

## **Spray Pyrolysis Yöntemi ile Elde Edilen CdZnS Filmlerinin Yapısal Özelliklerine Hazırlama Parametrelerinin Etkisi**

**Saliha ILICAN, Yasemin ÇAĞLAR ve Müjdat ÇAĞLAR**

Anadolu Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, 26470, Eskişehir  
[silican@anadolu.edu.tr](mailto:silican@anadolu.edu.tr), [yasemincaglar@anadolu.edu.tr](mailto:yasemincaglar@anadolu.edu.tr), [mcaglar@anadolu.edu.tr](mailto:mcaglar@anadolu.edu.tr)

Received:13.01.2005, Accepted: 23.05.2005

**Özet:** Bileşik yarıiletken filmler farklı yöntemlerle elde edilmektedir. Bu çalışmada, bu yöntemlerden biri olan spray pyrolysis yöntemi incelenmiştir. Elde edilen filmlerin fiziksel özellikleri değişik elde etme parametrelerine bağlıdır. Bu yöntemle elde edilen filmler polikristal yapıda oluşmaktadır. Bu yöntemin çok kullanılmasının nedeni basit ve ekonomik bir yöntem olmasından kaynaklanmaktadır. Bu nedenle spray pyrolysis yöntemi ile film elde edilmesine ilgi artmaktadır. CdZnS filmleri 275°C taban sıcaklığında ve hazırlama parametrelerinden bazıları değiştirilerek elde edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Spray pyrolysis yöntemi, CdZnS, Tartım metodu

### **Effect of Deposition Parameters on The Structural Properties of CdZnS Films Produced by Spray Pyrolysis Method**

**Abstract:** The compound semiconductor films have been produced by various deposition methods. In present study, it is investigated one of spray pyrolysis method among these methods. Physical properties of produced films dependent on various deposited parameters. Produced films by this method are exhibited polycrystalline structure. This method which is the simplest and most economical is used a good many. Therefore, interest to the produced film by this method has increased. CdZnS films were produced at 275°C substrate temperatures and changed some of the deposition parameters.

**Key Words:** Spray pyrolysis method, CdZnS, Weighing method

## 1. Giriş

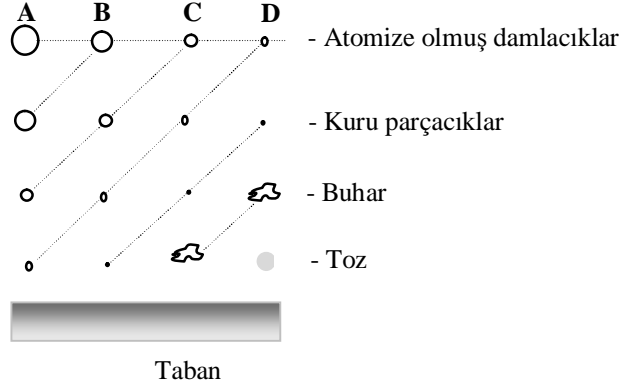
CdZnS bileşik yarıiletken filmleri, yarıiletkenlerin ve yarıiletken aygıtların üretiminde oldukça önemli bir yere sahiptir. Bu bileşikler katot ışın tüplerinde pencere materyali olarak, fotovoltaik cihazlarda [1, 2], fotoiletkenlerde [3], güneş pillerinde [4-6], ince film transistörlerinde, UV sensör uygulamalarında [7, 8] kullanılmaktadırlar. II-VI grup bileşikleri ile ikili bileşiklerden başka üçlü ve dörtlü bileşiklerle de çalışmalar yapılmaktadır.

