Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi, Cilt 21, Sayı 2 ARAŞTIRMA

DOI: 10.17482/uujfe.46840

GÜNEŞ PİLİ UYGULAMALARI İÇİN CdTe YARIİLETKEN İNCE FİLMLERİN ELEKTRODEPOZİSYON YÖNTEMİYLE ÜRETİLMESİ

Ahmet PEKSÖZ [*]

Alınma: 16.03.2016; kabul: 04.07.2016

Öz: Elektrodepozisyon ile üretilen kadmiyum tellür (CdTe) ince filmi, oda sıcaklığında 120 saniye sürede ve -0,85 V'luk sabit bir katodik potansiyel altında ITO kaplı cam yüzeye büyütülmüştür. Depozisyon çözeltisi, kadmiyum klorür ($CdCl_2$), sodyum tellürit (Na_2TeO_3) ve saf sudan oluşturuldu. Depozisyon çöeltisinin pH değeri, HCl eklenerek 2,0'a ayarlandı. EDX analizi CdTe filminin %52 Cd ve %48 Te elemental bileşenlerine sahip olduğunu göstermektedir. Film kalınlığının 140 nm olduğu bulundu. CdTe ince filmi p-tipi yarıiletken davranış sergilemektedir ve 1,47 eV'luk bir enerji bant aralığına sahiptir.

Anahtar Kelimeler: Elektrodepozisyon, CdTe Yarıiletken İnce Film, Güneş Pili

Production of CdTe Semiconductor Thin Films by Electrodeposition Technique for Solar Cell Applications

Abstract: Electro-deposited cadmium tellurite (CuTe) thin film was grown onto ITO-coated glass substrate for 120 seconds at the room temperature and a constant cathodic potential of -0.85 V. Deposition solution was prepared from cadmium chloride ($CdCl_2$), sodium tellurite (Na_2TeO_3) and pure water. The pH value of the deposition solution was adjusted to 2.0 by adding HCl. The EDX analysis shows that the film has 52% Cd and 48% Te elemental compositions. Film thickness was found to be 140 nm. The CdTe thin film exhibits p-type semiconductor character, and has an energy bandgap of 1.47 eV.

Keywords: Electrodeposition, CdTe Semiconductor Thin Film, Solar Cell

1. GİRİŞ

CdTe yarıiletken ince filmler, ideal yasak bant aralığı (1,45 eV) ve yüksek foton soğurma katsayısı ($5{,}1 \cdot 10^5$ cm^{-1}) nedeniyle, güneş enerjisini elektrik enerjisine dönüştüren sistemler olan güneş pilleri için çok ilgi çekici soğurucu materyallerdir (Beibei ve diğ., 2016; Wang ve diğ., 2015). Bu nedenle güneş pillerinde yaygın olarak tercih edilmektedirler.

İnce film üretimi için çeşitli kimyasal teknikler vardır: fiziksel buhar biriktirme, atomik tabaka epitaksi, sol-jel yöntemi ile kaplama, döndürme ile kaplama, kimyasal püskürtme ile kaplama ve elektrodepozisyon ile kaplama. Bu kimyasal yöntemler içerisinde elektrodepozisyon birçok açıdan üstünlüklere sahiptir: 1) Üretim çözeltilerinde saf su kullanılmaktadır. Ayrıca üretilen filmler nanometre boyutunda olduğu için çok az miktarlarda çözünen madde kullanılır. Bu nedenle düşük maliyetli bir üretim biçimine sahiptir. 2) Üretilmesi kolaydır. 3) Fabrikasyonu yani seri üretimi yapılabilir. 4) Üretim tekniği vakum gerektirmez. 5) Geniş ve esnek yüzeylere

[*] Uludağ Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Görükle Kampüsü,16059
İletişim Yazarı: Ahmet Peksöz (peksoz@uludag.edu.tr)

üretimi yapılabilir. 6) Elektrodepozisyon sırasında katodik potansiyel kontrol edilerek, aynı kimyasal bileşene sahip, n- ya da p-tipi yarıiletken ince filmler üretilebilir (Osial ve diğ., 2013). 7) Diğer enerji dönüştürme ya da elde etme sistemleri ile kıyaslandığında son derece çevrecidirler.

