thin films: *Thin Solid Films, Cilt.*

S. Kurtaran vd. / Fotovoltaik Güneş Pillerinde Saydam Ön Kontak Olarak Kullanılabilecek ZnO:Al Filmlerinin İncelenmesi

361-362, s. 53-55. PII: S0040-6090(99)01061-5.

- [47] Thida W., Than T. W., Yin M. M., Ko K. K. S. 2013. Effect of Annealing Temperature on photovoltaic Parameters of Al doped ZnO Thin Film Solar Cell, PCO Proceeding on AIP Guide, Vol:2008 ISBN: 978-983-44483-63.
- [48] Khoshman, J. M., Kordesch M. E. 2005. Spectroscopic ellipsometry characterization of amorphous aluminum nitride and indium nitride thin films: Physica Status Solidi (C), Cilt. 2, s. 2821-2827. DOI: 10.1002/pssc.200461331
- [49] Babu B. J., Maldonado A., Velumani S., Asomoza R. 2010. Electrical and optical properties of ultrasonically sprayed Al-doped zinc oxide thin films: Materials Science and Engineering B, Cilt. 174, s. 31-37. DOI:10.1016/j.mseb.2010.03.010
- [50] Gençylmaz O., Atay F., Akyüz I. 2016. Deposition and Ellipsometric Characterization of Transparent Conductive Al-doped ZnO for Solar Cell Application: Journal of Clean Energy Technologies, Cilt. 4 (2), s. 90-94. DOI: 10.7763/JOCET.2016.V4.259