Yarıiletken filmler farklı yöntemlerle elde edilmektedir. Ekonomik ve kolay bir yöntem olan spray pyrolysis yöntemi ile ilk filmi elde etme çalışmaları 1940'lı yıllara dayanmaktadır. Mochel 1951 yılında hava yardımıyla  $\text{SnCl}_2$  çözeltisini püskürterek  $\text{SnO}_2$  filmlerini elde etmiştir. 1960'lı yıllarda Chamberlin ve Skarman spray pyrolysis yöntemiyle CdS filmini elde etmiştir [9]. Bazı yarıiletken filmlerin ışığa duyarlı olması, bunların güneş pili olarak üretilmesini gündeme getirmiş ve de Ma, Fahrenburch ve Bube tarafından spray pyrolysis yöntemi ile ilk güneş pilleri CdS/CdTe yapılmıştır. 1970 yılından itibaren ise bu yöntemle üçlü, dörtlü ve beşli yarıiletken filmler elde edilmeye başlanmıştır.

Spray pyrolysis yöntemi, kimyasal püskürtme, çözelti püskürtme ya da sıcak püskürtme yöntemi olarak da adlandırılmaktadır. Spray pyrolysis yöntemi, elde edilecek filmler için hazırlanan sulu çözeltilerin karıştırılarak sıcak taban üzerine hava ya da azot gazı yardımı ile atomize edilerek püskürtülmesidir. Bu yöntemle elde edilen filmler polikristal yapıda oluşmaktadır. Bu yöntemin çok kullanılmasının nedeni basit ve ekonomik bir yöntem olmasından kaynaklanmaktadır. Bu nedenle spray pyrolysis yöntemi ile film elde edilmesine ilgi artmaktadır.

Elde edilen filmlerin fiziksel özellikleri değişik parametrelere bağlıdır. Bunlar taban sıcaklığı, püskürtme hızı ve zamanı, taban ile püskürtme başlığı arasındaki mesafe, püskürtme başlığı tarafından püskürtülen çözelti damlacıklarının aerodinamiği, taşıyıcı gaz ve püskürtme işleminden sonraki soğutma hızıdır.

Çözelti damlacıklarının film oluşturacak tabana yaklaştığı zaman tamamen buharlaştırılmış olması ideal taşınma olarak tanımlanır. Bununla beraber damlacıkların oluşumunda uniform bir damlacık boyutu elde edilemeyebilir. Herhangi bir nedenle damlacığın tabana ulaşamaması onların kütlelerine bağlıdır. Damlacıkların boyutlarının farklı olmasından dolayı farklı depozisyon yöntemleri vardır (Şekil 1).



Şekil 1. Damlacık boyutuna bağlı çeşitli depozisyon yöntemleri [10].

Bu süreçlerin hepsinde de polikristal film elde edilir, ancak en ideal film C sürecinde oluşmaktadır. C sürecinde, çözelti damlacıklarının boyutları A ve B sürecindekilere göre daha küçüktür. En uygun filmler bu süreçte elde edilir. Damlacıklar tabana ulaşmadan önce tamamen buharlaşarak heterojen bir reaksiyon meydana getirir. Bu heterojen reaksiyon olayı, yüzeyde oluşan reaksiyon moleküllerinin tabana difüzyonu, yüzeyde bir veya birden çok molekülün absorbe ve desorbe olması, molekülün örgü içerisinde birleşmesi, tabana ulaşan bazı moleküllerin yüzeyden uzaklaşması gibi fiziksel ve kimyasal olayları içerir.

Spray pyrolysis yönteminde taban olarak silisyumlu camlar ve metaller kullanılmaktadır. En yaygın olarak kullanılan metal tabanlar paslanmaz çelik, titanyum, tungsten, alüminyum gibi metallerdir. Ayrıca taban olarak payreks cam, seramik, plastik ve polimerler de kullanılmaktadır.