Bu çalışma, güneş pillerinde ana soğurucu materyali olarak kullanılan CdTe yarıiletken ince filminin üç-elektrotlu bir elektrokimyasal depozisyon yöntemiyle üretimini ve bu filmlerin yapısal, morfolojik, elektriksel ve optik özellikler gibi fiziksel karakterizasyonlarını sunmaktadır.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Kimyasallar

Elektrodepozisyon yöntemi için hazırlanan çözeltide kullanılan kadmiyum klorür ($CdCl_2$), sodium tellurite (Na_2TeO_3), hidroklorik asit (HCl) Sigma-Aldrich firmasından alındı. Kullanılan tüm kimyasallar %98 ve üzeri saflık değerine sahiptirler.

2.2. Elektrodepozisyon Yöntemi ve CdTe Filminin Üretilmesi

Film üretim çalışmalarından önce ITO (indiyum kalay oksit) kaplı cam yüzey, 20 dakika süre ile hem etilalkol hem de saf su ortamında ultrasonik temizleyici sisteminde temizlendi. Üretim, Gamry Reference 3000 Potentiostat/Galvanostat elektrodepozisyon sistemi ile PH200 Elektrokimyasal yazılımı kullanılarak bilgisayar kontrollü bir biçimde gerçekleştirildi (Şekil 1). Depozisyon çözeltisi, 50cc saf su içine 10 mM $CdCl_2$, 10 mM Na_2TeO_3 eklenerek hazırlandı. Çözelti pH'ı HCl kullanılarak 2,0 değerine ayarlandı. CdTe film üretimi, üçlü elektrot sistemi kullanılarak oda sıcaklığında yapıldı. Referans elektrot olarak Ag/AgCl, yardımcı elektrot olarak platin tel ve çalışma elektrodu olarak ise kaplanacak yüzey yani ITO kaplı cam yüzey kullanıldı.

