

NKUBAP.00.10.AR.12.14nolu proje

**N-Cds:(Sn)/P-Cdte:(Cu,N) Heteroeklem Güneş Gözesinin
Ultrasonik Spray Pyrolysis Tekniği Ile
Üretilmesi Ve Karakterizasyonu**

Yürütücü: Doç. Dr. Kadir ERTÜRK

Araştırmacı: Prof. Dr. Vildan BİLGİN

Emrah SARICA

Mehmet AYDIN

2016

ÖNSÖZ

Gelişen enerji sektöründe oldukça önemli bir yere sahip olan yarıiletken tabanlı güneş gözeleri yapımında sıklıkla kullanılan CdS/CdTe ince filmlerinin çeşitli fiziksel özellikleri bu çalışmada incelenmiştir. Öncelikle çalışma kapsamında elde edilmesi gereken ince filmlerin katkısız halde ki üretimi Ultrasonik Kimyasal Püskürtme Tekniği ile gerçekleştirilmiştir. Üretilen filmler üzerine katkının etkisini belirlemek amacıyla da filmler farklı atomlarla katkılandırılmıştır. Üretimleri tamamlanan örneklerin yapısal analizleri için x-ışını kırınım tekniği, yüzeysel analizler için AFM ve SEM, elektriksel özelliklerinin belirlenmesi için dört uç metodu ve optik özelliklerinin incelenmesi için UV-VIS spektrofotometre cihazları kullanılmıştır.

Bu çalışma N.K.Ü Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ŞEKİL LİSTESİ	i
TABLO LİSTESİ	lii
ÖZET	İv
ABSTRACT	v
BÖLÜM 1 GİRİŞ	1
1.1. Giriş	1
1.2. Kimyasal Püskürtme Tekniği	2
1.3. CdTe İnce Filmler	3
1.4. CdTe ve CdS İnce Filmlerin Elde Edilmesi	4
BÖLÜM 2 GEREÇ ve YÖNTEM	6
2.1. X-Işını Kırınım Deseni (XRD)	6
2.1.1. CdTe Filmlerinin XRD Desenleri	6
2.2. Optiksel Özellikler	8
2.2.1. CdS:Sn Filmlerinin Optik Spektrumları	8
2.2.2. CdTe Filmlerinin Optik Spektrumları	10
2.3. Elektriksel Özellikler	12
2.3.1. CdS Filmlerinin Elektriksel Özellikleri	12

	<u>Sayfa</u>
2.3.2. CdTe Filmlerinin Elektriksel Özellikleri	12
2.4. Filmlerin Yüzeysel Özelliklerinin İncelenmesi	12
2.4.1. CdS:Sn ve CdTe:Cu Filmlerin SEM Görüntüleri	13
2.4.2. CdS:Sn ve CdTe:Cu Filmlerin AFM Görüntüleri	16
BÖLÜM 3 SONUÇ	20
3.1. Sonuç ve Öneriler	20
KAYNAKLAR	21

ŞEKİL LİSTESİ

<u>Şekil No</u>	<u>Sayfa No</u>
1.1. Ultrasonik Kimyasal Püskürtme Tekniği	3
1.2. Ultrasonik Kimyasal Püskürtme Başlığı	3
2.1. Katkısız CdTe ve (%3-6-9) oranlarında Cu katkılı CdTE filmlerin x-ışını kırınım desenleri	7
2.2. CdS ince filmlerinin $(\alpha hv)^2 \sim hv$ (eV) değişim grafiği	8
2.3. CdS:Sn(%3) ince filmlerinin $(\alpha hv)^2 \sim hv$ (eV)değişim grafiği	9
2.4 CdS:Sn(%6) ince filmlerinin $(\alpha hv)^2 \sim hv$ (eV)değişim grafiği	9
2.5. CdS:Sn(%9) ince filmlerinin $(\alpha hv)^2 \sim hv$ (eV) değişim grafiği	9
2.6. CdTe ince filmlerinin $(\alpha hv)^2 \sim hv$ (eV)değişim grafiği	10
2.7. CdTe:Cu(%3) ince filmlerinin $(\alpha hv)^2 \sim hv$ (eV) değişim grafiği	11
2.8. CdTe:Cu(%6) ince filmlerinin $(\alpha hv)^2 \sim hv$ (eV) değişim grafiği	11
2.9. CdTe:Cu(%6) ince filmlerinin $(\alpha hv)^2 \sim hv$ (eV) değişim grafiği	11
2.10. CdS filmlerinin SEM fotoğrafları	13
2.11. CdS:Sn (%3) filmlerinin SEM fotoğrafları	13
2.12. CdS:Sn (%6) filmlerinin SEM fotoğrafları	14
2.13. CdS:Sn (%9) filmlerinin SEM fotoğrafları	14
2.14. CdTe filmlerinin SEM fotoğrafları	14
2.15. CdTe:Cu (%3) filmlerinin SEM fotoğrafları	15
2.16. CdTe:Cu (%6) filmlerinin SEM fotoğrafları	15

<u>Sekil No</u>	<u>Sayfa No</u>
2.17. CdTe:Cu (%9) filmlerinin SEM fotoğrafları	15
2.18. CdS filmlerin AFM görüntüleri	16
2.19. CdS:Sn (%3) filmlerin AFM görüntüleri	16
2.20. CdS:Sn (%6) filmlerin AFM görüntüleri	17
2.21. CdS:Sn (%9) filmlerin AFM görüntüleri	17
2.22. CdTe filmlerin AFM görüntüleri	18
2.23. CdTe:Cu (%3) filmlerin AFM görüntüleri	18
2.24. CdTe:Cu (%6) filmlerin AFM görüntüleri	18
2.25. CdTe:Cu (%9) filmlerin AFM görüntüleri	19

TABLO LİSTESİ

<u>Tablo No</u>	<u>Sayfa No</u>
2.1. CdS:Sn(%3,6,9) filmlerinin yasak enerji değerleri	10
2.2. CdS filmlerinin öz direnç değerleri	12
2.3. CdTe filmlerinin öz direnç değerleri	12
2.4. CdS ince filmlerinin pürüzlülük değerleri	17
2.5. CdTe ince filmlerinin pürüzlülük değerleri	19

ÖZET

Bu çalışmada, güneş hücreleri yapımının oldukça yaygın üyeleri olan CdS ve CdTe yarıiletken filmleri, ekonomik ve basit kullanımıyla diğer üretim sitemlerinden ayrılan Ultrasonik Kimyasal Püskürtme Tekniği (UKPT) ile 225 ± 5 °C (CdTe) ve 350 ± 5 °C (CdS) sıcaklıklarda ITO tabanlar üzerine üretilmiştir. Üretilen bu filmler farklı katkı atomları ile katkılanarak bazı fiziksel özelliklerindeki değişimlerin gözlenmesi için hazır hale getirilmiştir. Geçirgenlik, soğurma ve yansıma spektrumları alınmış, bu spektrumlardan yararlanarak optik özellikleri belirlenmiştir. Dört uç tekniği kullanılarak filmlerin elektriksel özellikleri incelenmiş ve elektriksel iletkenlikleri hesaplanmıştır. CdTe ince filmlerinin x-ışını kırınım (XRD) desenlerinden faydalanılarak filmlerini polikristal yapıda oldukları belirlenmiştir. İnce filmlerin tercihli yönelimleri hesaplanmıştır. SEM ve AFM analizleri sonucunda CdTe ve CdS ince filmleri için yüzeysel özellikler de belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: UKP Tekniği, CdS, CdTe, elektriksel, optiksel ve yapısal özellikler

ABSTRAC

In this study, CdS and CdTe semiconductor films which is the most important members of solar cells production were prepared on ITO substrates by Ultrasonic Spray Pyrolysis (USP) which is simple and low cost technique at substrate temperature of 225 ± 5 °C (CdTe) ve 350 ± 5 °C (CdS). After undoped thin films deposition process, the deposited CdS and CdTe thin films have been doped with different atoms and observed some physical properties. Transmittance, absorption and reflection spectra were taken and these spectrums use to determine optical properties. The electrical properties of the films were measured by four-point probe and determined their electrical resistivities. It has been determined from x-ray diffraction (XRD) patterns that CdTe films have polycrystalline structure. The surface properties of the films were determined by SEM and AFM analysis.

Key words: USP Technique, CdS, CdTe, electrical, optical and structural properties

BÖLÜM I

GİRİŞ

1.1. Giriş

Son yıllarda, optoelektronik ve elektronik alanlarındaki gelişmeler daha karmaşık yapıların oluşmasına neden olmuştur, bu yapıların oluşturulmasında ise yarıiletken malzemelerin kullanılması gerekmektedir. Daha verimli çalışan, düşük enerji tüketen ve az yer kaplayan cihazlar elde etmek için yapılan çalışmaların odak noktası haline gelmiştir. Bunların gerçekleştirilebilmesi için daha küçük bileşenlere sahip sistemler üretilmelidir. Yarıiletken aygıtlar çevremizde gördüğümüz her yerde yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Neredeyse dokunduğumuz her ticari üründe yarıiletken bir malzeme bulunmaktadır.

Yarıiletkenlerin teknolojideki bu kadar önemli olmasının ana sebebi, iletkenler ile yalıtkanlar arasında kalan bölgede fiziksel özelliklerinin istenildiği şekilde değiştirilebilir olmasıdır. Taşıyıcı konsantrasyonu ve sıcaklık gibi değiştirilebilen koşullar yarıiletkenlerin iletim mekanizmalarını önemli ölçüde etkiler. Ayrıca farklı yarıiletken tiplerinin birleşimi ile özel elektriksel özelliklerle donatılmış aygıtlar yapılabilir. Bunun yanı sıra yarıiletkenler entegre devreler ve elektronik aygıt yapımında da kullanılırlar.

Yarıiletken aygıtlardaki gelişmelere bağlı olarak endüstri ve bilim de sürekli bir yenileme içerisinde. Özellikle elektronik cihazların test edilmesi ve ölçümlerinin alınması için araştırma laboratuvarları yaygın olarak kullanılmaktadır. Katıhal cihazlarındaki uygulamalarda kullanılmasının yanında bilgisayarlar ve bilgi işlem donanımları da geniş uygulama alanları arasında yer alır. Çeşitli askeri cihaz, bilgi görüntüleme sistemleri, bilgi işlem üniteleri ve hava savunma-kontrol birimleri de yarıiletkenleri kullanan elektronik donanımlara iyi birer örnek olarak verilebilirler (Akyüz, 2005).