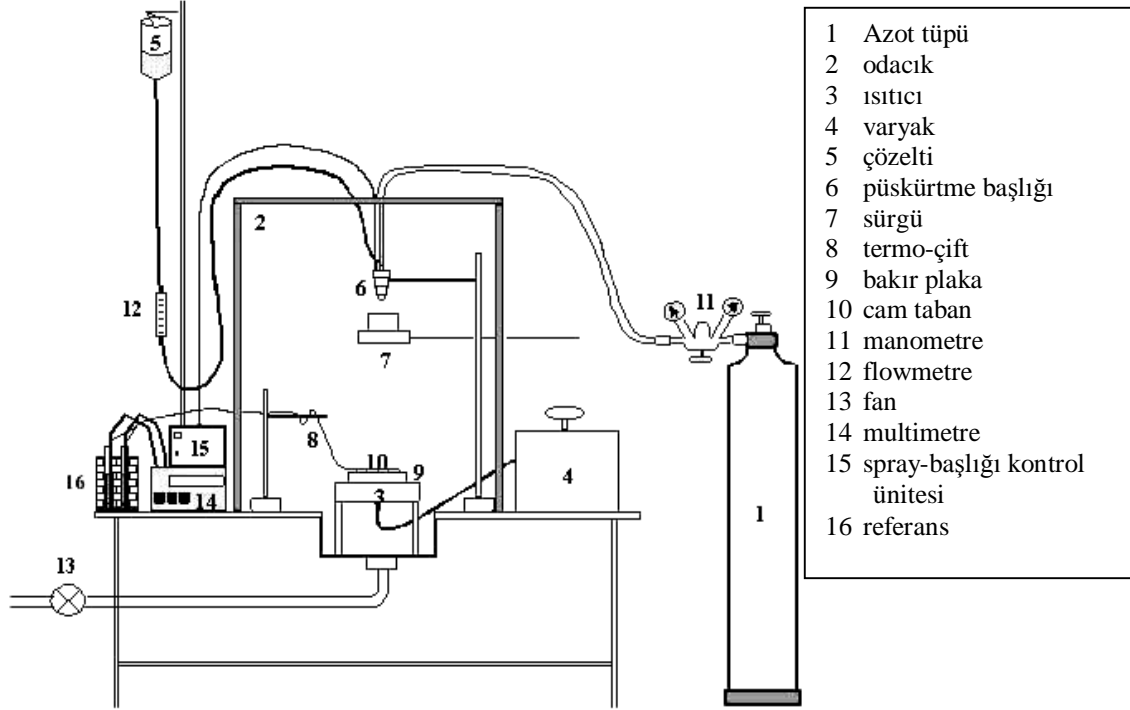
Spray pyrolysis yöntemi ile film etmenin diğer yöntemlere göre bazı dezavantajları olmasına karşın; ekonomik ve kolay bir yöntem olmasının yanında elde edilecek filmlerin çözelti olarak hazırlanıp püskürtülmesinden dolayı, çözeltiye istenen miktarda katkı yaparak filmin fiziksel özelliklerini değiştirebilmek gibi avantajları da vardır.

## 2. Deneysel Yöntem

CdZnS filmleri Şekil 2' de gösterilen spray pyrolysis deney setinde elde edilmiştir.

Cam tabanlar üzerindeki sıcaklığını ölçmek için dijital multimetre bağlanmış ve demir-konstantan termokupl kullanılmıştır. Sıcaklık ölçümleri için demir-

konstantanın gerilim sıcaklık tablosundan yararlanılmış ve 0°C referans sıcaklığı buzlu su ve cıvadan oluşan bir sistemle sağlanmıştır.



Şekil 2. Spray pyrolysis deney seti

Püskürtme başlığı, püskürtülecek çözeltiyi atomize etmek için kullanılır. Püskürtme işlemi sırasında püskürtme gazının yardımıyla, püskürtme başlığının ucunda oluşan vakumla, çözeltinin atomize edilmesini sağlar. Spray pyrolysis yönteminde, püskürtme işlemi payreks camdan veya paslanmaz çelikten yapılmış püskürtme başlığı ile yapılmaktadır.

Çözeltinin atomize edilmesini sağlayan azot ( $N_2$ ) gazıdır. Azot gazı basıncı, azot tüpü üzerinde bağlantılı bir manometre yardımı ile istenilen değerde sabit tutulmuştur. Basınç değerlerinin artırılması cam tabanların hızlı soğumasına, azaltılması da bozuk film oluşumuna sebep olmaktadır.