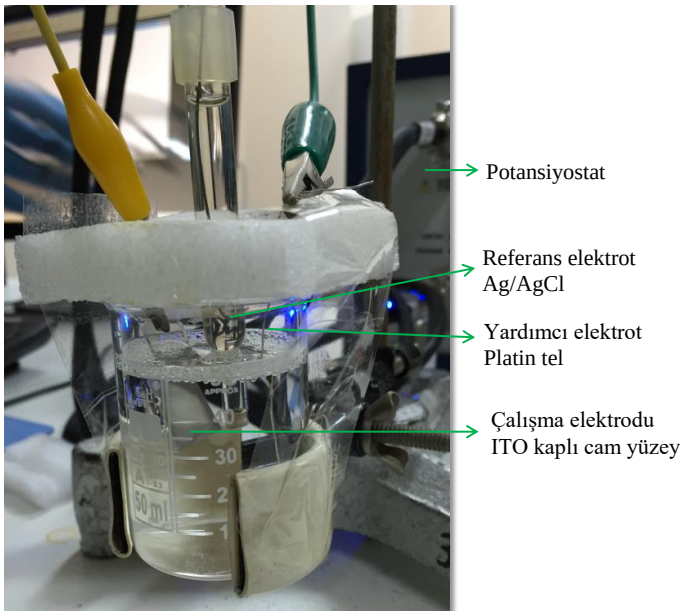
2.3. Karakterizasyon Sistemleri

Film kalınlığı PHE-102 Spectroskopik Ellipsometre (250-2300 nm) sistemi ile ölçüldü. CdTe ince filminin yüzey analizleri Carl Zeiss Evo40 tipi (Carl Zeiss, NTS Limited Company, Cambridge, UK) taramalı elektron mikroskop (SEM) cihazıyla 20 kV'ta gerçekleştirildi. CdTe filminin yüzey kimyasal bileşen oranı ise, bir enerji dağılımlı X-ışınları sistemi (EDX) olan bir XFlash 4010 detektöre sahip Bruker AXS mikroanaliz cihazı kullanılarak bulundu. CdTe filminin optik soğurma spektrumu, 2700 Schmadzu UV-Vis spektrometre (Japonya) ile alındı. CdTe filminin, taşıyıcı sayısı, Hall mobilitesi, Hall katsayısı, iletkenliği ve yüzey direnci gibi elektriksel özellikleri Hall-etkisi ölçüm sistemi (HMS-3000 Manual Ver 3.5.1) ile oda sıcaklığında gerçekleştirildi.

3. ARAŞTIRMA VE BULGULAR

3.1. Döngüsel Voltametri

Elektrodepozisyonun oluşma mekanizmasının ve CdTe filminin birlikte ITO yüzeye kaplanma potansiyelinin (yani aynı anda hem Cd hem de Te bileşeninin kaplandığı voltaj değeri) aralığının belirlenmesi için gerçekleştirilen döngüsel voltametri çalışması Şekil 2'de verilmiştir. Döngüsel voltammogram -1,5 V ile 1,0 V arasında alınmıştır. -0,4 V(Te kaplanma piki) ve -1,0 V (Cd kaplanma piki) civarında iki pik görülmektedir. Cd ve Te ayrı ayrı aşağıdaki reaksiyon mekanizmalarına göre kaplanmaktadır:

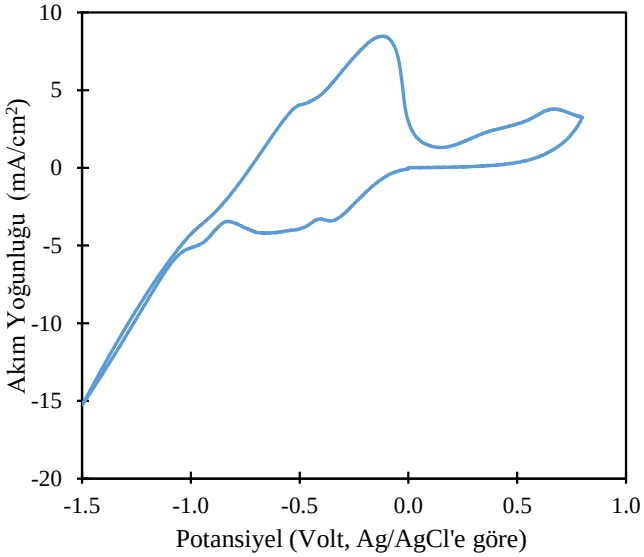


Şekil 1:
CdTe ince film üretimi için elektrodepozisyon düzeneği.

$$TeO_3^{-2} + 6H^+ + 4e \longrightarrow Te + 3H_2O \quad (1)$$

$$Te + 2e \longrightarrow Te^{-2} \quad (2)$$

$$Cd^{+2} + 2e \longrightarrow Cd \quad (3)$$



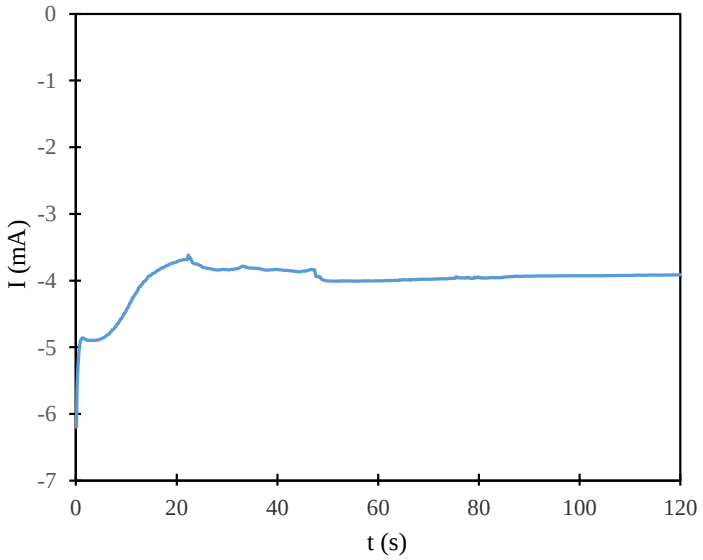
Şekil 2:
Oda sıcaklığında, pH=2,0 değerinde, 10 mM $CdCl_2$ ve 10 mM Na_2TeO_3 içeren depozisyon çözeltisinin döngüsel voltamogramı. Voltaj tarama hızı 20 mV/s'dir.