Bütün bunlar ele alındığında yarıiletkenlerin üretimi ve önemi giderek artan bir alandır. Yarıiletken araştırmalarında nasıl üretim yapılacağı hakkındaki yeni imkânları kimya bilimi sağlarken ihtiyaca göre neyin üretilmesi gerektiği fiziğin ilgisindedir. Yarıiletken üretimi karmaşık bir işlem olup mümkün olduğunca az kusura sahip yapıların üretimi çok büyük uğraş ve dikkat gerektirir.

Yarıiletken filmler, farklı üretim teknikleri kullanılarak kaplanacak malzemenin atomlarının ya da moleküllerinin, filmi destekleyerek filmin oluşumuna yardımcı olan bir taban üzerine dizilmesi ile ince bir tabaka halinde oluşturulan yarıiletken malzemelerdir (Bilgin, 2003).

Yarıiletken filmler, geniş yüzeyli olarak üretilebilmeleri büyük bir avantaj sağlarken, bu filmlerin üretim tekniklerinden kaynaklanan kusurlara sahip olması en büyük dezavantajlarıdır. Yarıiletken aygıt yapımında kullanılan ince filmler uygun yüzey pürüzlülüğü, kalınlık ve bileşim gibi bazı istenilen özelliklere sahip olmalıdırlar (Atay, 2002).

Yarıiletken malzemeler periyodik tabloda IV. ve komşu gruplarda yer alırlar. IV. grupta yer alan germanyum ve silisyum tipik yarıiletkenler olarak adlandırılırlar bunlara

ek olarak, II-VI ve III-V grup atomlarının bileşikleri de yarıiletkenleri meydana getirirler (McKelvey, 1966).

Yarıiletkenler elektriksel iletkenlik açısından metallere yalıtkanlar arasında kalırlar. Metallerin (gümüş, bakır, v.s.) özdirençleri değerleri 10^{-2} - 10^2 Ω .cm arasında değişirken, yalıtkanlar (mika, plastik maddeler, v.s.) için özdirenç değerleri 10^{12} - 10^{18} Ω .cm arasındadır. Bu iki grup arasında yer alan ve özdirenç değerleri 10^3 - 10^7 Ω .cm arasında değişen malzemeler ise yarıiletkenlerdir. Bununla birlikte yarıiletkenler, sıcaklık 0 K' e yaklaşırken bir yalıtkan gibi davranırlar. Ayrıca saf durumdaki yarıiletkenler yalıtkan gibi davranırlarken, aksine saf olmayan birçok yarıiletken bazı metalik iletkenler kadar iletkenlerdir (Oral,1979).

Bant aralığı, valans bandının en yüksek enerjisi ile iletkenlik bandının en düşük enerjisi arasındaki enerji farkıdır. Sıcaklık arttığı durumlarda elektronlar valans bandından iletkenlik bandına termal uyarma yoluyla geçerler. Böylece hem iletkenlik bandındaki elektronlar, hem de bunların valans bandında bıraktıkları boşluklar iletkenliğe katkı da bulunurlar (Kittel, 1996). Her katı kendi karakteristik enerji bant yapısına sahiptir. Bant yapısındaki bu çeşitlilik, çeşitli malzemelerde gözlemlenen geniş aralıktaki elektriksel özelliklerden kaynaklanmaktadır (Streetman, 1980).

1.2. Kimyasal Püskürtme Tekniği

Kimyasal püskürtme tekniği, çöktürülecek malzemenin elementlerini içeren tuzların farklı konsantrasyonlarda hazırlanan sulu çözeltilerinin belirli oranlarda karıştırılarak elde edilen başlangıç püskürtme çözeltisinin taşıyıcı gaz olarak kullanılan azot veya hava yardımıyla atomize edilerek ısıtılmış tabanlar üzerine belli bir süre püskürtülmesi esasına dayanır (Bilgin, 2003).

Kimyasal püskürtme tekniğinde çoğunlukla taban olarak metalik veya silikatlı taban malzemeleri kullanılır. Bu tabanların dışında seramik, payreks camlar, polimer ve plastik tabanlar da yaygın olarak kullanılmaktadır.

Kimyasal püskürtme tekniği vakum gibi pahalı ekipmanlar içermediği için ekonomik açıdan ucuz bir teknik olarak bilinmektedir. Ayrıca tekniğin kullanımı oldukça basittir ve kısa süre içerisinde ince film elde edilmesine olanak sağlar. Bunların yanı sıra enerji tüketiminin az olması, farklı atom katkılanmasının basit olması gibi birçok avantaja sahip olması nedeniyle yarıiletken malzeme üretiminde sıklıkla tercih edilen bir yöntemdir.

Kimyasal püskürtme tekniğinde homojen yüzeylere sahip filmler üretilmemesi ve istenilen kalınlıkta filmler büyütülememesi, bu tekniğin en büyük dezavantajları olarak görülmektedir.

Ultrasonik kimyasal püskürtme tekniği, ultrasonik adını osilatör cihazından almaktadır. Osilatör yardımı ile belli bir frekansta gönderilen ultrasonik dalgalar çözeltinin daha iyi atomize edilmesini sağlayarak damlacık boyutunun küçültülmesini sağlar. Damlacık boyutunun daha küçük olması, homojen yüzeylere sahip filmler üretme konusunda dezavantajları bulunan tekniğin bu olumsuzluklarını birazda olsa ortadan kaldırır.

Aşağıda, ÇOMÜ laboratuvarlarında bulunan ve ince filmlerin oluşturulması aşamasında yararlanılan ultrasonik kimyasal püskürtme tekniğinin ve ona ait ekipmanların fotoğrafları görülmektedir:



Şekil 1.1 Ultrasonik Kimyasal Püskürtme Tekniği



Şekil 1.2 Ultrasonik Kimyasal Püskürtme Başlığı

1.3. CdTe İnce Filmler

CdTe malzemesini araştırma çalışmaları 1950' li yıllara kadar uzanmaktadır. CdTe güneş spektrumu içerisinde neredeyse mükemmel düzeyde elektrik-optik dönüşümüne sahiptir. Birçok teknolojik firma 1960' lı yıllarda CdS/CdTe temelli güneş hücreleri ile ilgili verimlilik deneyleri yapmıştır. CdTe hücreleri üzerinde yapılan

araştırmalar da 1992 yılında laboratuvar ortamında %15 üzerinde verimlilik elde edilerek ilk kez bu değerlere ulaşılan bir ince film olmuştur. Guneş pillerinde ki verimlilikleri üzerinde ki çalışmalar büyük bir hızla devam ederken 2000'li yılların başında Cd elementinin zehirli olmasıyla oluşan baskılar sonucunda çalışmalar yavaşlamıştır.

CdTe ile yapılan çalışmalar arttıa doğru katkılar yapıldığı takdirde ve homoeklem yapı kullanıldığı zamanlarda verimliliğin %20lere varacağı tahmin edilmiştir. CdTe ince filmlerin diğer materyallere göre daha ön planda olmasının ana sebebi maliyet olarak silikon temelli guneş panellerinden daha ucuza mal edilebilir olmasıdır.

CdS/CdTe temelli ince filmlerin en büyük avantajlarından birisi de iki kadmiyum atomundan oluşan farklı kadmiyum molekülleriyle bir yapı oluşturmanın farklı atomların molekülleriyle bir yapı oluşurmaktan daha basit olmasıdır. Bunun yanı sıra bu iki farklı molekülün birbirleriyle uyumu da diğer yapılara göre daha üst düzeyde olacaktır. Bunun yanında kadmiyum endüstriyel alanda üretimi oldukça fazla olan bir elementtir ve doğada bulunma miktarı olarak da silikonla yarışabilecek düzeydedir. CdTe guneş panelleri ayrıca silisyum panellerin yakaladığı guneş ışığı spektrumunun tamamını yakalayabilecek genişlikte bir yasak band aralığına sahiptir.

Bunun yanı sıra CdTe ince filmleri hala silikon temelli ince filmlere ve guneş panellerine göre verimlilik anlamında düşük seviyelerdedir. Silikon temelli ince filmlerle oluşturulan guneş panelleriyle aralarında büyük farklılıklar olması CdTe ince filmlerine olan ilgiyi azaltacaktır. Kadmiyum her ne kadar malzeme olarak zengin bir madde olsa da birleşiği oluşturduğu Tellür bulunması oldukça zor olan bir malzemedir bu a maliyetin istenmedik bir Şekilde artmasına sebep olmaktadır. Bunun yanı sıra dünya Tellür rezervleri incelendiği zaman da dünya üzerinde bulunan bütün rezervler kullanılsa dahi bunun dünya için yeterli olup olmadığı bilinmemektedir. Tüm bu olumsuzlukların yanı sıra bir de kadmiyumun zehirli ve tehlikeli bir malzeme olarak bilinmesi CdS/CdTe üzerinde yapılan araştırmaları kötü etkilemektedir. Kadmiyum ihracatına onay verilmiş olsa bile hala Avrupa kıtasında kadmiyum üretimi yapmak yasaktır.