Çözelti akış hızı elde edilecek filmlerin kalitesi açısından oldukça önemlidir. Püskürtülecek çözeltilerin akış hızları, deneme yanılma yolu ile belirlenmiştir. Çözelti akış hızlarının artırılması gözenekli filmlerin oluşmasına ve azaltılması ise enerji ve zaman kaybına neden olmuştur. Kullanılan spray pyrolysis deney setinde çözelti akış

hızını istediğimiz değerde tutan bir flowmetre kullanılmıştır. En uygun akış hızı ise yapılan denemeler sonucunda belirlenebilmektedir. Elde edilen filmlerin çözelti akış hızları Tablo 1' de verilmiştir.

Filmlerin içerisinde bulunması istenilen Cd, Zn ve S elementlerini içeren bileşiklerin kimyasal tuzları, deiyonize su içerisinde ayrı ayrı çözümlenerek 0,01M ve 0,05M molaritelerde çözeltiler hazırlanmıştır. Kadmiyum (Cd) kaynağı olarak  $CdCl_2 \cdot H_2O$  tuzu, Çinko (Zn) kaynağı olarak  $ZnCl_2$  tuzu ve Sülfür (S) kaynağı olarak  $H_2NCSNH_2$  tuzu kullanılmıştır. CdZnS filmlerini elde etmek için hazırlanan sulu çözeltilerden Cd/Zn:1 ve CdZn/S:1 oranlarında karıştırılmıştır.

Çeşitli kullanımlar için elde edilecek filmler için,  $11 \times 26 \text{mm}^2$  ve  $11 \times 6 \text{mm}^2$  ebatlarında düzgün olarak kesilmiş olan 1mm kalınlığında mikroskop camları taban olarak kullanılmıştır. Bu camlar önce sabunlu saf su ile kaynatılmış ve daha sonra saf su ile durulanıp alkolden geçirilerek temizlenmiştir. Bakır blok üzerine temizlenmiş camlar merkezde olacak şekilde düzgün ve aralıksız olarak dizilmişlerdir.

Bu işlemler bittikten sonra püskürtme odasının penceresi kapatılarak sistem deney için hazır hale getirilmiştir. Önceden ayrı ayrı hazırlanmış olan çözeltilerden belli hacimlerde alınarak ayırma hunisinde karıştırılmıştır. Sıcaklık kontrolü için  $0^\circ\text{C}$  referans sıcaklığı buzlu su ile sağlanmıştır.

Bütün hazırlıklar tamamlandıktan sonra ısıtıcının anahtarı açılıp, sıcaklık multimetreden kontrol edilmeye başlanmıştır. Cam tabanların sıcaklığı istenilen sıcaklığa ulaşmaya kadar ısıtma işlemine devam edilmiştir. Püskürtme işlemi süresince sıcaklık, varyak yardımı ile dengede tutulmaya çalışılmış, ancak  $\pm 5^\circ\text{C}$ ' lik sapmalara engel olunamamıştır.

İstenilen sıcaklık değerine ulaşıldıktan sonra azot gazının basıncı ve çözelti akış hızı istenen değere getirilmiştir. Püskürtme boyunca atık gazların dışarı atılabilmesi için aspiratör açık tutulmuştur. Püskürtme işlemi bittikten sonra, elde edilen filmler birkaç saat soğumaya bırakılmıştır.