3.2. Kronoamperometri Çalışmaları

Döngüsel voltametri tekniği ile CdTe ince filminin -1,0 V ile -0,4 V aralığındaki bir voltaj değerinde kaplanabileceği belirlenmişti. CdTe ince filmi kronoamperometri tekniği kullanılarak ITO kaplı cam yüzeye -0,85 V potansiyel değerinde 120 saniye sürede kaplanmıştır. Kaplama

sırasında elde edilen akım-zaman değişimi Şekil 3'te gösterilmiştir. CdTe ince filminin kaplanması aşağıdaki reaksiyona göre gerçekleşmiştir (Dergacheva ve diğ., 2005):

$$Te + Cd^{+2} + 2e \longrightarrow CdTe \quad (4)$$



Şekil 3:
Kronoamperometri yöntemi ile CdTe film üretimi sırasında elde edilen akım-zaman değişimi. CdTe ince film kaplaması -0,85 V'luk bir sabit voltaj altında gerçekleştirildi.

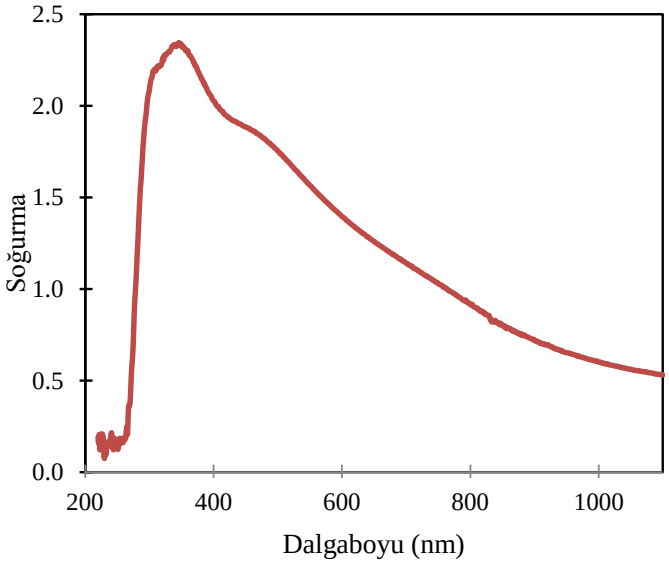
3.3. CdTe Filminin Optik Özellikleri

CdTe yarıiletken ince filminin optik soğurma ölçümü 220-1100 nm aralığında elde edilmiştir. Şekil 4'te görüldüğü gibi üretilen CdTe ince filmi çok geniş bir dalga boyu aralığında (220-1100 nm) uygulanan foton enerjisine oldukça kararlı bir tepki vermiştir. Foton soğurma eğrisinde herhangi bir bozulma ya da dalgalanma görülmemektedir.