1.4. CdTe ve CdS İnce Filmlerin Elde Edilmesi

Bu alışma kapsamında üretilen CdS ve CdTe ince filmleri ultrasonik kimyasal püskürtme tekniği ile (350 °C - CdS ve 225 °C - CdTe) farklı taban sıcaklıklarında ITO tabanlar üzerine ktrlmştur. Kullanılan tabanların temizliği ultrasonik su banyosu ve bir takım özel temizlik işlemleri ile gerçekleştirilmiş. CdS filmlerinin elde edilmesi sürecinde, başlangıç püskürtme çözeltisini oluşturmak amacıyla kadmiyum klorür tuzunun 0,01M sulu çözeltisi ve kalay klorür tuzunun da 0,01M'lık sulu çözeltisi kullanılmıştır. CdTe filmlerinin elde edilmesinde ise kadmiyum klorür tuzunun sulu zeltisi 0,02M'lık derişimde ve Tellür oksit tuzunun sulu çözeltisi de aynı derişimde kullanılmıştır. Ayrıca tellür oksitin suda tamamen eriyebilmesi için çözelti içerisine amonyum hidrosit ve hidrazın hidrat ilave edilmiştir. Filmlerin kalınlıklarını, dolayısıyla fiziksel özelliklerini direkt olarak etkileyen parametrelerden biri olan çözelti akış hızı, "akış hızı ölçer" vasıtasıyla her iki filmin üretimi süresince sürekli olarak gözlenmiş ve 5 ml/dk olarak ayarlanmıştır. Ayrıca ince filmlerin fiziksel özellikleri üzerinde önemli etkisi olan başlangıç çözelti miktarı, CdS filmleri için 200ml olarak

belirlenmiş ve kompresör 1,5 bar hava basıncı verecek şekilde ayarlanarak toplam çözelti filmler üzerine püskürtülmüştür. CdTe ince filmleri içinse başlangıç püskürtme çözeltisi 150ml olacak şekilde hazırlanmış ve 1 bar hava basıncı altında püskürtme işlemi gerçekleştirilmiştir.

BÖLÜM II GEREÇ VE YÖNTEM

2.1. X-Işını Kırınım Deseni (XRD)

Kristal yapı; atomlar veya atom gruplarının üç boyutlu bir uzay içerisinde, belirli bir düzen içerisinde kendini periyodik olarak tekrar etmesidir. Böyle bir kristal yapının varlığının incelenmesi 20. asrın başlarında ortaya atılmış olup ilk defa Max Von Laue tarafından kristal yapı içerisindeki atomların dizilimleri, x-ışını kırınım desenleri (XRD) kullanılarak incelenmiştir (Cullity, 1966). Malzemelerin kristal yapılarının incelenmesi x-ışını kırınım desenlerinden faydalanılarak ve ASTM kartları kullanılarak yapılmaktadır.

X-ışınları dalga boyları 0,1-100 Å arasında değişen, yüksek enerjili ışınlardır. X-ışınları vakumda hızlandırılmış elektronlarla metal hedeflerin bombardıman edilmesi sonucunda oluşmaktadır.

XRD desenleri ile bilinmeyen bir malzeme belirlenebilir. Desenlerdeki piklerin şiddetleri ve yarı pik genişlikleri baz alınarak filmlerin kristalleşme seviyeleri hakkında bilgi edinilebilir.

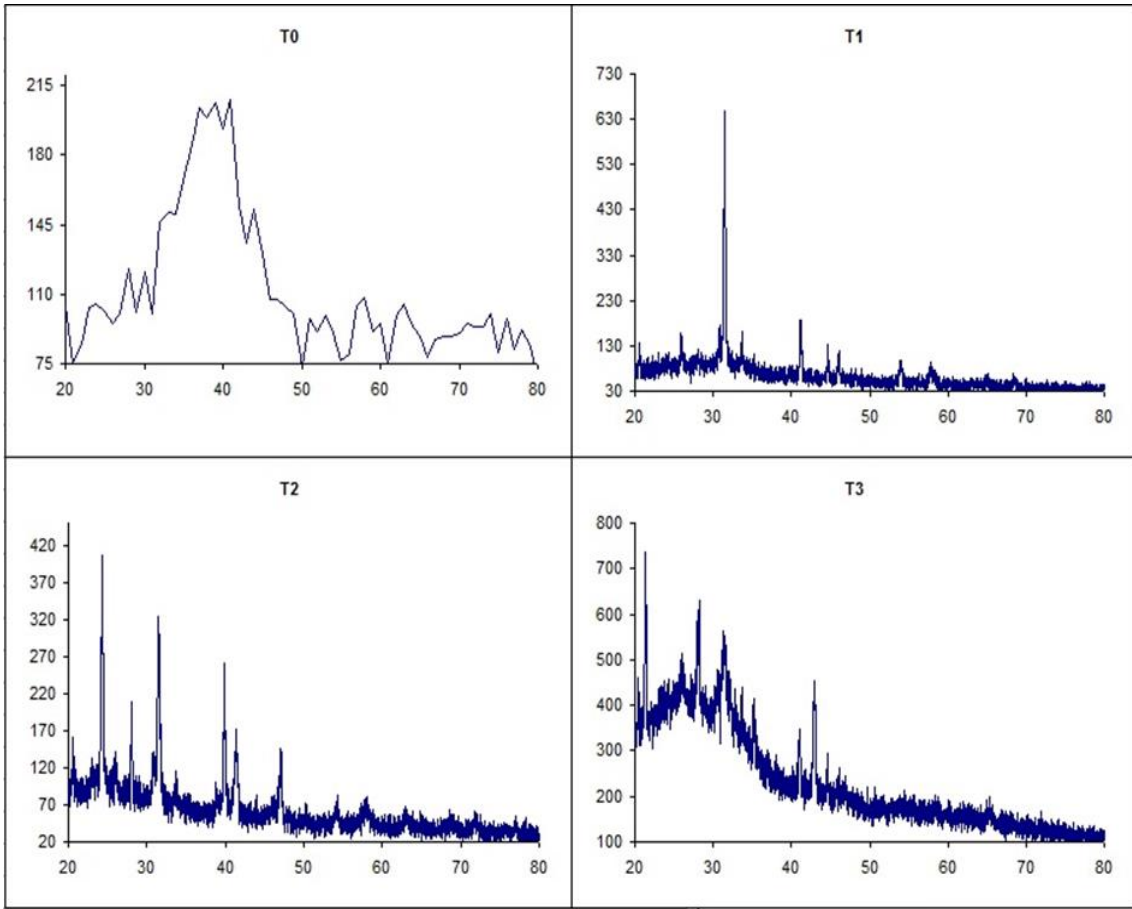
2.1.1. CdTe Filmlerinin XRD Desenleri

Şekil 2.1.' de görülen dört farklı XRD deseni katkısız ve belirli oranlarda Cu katılı CdTe ince filmlerine aittir. XRD desenlerinin incelenmesi sonucunda ASTM kartları ile yapılan eşleştirmelerden kesin sonuçlar elde edilememiştir. Özellikle katkısız CdTe ince filmi için oluşturulan XRD desenleri (T0) kadmiyum, tellür ve kadmiyum tellüre ait ASTM kartlarıyla kıyaslandığında çok sağlıklı sonuçlar elde edilememiştir. Cu katkısı ile beraber XRD desenlerinde belirgin bir düzelme görülmüş olsa da desenlerin daha çok amorf yapıda olduğu görülmektedir.

%3 Cu katılı CdTe ince filmlerinin (T1) x-ışını kırınım deseni üzerinde farklı yarı pik genişliklerine ve şiddetlere sahip olan ayrı ayrı pikler gözlenmektedir. Bu piklerden $2\theta=31,82^\circ$ olan pik diğerlerine göre daha yüksek şiddetli ve dar yarı pik genişliğine sahip olduğu için, CdTe:Cu(%3) ince filmlerinin tercihli yönelimi bu pik için belirlenen (002) doğrultusunda ve hegzagonal yapıdadır. Bunun yanı sıra $2\theta=41,01^\circ$ de bulunan bir diğer pikin de tellüre ait (110) yöneliminde ki hegzagonal pik olduğu düşünülmektedir. %6 Cu katılı CdTe ince filmlerinin (T2) x-ışını kırınım deseni üzerinde farklı yarı pik genişliklerine ve şiddetlere sahip olan birçok pik gözlenmektedir. Bu piklerden $2\theta=24,07^\circ$ olan pik diğerlerine göre daha yüksek şiddetli ve dar yarı pik genişliğine sahip olduğu için, CdTe:Cu(%6) ince filmlerinin tercihli yönelimi bu pik için belirlenen (111) doğrultusunda ve kübik yapıdadır. Bunun yanı sıra $2\theta=31,82^\circ$ de bulunan bir diğer pikin de tellür lityuma ait (002) yöneliminde ki hegzagonal pik olduğu düşünülmektedir. Ayrıca $2\theta=39,74^\circ$ olan bir diğer pikte oldukça belirgin olarak görülmektedir, bu pikte (002) kübik yapıdadır. %9 Cu katılı CdTe ince filmlerinin (T3) x-ışını kırınım deseni üzerinde farklı yarı pik genişliklerine ve şiddetlere sahip olan birçok pik gözlenmektedir. Bu piklerden $2\theta=24,02^\circ$ olan pik diğerlerine göre daha yüksek şiddetli ve dar yarı pik genişliğine sahip olduğu için, CdTe:Cu(%9) ince filmlerinin tercihli yönelimi bu pik için belirlenen (111) doğrultusunda ve kübik

yapıdadır. $2\theta=39,74^\circ$ olan bir diğer pikte oldukça şiddetlidir ve (113) kübik yapıdadır. Bunun yanı sıra $2\theta=30,39^\circ$ ve $2\theta=31,82^\circ$ de bulunan diğer pikler de tellür lityuma ait (011) ve (002) hegzagonal yapıdadır.

Genel olarak bakıldığında katkısız olarak üretilmiş olan CdTe ince filmlerinin Cu katkısı ile birlikte yapısal özelliklerinin düzeldiği söylenebilir. Oluşan ince filmlerin hepsi için polikristal yapıda olduğu hatta amorf yapıda buldukları söylenebilir. Bununla beraber üretilen filmlerin ASTM kartlarıyla olan uyumları çok iyi olmadığından XRD desenlerinden istenilen sonuçların alındığı söylemek zor olacaktır.