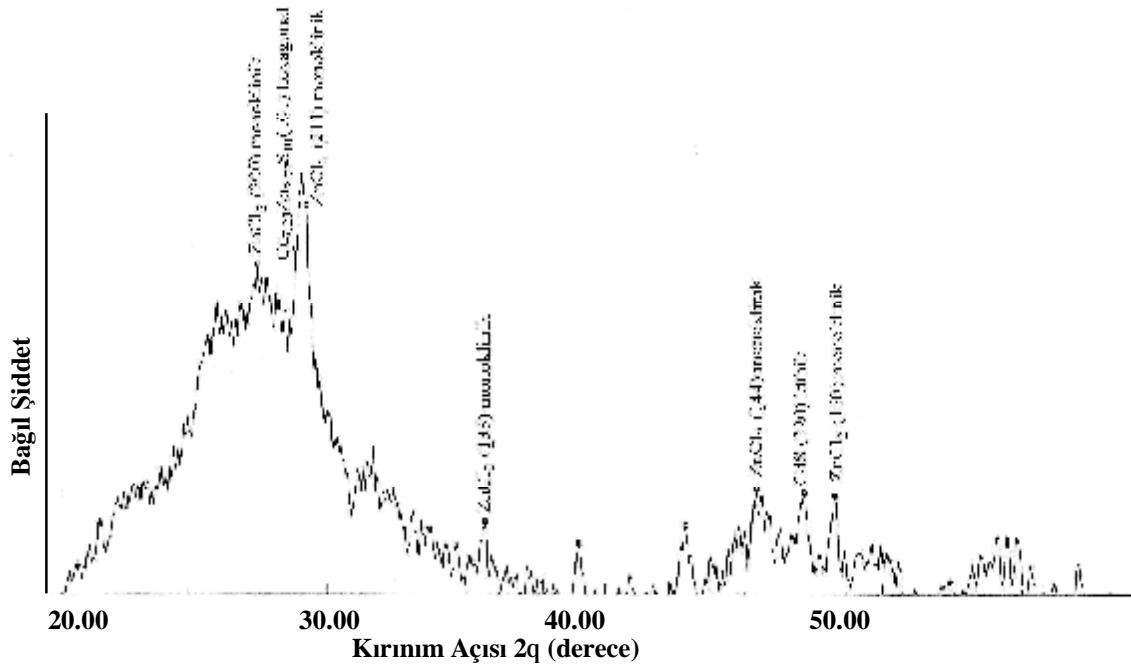
### 3. Bulgular

$Cd_{0,5}Zn_{0,5}S^a$  ve  $Cd_{0,5}Zn_{0,5}S^b$  filmlerini elde etmek için hazırlanan çözeltilerin molariteleri sırasıyla, 0,01M ve 0,05M olarak seçilmiştir. Filmlerin hazırlama parametreleri Tablo 1' de verilmiştir.

Tablo 1. Filmlerin hazırlama parametreleri ve kalınlıkları

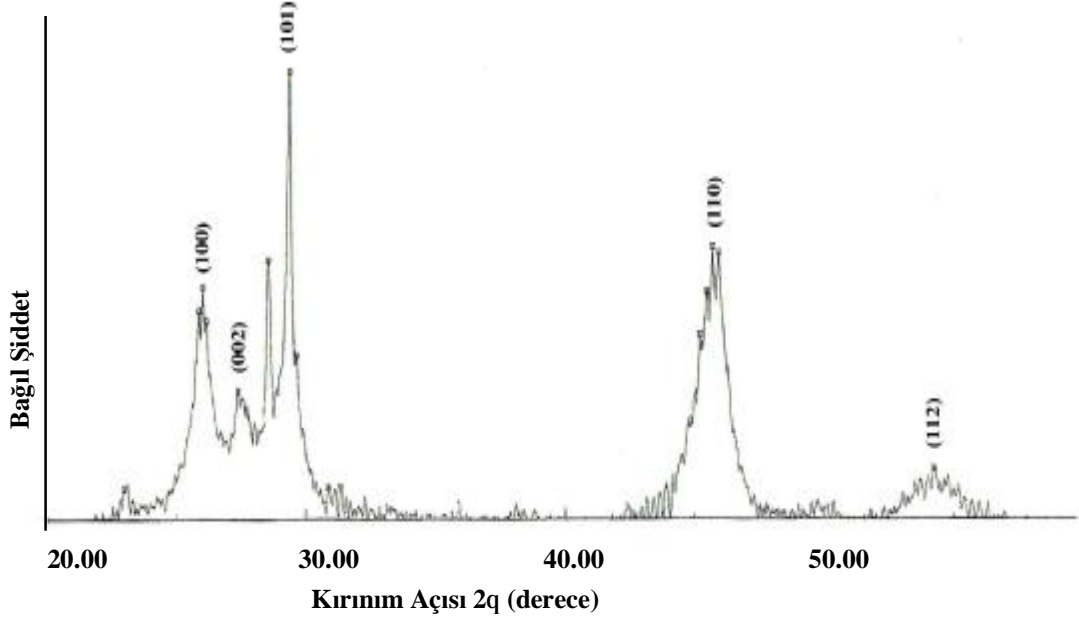
Materyal	Taban sıcaklığı (°C)	Azot gazı basıncı (kg/cm <sup>2</sup> )	Çözelti akış hızı (ml/dk)	Püskürtme yüksekliği (cm)	Püskürtme süresi (dk)	Filmlerin kalınlıkları (µm)
Cd <sub>0,5</sub> Zn <sub>0,5</sub> S <sup>a</sup>	275 ± 5	0,2	2,60	29	80	1,21
Cd <sub>0,5</sub> Zn <sub>0,5</sub> S <sup>b</sup>	275 ± 5	0,2	3,57	28	45	7,21