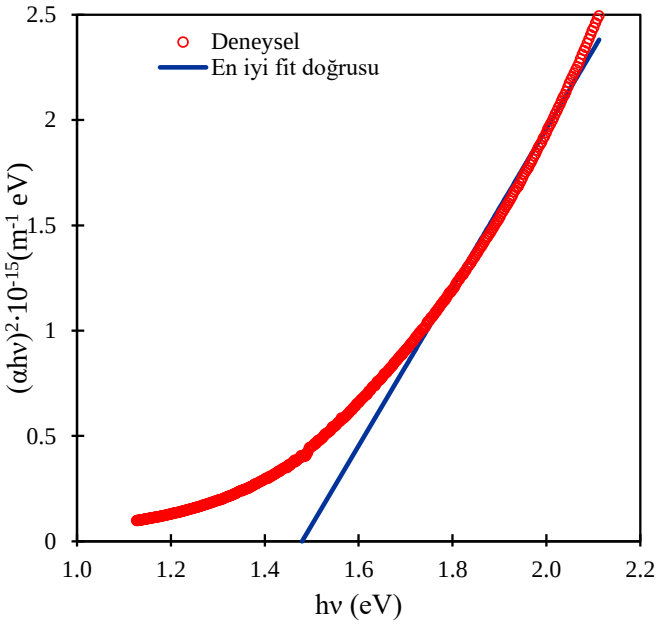
CdTe ince filminin yasak enerji bant aralığı, Tauc denklemi kullanılarak hesaplandı (Tauc, 1974):

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (5)$$

Burada α soğurma katsayısıdır, A bir sabittir, h Planck sabitidir, ν frekanstır, E_g ise yarıiletken ince filminin yasak enerji bant aralığıdır. CdTe doğrudan bant aralığına sahip bir materyal olduğu için n=0,5 olarak alındı. Yasak enerji bant aralığı $(\alpha h\nu)^2$ nin foton enerjisi hν'ye göre değişimi çizilerek belirlenir (Şekil 5). Bu değişimin lineer kısmından çizilebilen en uygun fit fonksiyonu için R^2=0,983'tür. R^2 değeri deneysel verilerle fit fonksiyonu arasındaki uyumu göstermektedir. Şekil 5'te görülen fit doğrusunun hν eksenini kestiği değer 1,47 olarak tespit edildi. Dolayısıyla üretilen CdTe ince filminin yasak enerji bant aralığının 1,47 eV olduğu belirlenmiş oldu.



Şekil 4:
CdTe yarıiletken ince filminin 220-1100 nm dalgaboyu aralığında ölçülen foton soğurma performansı.

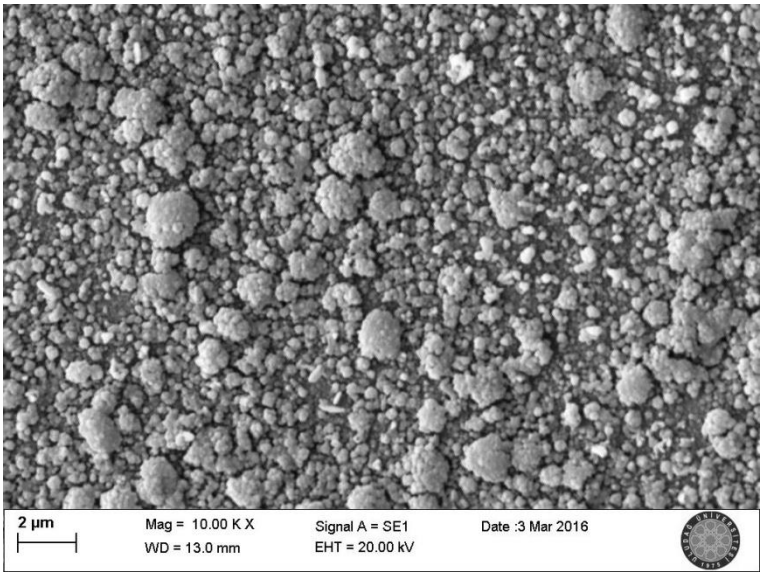


Şekil 5:
CdTe yarıiletken ince filmi için $(\alpha h\nu)^2$ nin foton enerjisi hν'ye göre değişimi. Lineer fit dorusunun hν eksenini kestiği nokta E_g yasak bant aralığını vermektedir.