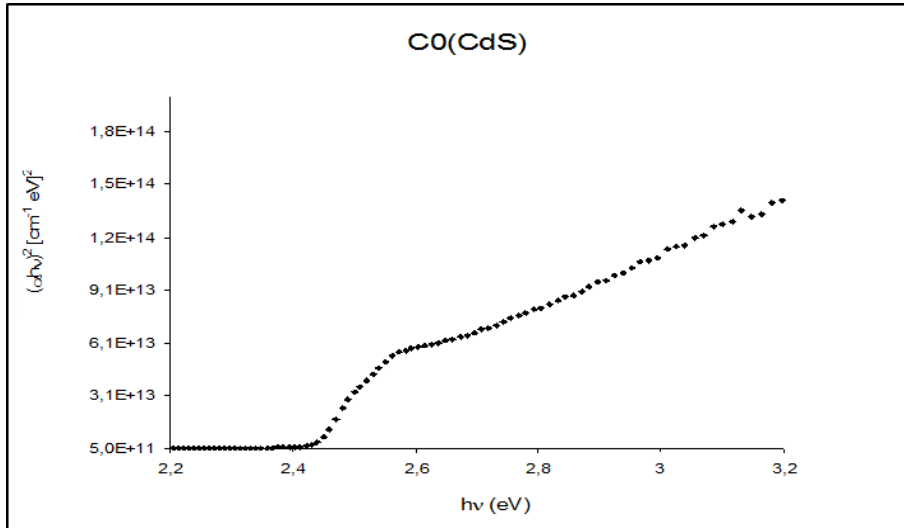


Şekil 2.1. Katkısız CdTe ve (%3-6-9) oranlarında Cu katkılı CdTE filmlerin x-ışını kırınım desenleri

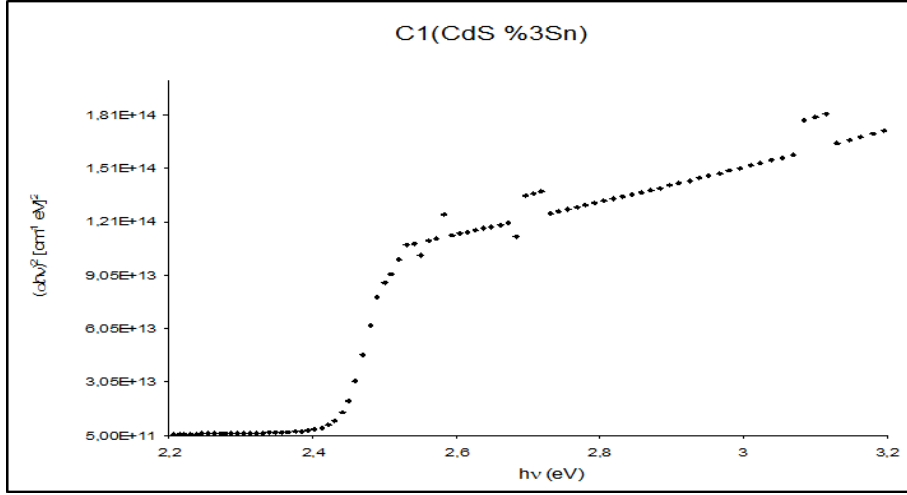
2.2. Optiksel Özellikler

CdS filmleri için çizilen $(\alpha hv)^2$ 'nin hv 'ye göre değişim grafiği Şekil 2.2.' de verilmektedir. Bu grafik incelendiğinde; katkısız CdS filmleri için, lineer soğurma katsayısındaki artış yaklaşık olarak 2,40 eV enerji değerine kadar çok yavaş bir şekilde olmaktadır. Lineer soğurma katsayısında keskin bir artışın gözlemlendiği temel soğurma olayı yaklaşık olarak 2,40 eV değerinden daha büyük enerji değerlerinde gözlenmiştir. Katkısız CdS filmleri için; yasak enerji aralığı 2,40 eV olarak belirlenmiştir. %3 Sn katkılı (C1) filmlerin $(\alpha hv)^2$ 'nin hv 'ye göre değişim grafiği incelendiğinde temel soğurma olayının yaklaşık olarak 2,43 eV enerji değerinden itibaren gözlenmeye başladığı görülmektedir. Lineer soğurma katsayısında ki artış yaklaşık olarak 2,43 eV değerinden önce çok yavaş bir şekilde olmaktadır. C1 filmlerin hesaplanan yasak enerji aralığı değerleri ise 2,43 olarak bulunmuştur. Katkısız filmlerle karşılaştırıldığı zaman yasak enerji aralığında ufakta olsa bir artış gözlenmiştir. %6 Sn katkılı (C2) filmlerin $(\alpha hv)^2$ 'nin hv 'ye göre değişim grafiği incelendiğinde temel soğurma olayın diğer filmlerde olduğu gibi yaklaşık olarak 2,40 eV enerji değerine kadar yavaş bir şekilde ilerlediği, bundan sonra ki enerji değerinde ise keskin bir artış gösterdiği gözlenmektedir. C2 filmleri için yasak enerji aralığı değeri 2,43 eV olarak hesaplanmıştır. Katkısız CdTe filmlerine göre yasak enerji aralığında ufakta olsa bir artış gözlenmiştir. %9 Sn katkılı (C3) filmler için lineer soğurma katsayısında ki artışın yaklaşık olarak 2,40 eV enerji düzeyine kadar yavaş bir şekilde gerçekleştiği görülmektedir. C3 filmlerinin $(\alpha hv)^2$ 'nin hv 'ye göre değişim grafiği incelenerek hesaplanan yasak enerji aralığı değeri 2,42 eV olarak bulunmuştur. Genel olarak Sn katkısı ile CdS ince filmlerinin yasak enerji aralıklarında çok büyük değişimler gözlenmemiştir. Elde edilen veriler doğrultusunda hesaplanan yasak enerji aralıkları literatürle uyuşmakta ve genel olarak CdS ince filmleri için hesaplanan yasak enerji değerleri ile örtüşmektedir.

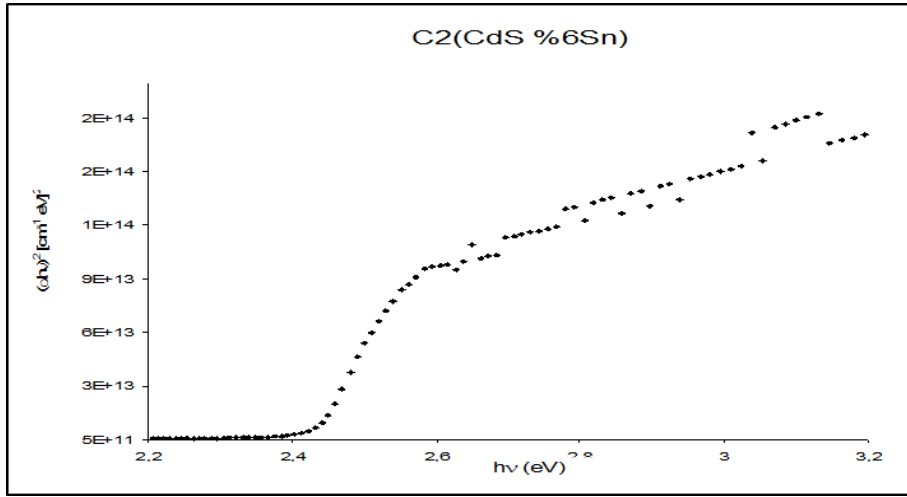
2.2.1. CdS:Sn Filmlerinin Optik Spektrumları



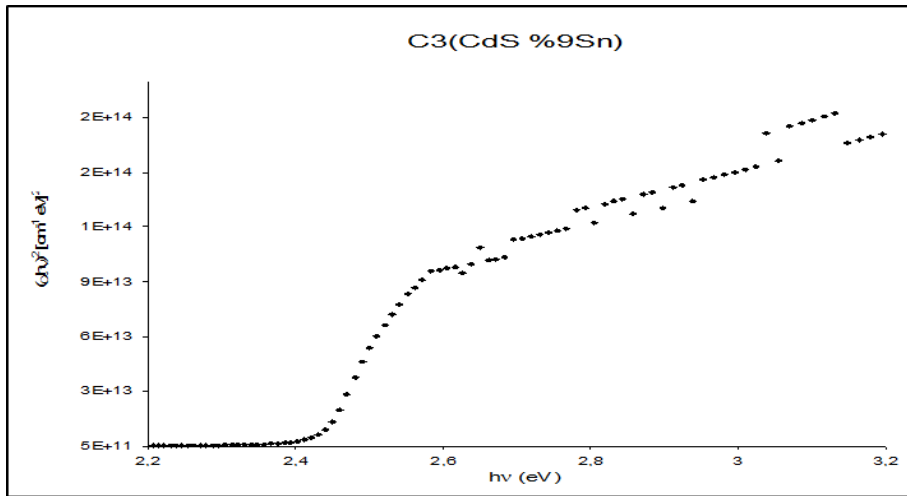
Şekil 2.2. CdS ince filmlerinin $(\alpha hv)^2 \sim hv$ (eV) değişim grafiği



Şekil 2.3. CdS:Sn(%3) ince filmlerinin $(ahv)^2 \sim hv$ (eV) değişim grafiği



Şekil 2.4. CdS:Sn(%6) ince filmlerinin $(ahv)^2 \sim hv$ (eV) değişim grafiği



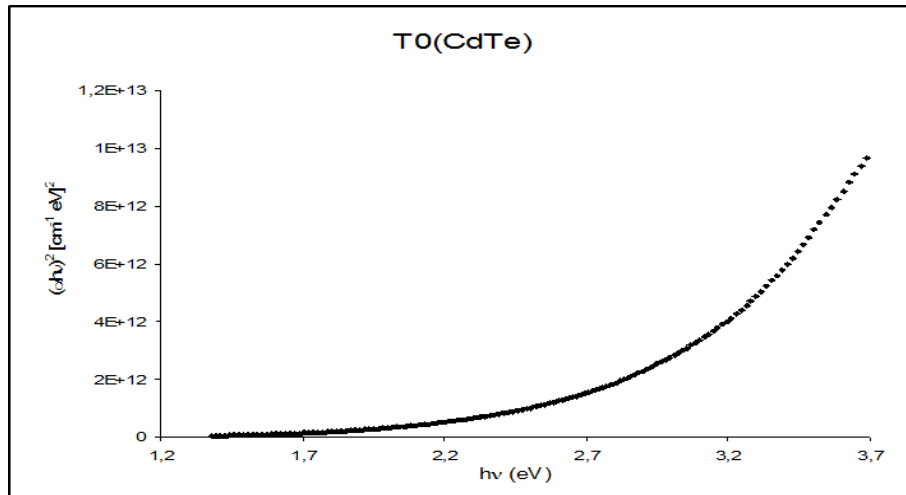
Şekil 2.5. CdS:Sn(%9) ince filmlerinin $(ahv)^2 \sim hv$ (eV) değişim grafiği

Tablo 2.1. CdS:Sn(%3,6,9) filmlerinin yasak enerji değerleri.