Bütün çözelti karışımları Cd<sub>0,5</sub>Zn<sub>0,5</sub>S olarak hazırlanıp filmler elde edilmiştir. Başka bir çalışmada [11] ayrıntılı olarak anlatıldığı üzere, X-ışınları kırınım desenlerinden Cd<sub>0,5</sub>Zn<sub>0,5</sub>S<sup>a</sup> filminin hekzagonal Cd<sub>0,73</sub>Zn<sub>0,27</sub>S yapısında olduğu görülmüştür (Şekil 3) [12-14]. Cd<sub>0,5</sub>Zn<sub>0,5</sub>S<sup>a</sup> filminin Cd<sub>0,73</sub>Zn<sub>0,27</sub>S yapısı dışında başka yapılara ait piklerin de görülmektedir. Yukarıda Tablo 1’ de verilen hazırlama parametrelerinde elde edilen bu filmin kristalleşmesinin az olması, bu fazın tam görülmesine engel olmaktadır.



Şekil 3. 275 ± 5°C taban sıcaklığında Zn<sub>0,5</sub>Cd<sub>0,5</sub>S<sup>a</sup> çözelti oranı ile elde edilen filmlerin X-ışınları kırınım desenleri.

Ancak önceki çalışmada [15] ayrıntılı olarak anlatıldığı üzere, X-ışınları kırınım desenlerinden bütün  $\text{Cd}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{S}^b$  filmlerinin hekzagonal  $\text{Cd}_{0,22}\text{Zn}_{0,78}\text{S}$  [16] yapısında oluştuğu görülmüştür (Şekil 4).



Şekil 4.  $275 \pm 5^\circ\text{C}$  taban sıcaklığında  $\text{Zn}_{0,5}\text{Cd}_{0,5}\text{S}^b$  çözelti oranı ile elde edilen filmlerin X-ışınları kırınım desenleri (Bütün pikler hekzagonal  $\text{Cd}_{0,22}\text{Zn}_{0,78}\text{S}$  yapısına aittir).

Hazırlama parametrelerindeki küçük bir değişiklik elde edilen filmlerin yapısına büyük ölçüde etki etmektedir. Şekil 3 ve Şekil 4 incelendiğinde,  $\text{Cd}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{S}^a$  filminin,  $\text{Cd}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{S}^b$  filmine göre amorf yapıya yakın olduğu söylenebilir. Yani  $\text{Cd}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{S}^b$  filminin kristallenmesi daha iyidir.

Cam tabanlar üzerinde elde edilen filmlerinin kalınlıkları tartı metodu ile bulunmuştur. Tartım işlemi 0,1mg hassasiyetli elektronik terazi ile yapılmıştır. İlk olarak filmler cam taban ile tartılmış ve daha sonra cam taban üzerindeki film nitrik asitte tamamen çözüldükten sonra cam taban saf sudan geçirilmiştir. Boş ve temiz olan cam tabanlar tekrar tartılmıştır. İki tartı arasındaki fark cam taban üzerinde oluşan filmin kütlesini vermektedir. Filmlerin kalınlıkları

$$t_f = \frac{\Delta m}{\rho p_f} \quad (1)$$

formülü ile bulunmuştur. Burada;  $\Delta m$  filmin kütlesini,  $\rho_f$  filmin yoğunluğunu,  $s$  cam tabanın yüzey alanını göstermektedir. Elde edilen filmlerin kalınlıkları Tablo 1' de verilmektedir.