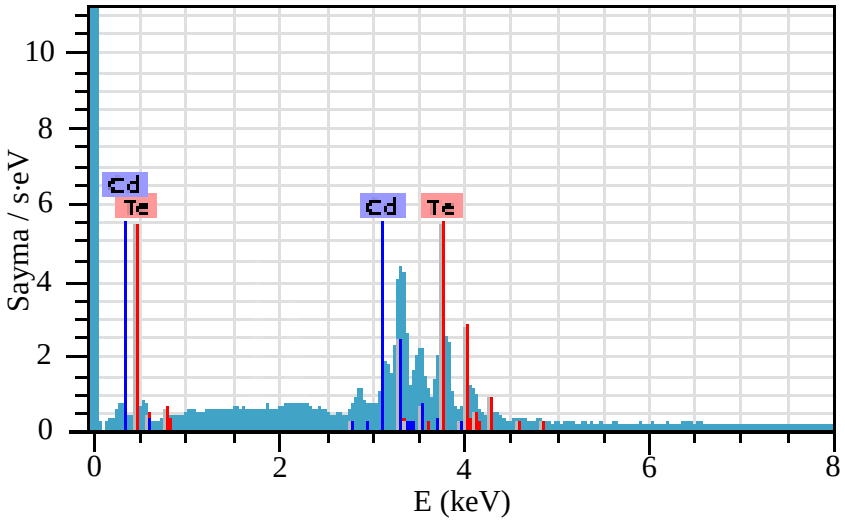
3.4. SEM ve EDX Analizleri

Elektrodepozisyon yöntemiyle elde edilen CdTe yarıiletken ince filminin yüzey SEM görüntüsü, 10000 büyütmede alındı (Şekil 6). SEM resmi CdTe film yüzeyinde herhangi bir kısa devreye neden olabilecek çatlak ya da kırılmış bölgenin bulunmadığını göstermektedir. Film yüzeyinde irili ufaklı tanelerin olduğu görülmektedir. Bu tanelerin boyutunun 100 nm ile 2000 nm arasında olduğu belirlenmiştir. Oda sıcaklığında ITO-cam yüzeye kaplanmış olan

CdTe ince filminin EDX spektrumu Şekil 7'de verilmiştir. Bu spektrum Şekil 6'da gösterilen yüzeyin tamamı üzerinden alınmıştır. EDX analizleri CdTe filminin %52 Cd ve %48 Te atomik bileşene sahip olduğunu göstermiştir.



Şekil 6:
CdTe yarıiletken ince filminin 10000 büyütmede alınan yüzey SEM görüntüsü.



Şekil 7:
CdTe ince filminin yüzey kimyasal bileşenlerini gösteren EDX spektrumu.

3.5. CdTe İnce Filminin Elektriksel Özellikleri

Ellipsometri sistemiyle yapılan ölçümün sonucunda, üretilen CdTe filminin kalınlığının 140 nm olduğu belirlendi. Hall-etkisi ölçümleri CdTe filminin p-tipi bir yarıiletken olduğunu ortaya çıkarmıştır. Hall-etkisi ölçümlerinden CdTe filminin elektriksel özellikleri şu şekilde belirlenmiştir: hacimsel elektriksel yük taşıyıcı sayısı, $7{,}34 \cdot 10^{19}$ 1/cm^3; Hall mobilitesi, $2{,}77 \cdot 10^{-3}$ cm^2/Vs; Hall katsayısı, 0,554 cm^3/C; direnci, 30,68 Ωcm; iletkenliği, $3{,}26 \cdot 10^{-2}$ 1/Ωcm. Bu sonuçlar literatürle iyi bir uyum göstermektedir (Nishio ve diğ., 2008; Kim ve diğ., 2010).