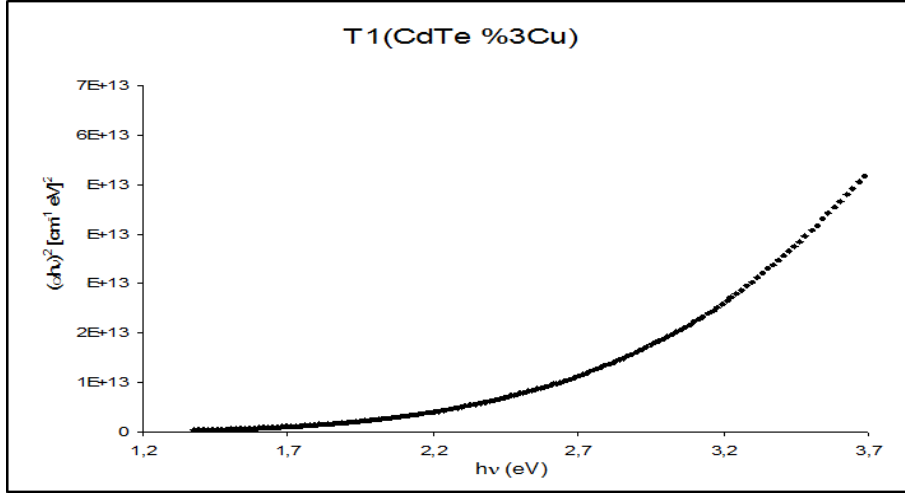
Numune	Eg(eV)
C0	2,409
C1	2,438
C2	2,434
C3	2,425

2.2.2. CdTe Filmlerinin Optik Spektrumları

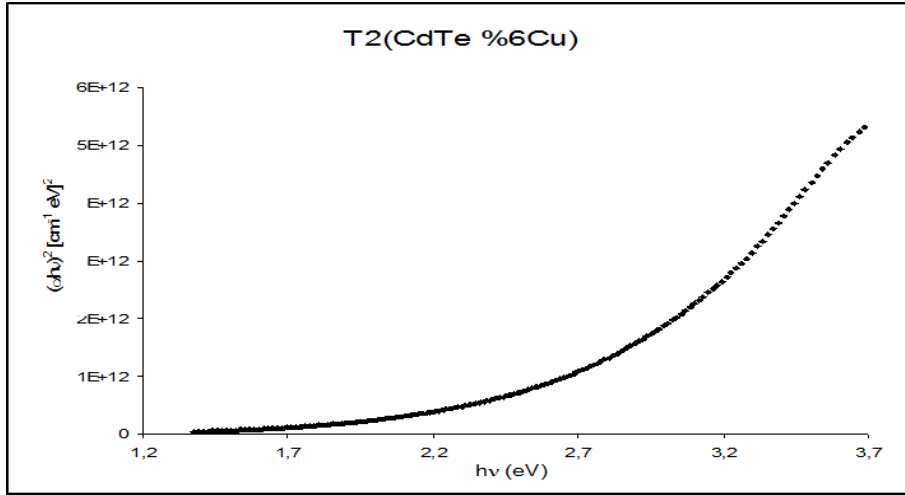
CdTe filmleri için çizilen $(\alpha hv)^2$ 'nin hv 'ye göre değişim grafikleri Şekil 2.5. 2.6 2.7 ve 2.8'de verilmektedir. Grafikler incelendiğinde; bütün CdTe ince filmleri için keskin bir soğurma bölgesi gözlenememektedir. Yine de grafiklerden yasak enerji değerleri hesaplanmaya çalışılınca elde edilen değerler literatür değerleri olan 1,5-1,7eV aralığından oldukça uzak görünmektedir. Alınan elektrik ve XRD ölçümleri sonucunda da CdTe solüsyonunun film tabanlarına tutunmada sıkıntılar yaşadığı ve bu yüzden oluşamamış ihtimali olması muhtemeldir. Hesaplanmaya çalışılan yasak enerji değerleri grafiklerde de açıkça görüleceği gibi 2,5eV değerlerinin üzerindedir. Bu değerler bize ITO tabanlar üzerine üretilen filmlerin CdTe yasak enerji değerlerinden daha çok ITO'nun geniş band aralığında ki değerlere uyum sağladığı söylenebilir. Bu da alınan ölçümlerin CdTe ince filmlerinden ziyade ITO kaplı yüzeylerden gelmiş olabileceği olasılığını arttırmaktadır.



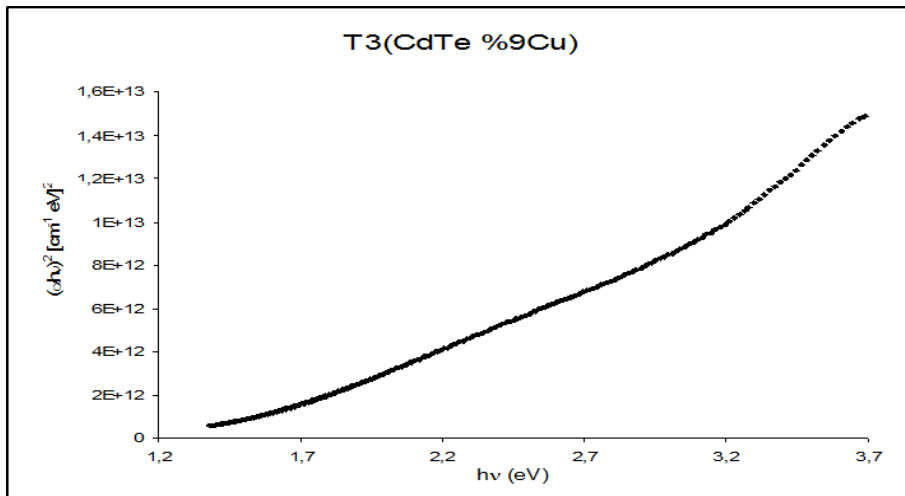
Şekil 2.6. CdTe ince filmlerinin $(\alpha hv)^2 \sim hv$ (eV) değişim grafiği



Şekil 2.7. CdTe:Cu(%3) ince filmlerinin $(\alpha hv)^2 \sim hv$ (eV) değişim grafiği



Şekil 2.8. CdTe:Cu(%6) ince filmlerinin $(\alpha hv)^2 \sim hv$ (eV) değişim grafiği



Şekil 2.9. CdTe:Cu(%9) ince filmlerinin $(\alpha hv)^2 \sim hv$ (eV) değişim grafiği

2.3. Elektriksel Özellikler

Yarıiletken malzemelerin elektriksel özelliklerinin belirlenmesi, opto-elektronik devreler ve teknolojinin diğer alanlarındaki uygulamaları açısından oldukça önemlidir. Yarıiletken ince filmlerin elektriksel özellikleri incelenerek, özdirenç ve iletkenlik gibi temel elektriksel özellikleri belirlenebilir. Bu özelliklerin belirlenmesiyle yarıiletken malzemenin hangi teknolojik alanda kullanılabileceğini hakkında önemli fikirler elde etmemizi sağlar. Bu projede filmlerin elektriksel özelliklerinin belirlenmesinde dört uç tekniği kullanılmıştır. Bu teknikte yarıiletken üzerinde oluşturulan dört kontak noktasının ikisinden geçirilen akıma karşılık diğer iki kontak üzerinden okunan gerilim değeri alınır. Daha sonra çeşitli bağıntılar yardımıyla okunan bu gerilim değeri kullanılarak yarıiletkenin özdirenç değeri bulunur.

2.3.1. CdS Filmlerinin Elektriksel Özellikleri

CdS filmlerinin akıma karşı gerilim ölçümlerden elde edilen değerlerle hesaplanan özdirenç değerleri Tablo 2.2.' de verilmektedir. Tablo 2.2. incelendiği zaman Sn katkısının artmasıyla beraber filmlerin özdirenç değerlerinde yaklaşık on katlık bir azalma gözlenmektedir (C1 kodlu filmler hariç). En düşük özdirenç değeri %6 Sn katkılı CdS filmleri için, en yüksek özdirenç değeri ise %3 Sn katkılı CdTe ince filmleri için hesaplanmıştır.

Tablo 2.2. CdS filmlerinin özdirenç değerleri.

Malzeme	C0	C1	C2	C3
ρ (Ωcm)	$1,2 \times 10^4$	$6,5 \times 10^4$	$1,3 \times 10^3$	$2,5 \times 10^3$

2.3.2. CdTe Filmlerinin Elektriksel Özellikleri

CdTe filmlerinin akıma karşı gerilim ölçümlerden elde edilen değerlerle hesaplanan özdirenç değerleri Tablo 2.3.' de verilmektedir. Tablo 2.3. incelendiği zaman Sn katkısının etkisiyle filmlerin özdirenç değerlerinde hafif bir artış gözlenmektedir. Fakat bu artışlar filmlerin elektriksel özelliklerinde çok önemli değişikliklere yol açacak boyutta değildir. Hesaplanan en küçük özdirenç değerleri katkısız CdTe ince filmleri için, en büyük özdirenç değerleri ise en yüksek katkı değerleri olan %9 Cu katkılı ince filmler için hesaplanmıştır. CdTe ince filmleri için hesaplanan özdirenç değerleri incelendiğinde 10^{10} mertebelerinde ki değerler göze çarpmaktadır. Bu değerler yalıtkanlar için kullanılan özdirenç değerleridir (cm) ve optik ölçümler sonucunda CdTe oluşumunun olmadığına dair beliren fikri güçlendirmektedir.

Tablo 2.3. CdTe filmlerinin özdirenç değerleri.