Bulunan film kalınlıklarının hesaplanması için gerekli olan film yoğunluk değeri  $Cd_{0,5}Zn_{0,5}S^a$  filmleri için  $Cd_{0,22}Zn_{0,78}S$  film yapısına göre yapılmıştır. Bunun için CdS bileşiğinin yoğunluğu  $4,82gcm^{-3}$  ve ZnS bileşiğinin yoğunluğu ise  $3,98gcm^{-3}$  olarak alınmış ve  $Cd_{0,22}Zn_{0,78}S$  filmlerinin yoğunlukları  $4,16gcm^{-3}$  olarak hesaplanmıştır.  $Cd_{0,5}Zn_{0,5}S^b$  filmleri için de aynı düşünceden hareketle,  $Cd_{0,73}Zn_{0,27}S$  filmlerinin yoğunlukları  $4,59gcm^{-3}$  olarak hesaplanmıştır.

#### 4. Tartışma ve Sonuç

Bütün çözeltileri karışımları  $Cd_{0,5}Zn_{0,5}S$  olarak hazırlanıp,  $275^{\circ}C$  taban sıcaklığında ve farklı koşullarda, spray pyrolysis metodu ile filmler elde edilmiştir. X-ışınları kırınım desenlerinden  $Cd_{0,5}Zn_{0,5}S^a$  filminin hekzagonal  $Cd_{0,73}Zn_{0,27}S$  yapısında,  $Cd_{0,5}Zn_{0,5}S^b$  filminin de hekzagonal  $Cd_{0,22}Zn_{0,78}S$  yapısında olduğu görülmüştür.

Sonuç olarak, bileşik yarıiletken film elde edilme yöntemlerinden spray pyrolysis yöntemi ile polikristal filmler elde edilmektedir. Ancak hazırlama parametrelerindeki değişiklikler film yapısını değiştirebilmektedir. Yani, kristalleşmenin az ya da çok olması hazırlama parametrelerine doğrudan bağlıdır. Kristalleşmenin az olması durumunda ise fazlar tam olarak görülememektedir.



## Kaynaklar

- [1] T. Yamaguchi, Y. Yamamoto, T. Tanaka and A. Yoshida, *Thin Solid Films*, **1996**, 281-282, 375-378.
- [2] T. Yamaguchi, Y. Yamamoto, T. Tanaka and A. Yoshida, *Thin Solid Films*, **1999**, 343-344, 516-519.
- [3] J. Torres and G. Gordillo, *Thin Solid Films*, **1997**, 310, 310-316.
- [4] V. Kumar, V. Singh, S.C. Sharma and T.P. Sharma, *Optical Materials*, **1998**, 11, 29-34.
- [5] J. Lee, W. Song, J. Yi and Y. Yoo, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **2003**, 75, 227-234.
- [6] H.S. Kim, H.B. Im and J.T. Moon, *Thin Solid Films*, **1992**, 214, 207-212.
- [7] M. Kobayashi, J. Ueno, M. Enami, S. Katsuta, A. Ichiba, K. Ogura, K. Onomitsu and Y. Horikoshi, *Journal of Crystal Growth*, **2005**, 278, 273-277.
- [8] M. Kobayashi, *III-Vs Review*, **2005**, 17, 30-33.
- [9] R.R. Chamberlin and J.S. Skarman, *J. Electrochem. Soc.*, **1966**, 113, 86-89.
- [10] W. Siefert, *Thin Solid Films*, **1984**, 121, 275-282.
- [11] Y. Caglar and M. Zor, *Anad. Uni. J. Sci. and Tech.*, **2003**, 4, 53-58.
- [12] JCPDS file reference number Card No: 160869.
- [13] JCPDS file reference number Card No: 210829.
- [14] JCPDS file reference number Card No: 400836.
- [15] S. Ilıcan and M. Zor, *Anad. Uni. J. Sci. and Tech.*, **2003**, 4, 47-52.
- [16] JCPDS file reference number Card No: 351469.