4. SONUÇLAR

Güneş pillerinde ana foton soğurucu materyal olarak kullanılan CdTe ince filminin üretimi Cd kaynağı olarak 10 mM $CdCl_2$ ve Te kaynağı olarak 10 mM Na_2TeO_3 içeren sulu çözeltide elektrodepozisyon yöntemiyle elde edildi. Üretim şekli normal koşullarda ve oda sıcaklığında olduğu için uygulanabilirliği açısından ümit verici bir yöntemdir. Üretilen CdTe ince filminin p-tipi bir yarıiletken olduğu ve yaklaşık 140 nm'lik bir kalınlığa sahip olduğu belirlenmiştir. Optik çalışmalar CdTe filminin 1,47 eV yasak enerji bant aralığına sahip olduğunu ortaya koymuştur. Güneş, en fazla sayıda fotonu 1,2 eV ile 2,0 eV aralığında salmaktadır. Dolayısıyla elde edilen CdTe filmi yasak enerji bant aralığı ya da diğer adıyla optik bant aralığı değeri açısından güneş enerjisini elektrik enerjisine dönüştüren güneş pillerinde ana soğurucu materyal olarak kullanılabileceğini göstermektedir. Taramalı elektron mikroskop görüntüleri CdTe filminin süreklilik sergilediğini göstermektedir. Enerji dağılımlı X-ışınları analizleri CdTe filminde Cd:Te oranının yaklaşık 1 olduğunu göstermektedir. Bu oranın elde edilmesi kaplanma voltajı ile ilişkilidir. Cd ve Te için kaplanma potansiyeli sırasıyla -1,0 ve -0,4 olarak tespit edildi. Cd elementi, Te elementine göre daha zor kaplandığı için kaplama potansiyeli Cd elementinin kaplanma potansiyeline daha yakın bir değer olan -0,85 V potansiyel değeri tercih edilerek Cd:Te oranı yaklaşık 1 olarak elde edilmiştir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Uludağ Üniversitesi Bilimsel Araştırma Fonu tarafından KUAP(F)-2015/63 numaralı "Fotovoltaik Kadmiyum-Tellur (CdTe) İnce Filmlerin Üretilmesi" isimli proje ile desteklenmiştir. Bu desteği sağlayan Uludağ Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine katkılarından dolayı teşekkür ederim.

KAYNAKLAR

1. Dergacheva, M.B., Statsyuk, V.N., Fogel, L.A. (2005) Electrodeposition of CdTe from ammonia-chloride buffer electrolytes, Journal of Electroanalytical Chemistry, 579, 43-49. doi: 10.1016/j.jelechem.2004.12.040

2. Kim, S.H., Han, W.K., Lee, J.H. (2010) Electrochemical characterization of CdSe and CdTe thin films using cyclic voltammetry, Current Applied Physics, 10, S481-S483. doi: 10.1016/j.cap.2010.02.054

3. Nishio, T., Takahashi, M., Wada, S., Miyauchi, T., Wakita, K., Goto, H., Sato, S., Sakurada, O. (2008) Preparation and Characterization of Electrodeposited In-Doped CdTe Semiconductor Films, Electrical Engineering in Japan, 164(3), 12-17. doi: 10.1002/eej.20673

4. Osial, M., Widera, J., Jackowska, K. (2013) Influence of electrodeposition conditions on the properties of CdTe films, Journal of Solid State Electrochemistry, 17(9), 2477-2486. doi: 10.1007/s10008-013-2125-0

5. Shan, B., Wu, W., Feng, K., Nan, H. (2016) Electrodeposition of wurtzite CdTe and the potential dependence of the phase structure, Materials Letters, 166, 85-88. doi: 10.1016/j.matlet.2015.12.060

6. Tauc, J. (1974) Amorphous and Liquid Semiconductors, Plenum Press, Newyork, p.159.

7. Wang, J., Li, Q., Mu, Y., Li, S., Yang, L., Lv, P., Su, S., Liu, T., Fu, W., Yang, H. (2015) Fabrication of CdTe thin films grown by the two-step electrodeposition technique on Ni foils, Journal of Alloys and Compounds, 636, 97-101. doi: 10.1016/j.jallcom.2015.02.094