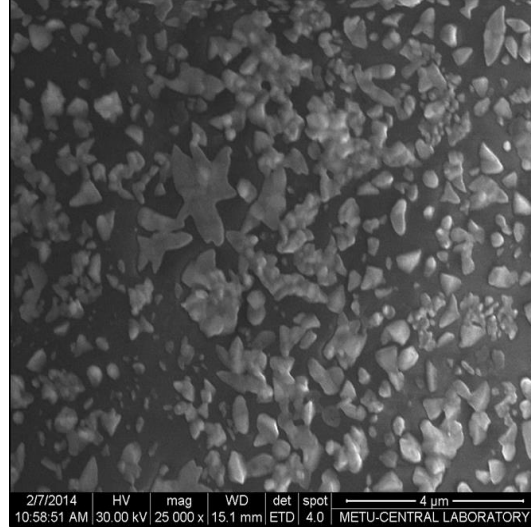
Malzeme	T0	T1	T2	T3
ρ (Ωcm)	$1,1 \times 10^{10}$	$1,3 \times 10^{10}$	$1,3 \times 10^{10}$	$1,4 \times 10^{10}$

2.4. Filmlerin Yüzeysel Özelliklerinin İncelenmesi

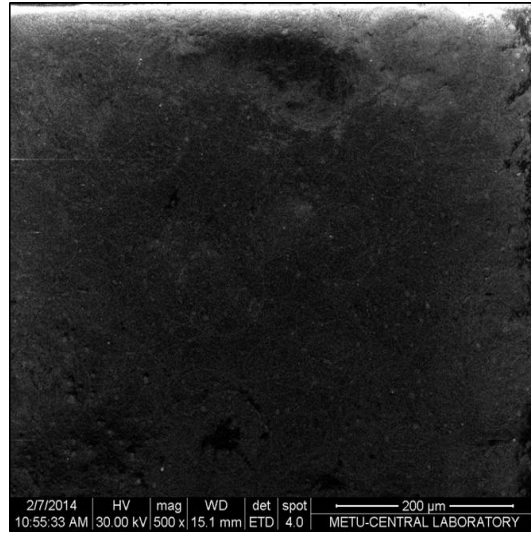
İnce filmlerin yüzeysel özellikleri elektriksel ve optiksel özelliklerini de direkt olarak etkilememektedir. İnce filmlerin yüzeyi dış alanla filmlerin yapısı arasında ki bağıntıyı

kurmaktadır. İnce filmlerin yüzeyel olarak mikroskobik boyutta incelenmesi farklı analiz sistemleriyle yapılabilmektedir. Bu tez çalışmasında filmlerin yüzeyel özelliklerini incelemek amacıyla taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile atomik kuvvet mikroskobu (AFM) analizleri kullanılmıştır.

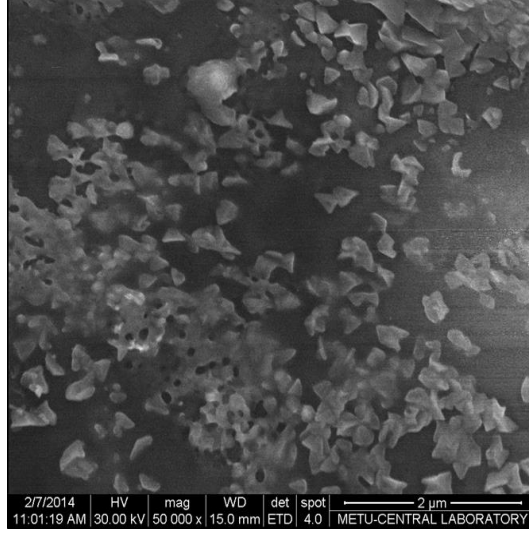
2.4.1. CdS:Sn ve CdTe:Cu Filmlerin SEM Görüntüleri



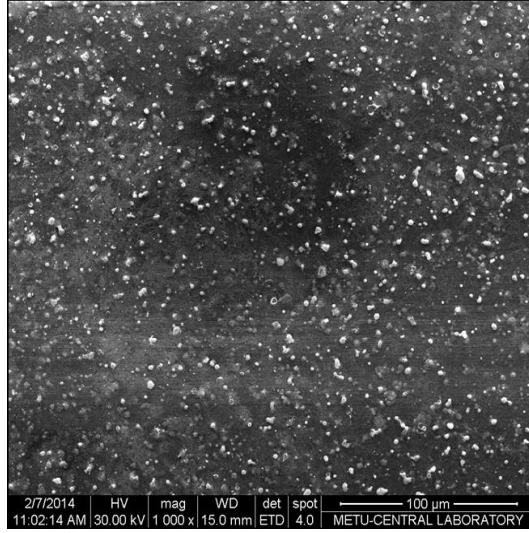
Şekil 2.10. CdS filmlerinin SEM fotoğrafları.



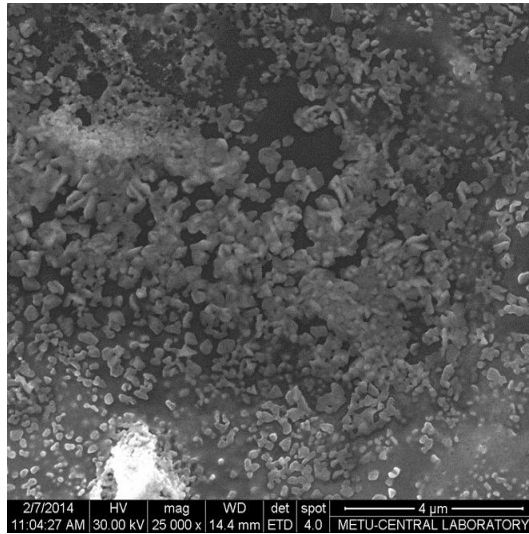
Şekil 2.11. CdS:Sn (%3) filmlerinin SEM fotoğrafları.



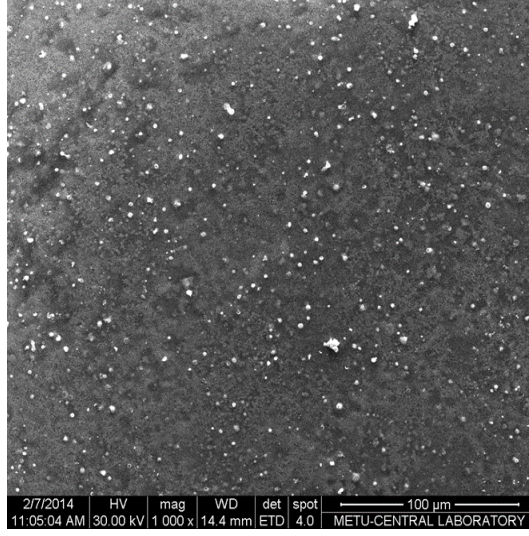
Şekil 2.12. CdS:Sn (%6) filmlerinin SEM fotoğrafları.



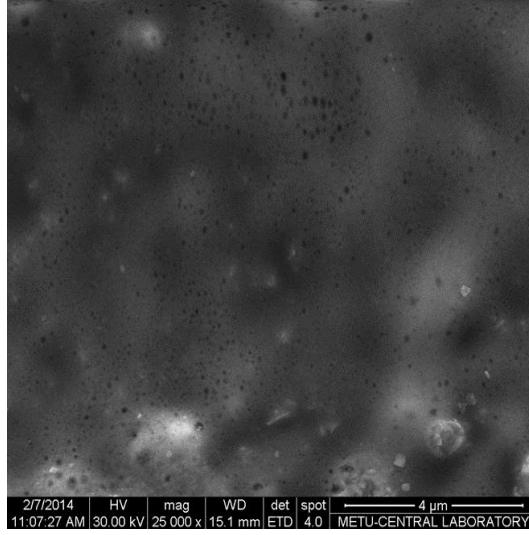
Şekil 2.13. CdS:Sn (%9) filmlerinin SEM fotoğrafları.



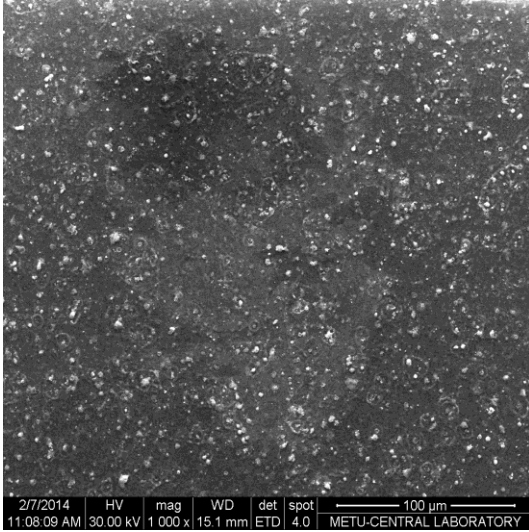
Şekil 2.14. CdTe filmlerinin SEM fotoğrafları.



Şekil 2.15. CdTe:Cu (%3) filmlerinin SEM fotoğrafları.



Şekil 2.16. CdTe:Cu (%6) filmlerinin SEM fotoğrafları.

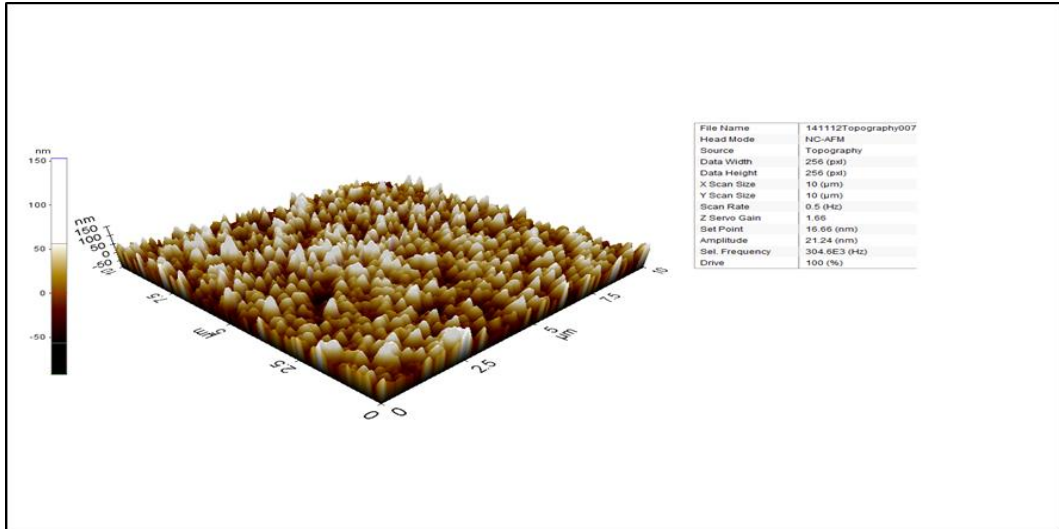


Şekil 2.17. CdTe:Cu (%9) filmlerinin SEM fotoğrafları.

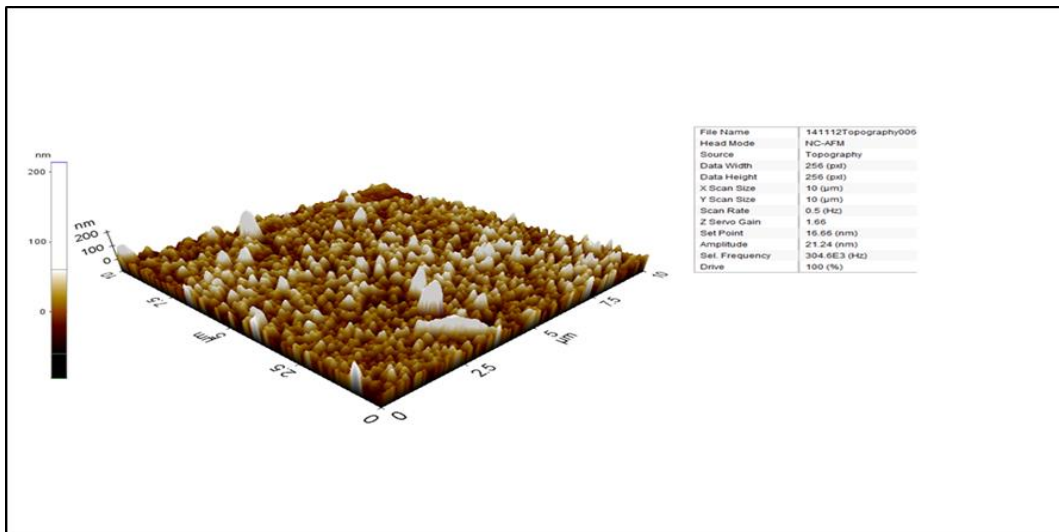
CdS ve CdTe ince filmlerinin SEM analizleri sonucunda ince filmlerin yüzeyleri hakkında bilgiler elde edilmiştir. Bu analizler sonucunda filmlerin yüzeylerle tam olarak bir bütün oluşturmadığı ve tabanlarda yer yer boşluklar olduğu görülmektedir. Bu boşluklar ince filmlerin tam olarak yüzeye tutunmadığı ve parçalar halinde oluşmuş olabileceğini göstermektedir. Özellikle yüksek yakınlaşma oranlarının kullanıldığı SEM görüntülerinde yüzeyde olduğu görülen yapıların taban yüzeyine tam olarak yayılmadığı ve ayrı ayrı oluşumlar gösterdiği belirgindir. Yüzey görüntüleri ile alınan diğer ölçümler (elektriksel ve optik) kıyaslandığında özellikle CdTe ince filmleri için tabanda tam olarak oluşmamış olduğu tezi doğrulanmaktadır.

2.4.2. CdS:Sn ve CdTe:Cu Filmlerin AFM Görüntüleri

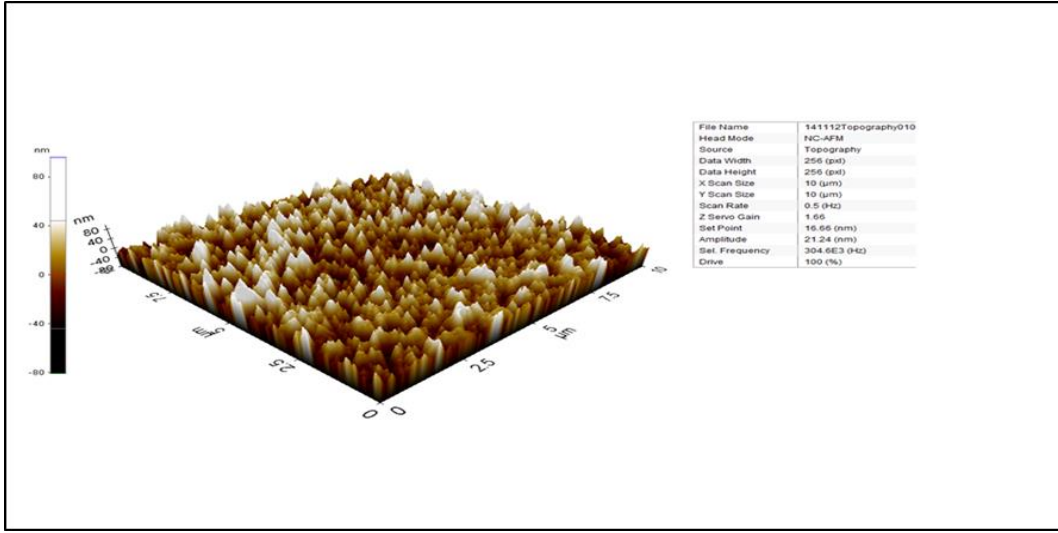
Bu çalışmada ince filmlerin üç boyutlu görüntüleri ve yüzey pürüzlülüklerinin incelenmesi amacıyla AFM görüntüleri alınmıştır. CdO:Pb ve CuO:In ince filmlerinin yüzey görüntü analizleri için Park-System XE-70 Model AFM cihazı kullanılmıştır. Bu sayede ince filmlerin mikro yapıları hakkında da bilgi edinilmiştir.



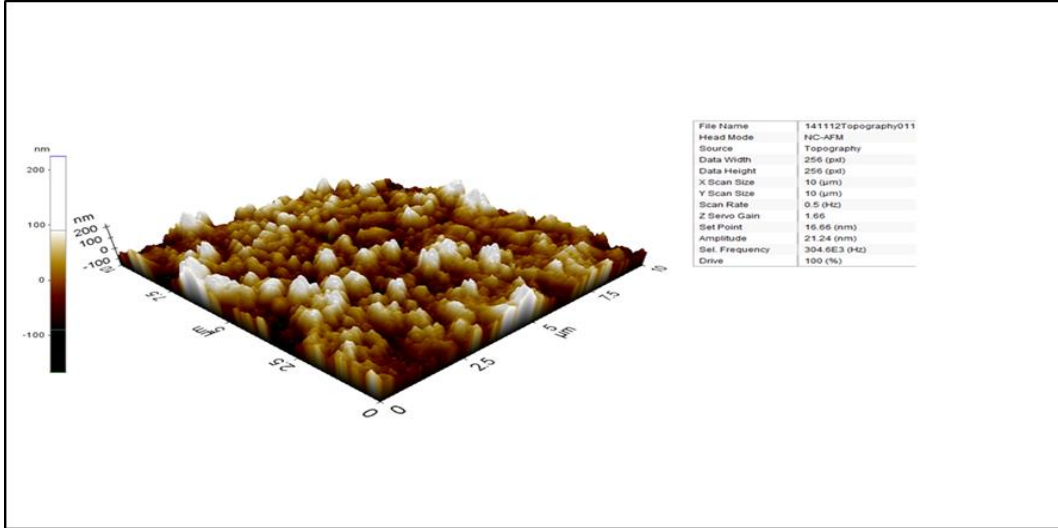
Şekil 2.18. CdS filmlerin AFM görüntüleri



Şekil 2.19. CdS:Sn (%3) filmlerin AFM görüntüleri



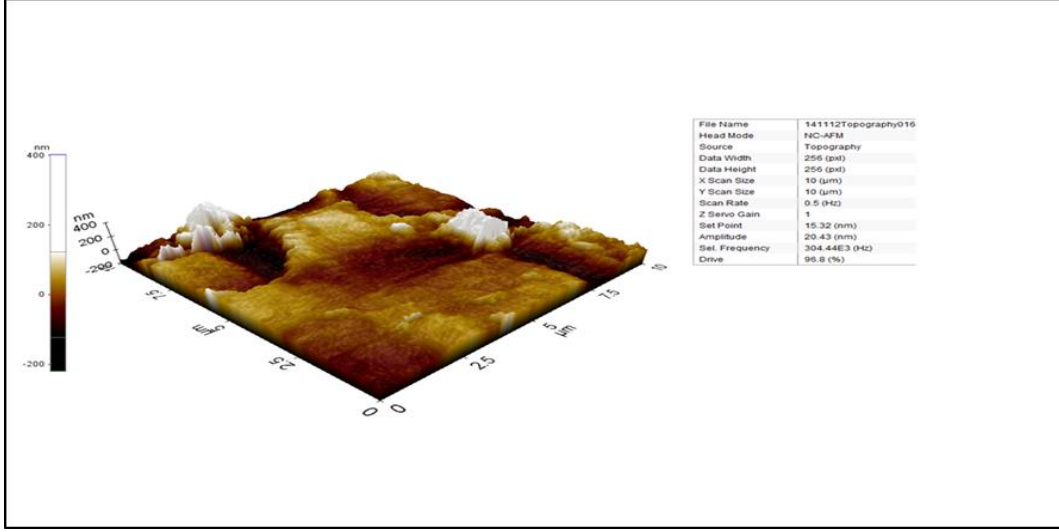
Şekil 2.20. CdS:Sn (%6) filmlerin AFM görüntüleri



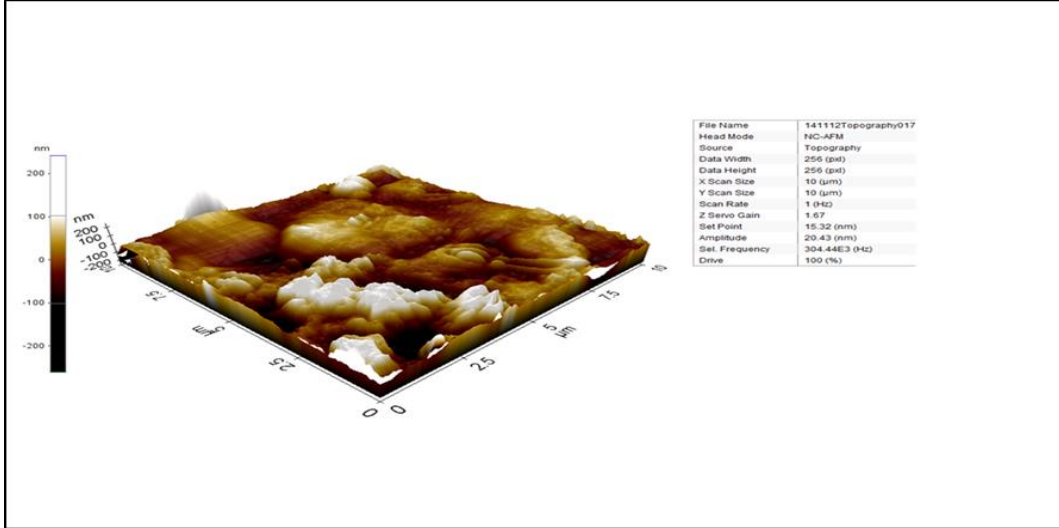
Şekil 2.21. CdS:Sn (%9) filmlerin AFM görüntüleri

Tablo 2.4. CdS ince filmlerinin pürüzlülük değerleri.

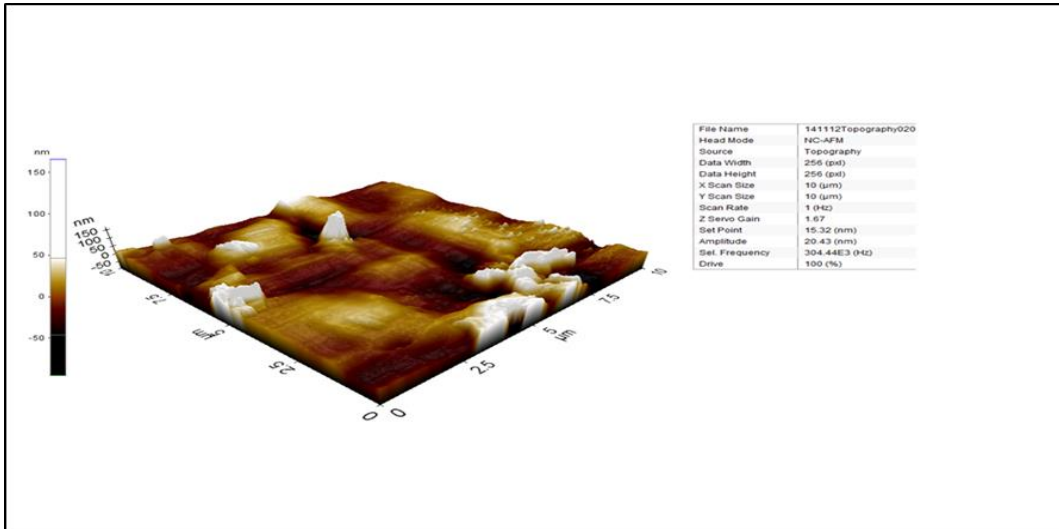
Malzeme	Pürüzlülük (Ra) (nm)
C0	23,264
C1	22,937
C2	17,713
C3	35,294



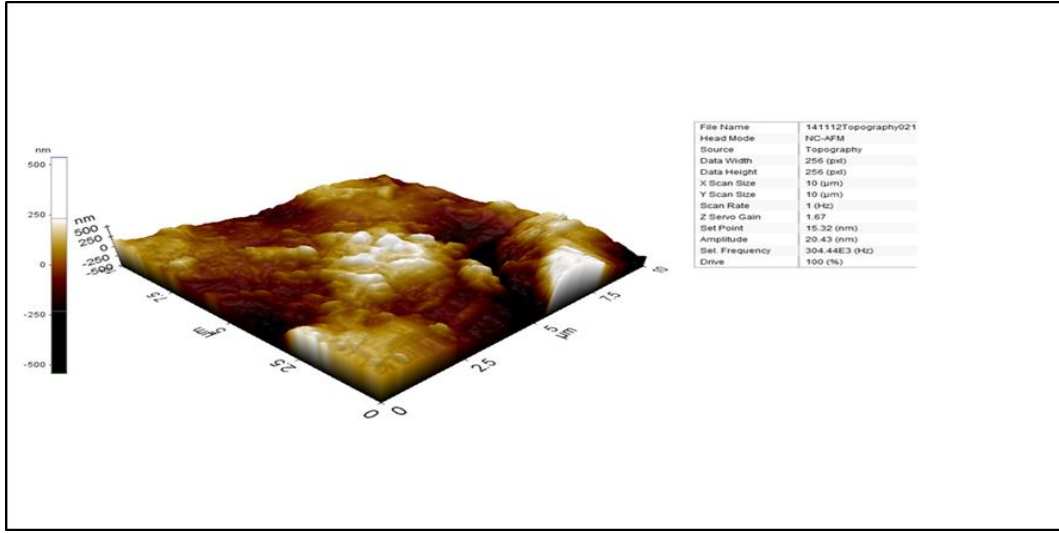
Şekil 2.22. CdTe filmlerin AFM görüntüleri



Şekil 2.23. CdTe:Cu (%3) filmlerin AFM görüntüleri



Şekil 2.24. CdTe:Cu (%6) filmlerin AFM görüntüleri



Şekil 2.25. CdTe:Cu (%9) filmlerin AFM görüntüleri

Tablo 2.5. CdTe ince filmlerinin pürüzlülük değerleri.

Malzeme	Pürüzlülük (Ra) (nm)
T0	44,375
T1	38,571
T2	17,694
T3	89,102

CdS ve CdTe ince filmlerinin AFM görüntüleri ve pürüzlülük değerleri yukarıdaki şekillerde-tablolarda verilmiştir. Bu şekillerde incelendiğinde CdS ince filmleri için yüzey yapısının biraz daha homojen olduğu ve katkı oranına bağlı olarak C1 ve C2 kodlu filmlerde pürüzlülük değerlerinin azaldığı gözlenmiştir. Fakat katkı oranının %9 olduğu C3 kodlu ince filmde ise pürüzlülük değerinin arttığını gözlemleyebiliriz. CdTe ince filmlerinin ise yüzey homojenliklerini açısından çokta istenen sonuçları vermediğini söylenebilir. Özellikle T3 kodlu ince filmde pürüzlülük değerleri oldukça fazla bir seviyede gözlenmektedir. Aynı şekilde yüzeyler incelendiği zaman beyaz ve siyah yüzeylerin oldukça belirgin şekilde AFM görüntülerine yansıdığı söylenebilir.

BÖLÜM III

SONUÇ

3.1. Sonuç ve Öneriler

Bu çalışmada, son yıllarda özellikle opto-elektronik ve fotovoltaik güneş pilleri alanlarında önemi giderek artan CdS/CdTe heteroyapıları oluşturulmaya ve verimlilik analizleri yapılmaya çalışılmıştır. Bu filmlerin elektriksel, yapısal ve optiksel özellikleri, farklı katkı malzemeleri kullanılarak iyileştirilmeye çalışılmıştır. Daha sonra optimum fiziksel özellikte ki ince filmler seçilip heteroyapılar için kullanılacaktır. Filmlerinin üretimi için uygulaması kolay ve ekonomik olan, vakum gerektirmeyen, geniş yüzeylere film çöktürme imkânı olan UKP tekniği kullanılmıştır. CdTe ince filmlerinin XRD analizleri incelendiğinde ince filmlerin tabana tutunmakta problemler yaşayabileceği gözlenmiştir. Daha sonra yapılan elektriksel ve optiksel analizler sonucunda da bu tez doğrulanmıştır. Literatürle karşılaştırıldığında elde edilen sonuçların ve yapılan hesaplamaların CdTe ince filmlerine ait olmadığı saptanmıştır. Farklı deney parametreleri (farklı taban sıcaklığı, çözelti molaritesi) denenerek ince filmlerin yüzeye tutunabilmeleri için birçok deney yapılmıştır. Alınan yeni ölçümlerde sonuçların değişmesi bakımından çok büyük farklılar göstermemiştir ve CdTe ince filmlerinin ITO tabanlı üzerine tutunamadıkları belirlenmiştir. Deneyler daha sonra cam tabanlar üzerinde CdTe üretmeye odaklanmış fakat burada da başarı elde edilememiştir. Sonuç olarak CdTe üretiminden istenilen sonuçlar elde edilememiş ve çalışmanın bu ayağında ki aksaklık giderilememiştir. Projenin CdS ayağında herhangi bir aksaklık yaşanmamış ve üretim aşamalarından olumlu sonuçlar alınmıştır. Daha sonraki ölçüm aşamasında da herhangi bir olumsuzluk yaşanmamış ve literatürle uyumlu sonuçlar elde edilmiştir. CdTe ince filmlerinin oluşturulmasında yaşanan sıkıntılardan dolayı yeni kimyasal yöntemler araştırılmıştır. CdTe ince filmlerin elektrokimyasal depolama (electrodeposition) yöntemiyle elde edilmesi ile ilgili çalışmalar devam etmektedir.

KAYNAKLAR

Atay F., Cd_{1-x}Ni_xS filmlerinin elektriksel, optiksel, yapısal ve yüzeysel özelliklerinin incelenmesi (Doktora Tezi). Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir, 2002.

Akyüz İ., CdO filmlerinin bazı fiziksel özellikleri üzerine Al katkılama ve tavlama işlemlerinin etkileri (Doktora Tezi). Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir, 2005.

Bilgin V., ZnO filmlerinin elektrik, optik, yapısal ve yüzeysel özellikleri üzerine kalay katkısının etkisi (Doktora Tezi). Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir, 2003.

Cullity B.D., X-ışınlarının difraksiyonu, *İstanbul Teknik Üniversitesi Yayınları*. İstanbul, 546p, 1966.

Kittel C., Katıhal fiziğine giriş, *Bilgi Tek Yayıncılık*. İstanbul, 434s. 1996.

McKelvey J.P., Solid state and semiconductor physics, *Harper & Row Ltd*. London, England 512p. 1966.

Oral M., Güneş Pilleri, *Ege Üniversitesi Yayınları*. 59s. 1979.

Streetman B.G., Solid state electronic devices, (Second Edition), *Prentice-Hall, Inc.*, 07632, 461p. 1980.