

SILAR Yöntemi İle Oda Sıcaklığında Üretilen CdO Filmlerinin Yapısal Morfolojik ve Optik Özelliklerine pH Değişiminin Etkisi

Mensur ALBAYRAK^{1*}, Onur KIYAK², Harun GÜNEY³

ÖZET: Bu çalışmada oda sıcaklığında cam altlık üzerine SILAR tekniği ile büyütülen CdO ince filmlere pH etkisi araştırıldı. Elde edilen ince filmlerin yapısal, morfolojik ve optik özellikleri sırasıyla X-ışını difraksiyonu (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve UV vis spektrofotometre ölçümleri alınarak incelendi. XRD sonuçları, ince filmlerin pH 11.5 ve daha yüksek değerlerde farklı açı ve düzlemlere yönelim sergilediğini gösterdi. SEM görüntüleri, filmlerin yüzey morfolojisinin pH değeri değişimi ile önemli derecede değiştiğini gösterdi. Yapılan optik soğurma ölçümleri ise pH yükselmesine bağlı olarak band aralığının arttığını gösterdi.

Anahtar Kelimeler: pH etkisi, SILAR, CdO, ince film

Effect of pH Change on Structural Morphological and Optical Properties of CdO Films Produced at Room Temperature by SILAR Method

ABSTRACT: In this study, pH effect was investigated on CdO thin films which were grown by SILAR technique on glass substrates room temperature. X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and UV vis spectrophotometer measurements were examined for structural, morphological and optical properties of thin films. The XRD results showed that thin films exhibited orientation at different angles and planes at pH 11.5 and higher. SEM images showed significant changes in the surface morphology of the films with the change of pH value. The optical absorption measurements showed that the band gap was increased due to the pH increase.

Keywords: pH effect, SILAR, CdO, thin film

¹ Mensur ALBAYRAK (Orcid ID: 000-0002-8921-8705), Ağrı İbrahim Çeçen Üniversitesi, Meslek Yüksekokulu, Elektrik ve Enerji Bölümü, Ağrı, Türkiye

² Onur KIYAK (Orcid ID: 0000-0002-4024-7708), Ağrı İbrahim Çeçen Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, Ağrı, Türkiye

³ Harun GÜNEY (Orcid ID: 0000-0001-9877-2591), Ağrı İbrahim Çeçen Üniversitesi, Merkezi Araştırma ve Uygulama Laboratuvarı, Ağrı, Türkiye

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Mensur ALBAYRAK, e-mail: malbayrak@agri.edu.tr

Bu çalışma Onur KIYAK'ın Yüksek Lisans tezinin bir bölümüdür. Makaleni bir kısmı 18-21 Nisan 2017 tarihinde Antalya'da düzenlenen II. ICANAS Kongresinde sözlü olarak sunulmuştur.

Geliş tarihi / Received: 18.04.2019
Kabul tarihi / Accepted: 25.08.2019

GİRİŞ

Yarı iletken teknolojisinin gelişmesi, elektronik cihazların daha küçülüp kolay üretilmesini sağlamıştır. Bu kapsamda katkılı ve ya katkısız kullanıldığında çok geniş uygulama alanına sahip olan CdO son yıllarda araştırmacıların yoğun ilgisini çekmektedir (Nasser ve ark., 2017; Zhu ve ark., 2016). Kristal yapısı NaCl yapılı, direkt bant aralığı ~2.2 eV iken indirekt bant aralığı 0.8 eV olan CdO, yüksek elektriksel iletkenliğe, güneş spektrumunun görünür bölgesindeki optik geçirgenliğe, yüksek taşıyıcı mobilitesine sahip yarıiletken malzemedir (Aydın ve Sahin, 2017; Goodenough ve ark., 1984). Bu nedenle CdO, güneş pilleri, akıllı pencereler, fototransistörler, ısı aynaları ve gaz sensörleri gibi geniş bir uygulama alanına sahiptir (Yakuphanoglu, 2011; Rajesh ve ark., 2015; Aydın ve Sahin, 2017).

Çok sayıda teknolojik ve bilimsel uygulamada bulunan tüm bu özelliklerle CdO yarı iletkenler, katkılı ve katkısız birçok teknikte büyütülebilir. Bu yöntemlerden bazıları; sprey piroliz tekniği (Bhosale ve ark., 2005), kimyasal banyo biriktirme (Suryanarayana ve ark., 1986), mikrodalga destekli yanma metodu (Raj ve ark., 2013), sol-gel spin kaplama tekniği (Turgut, 2017), elektro depozisyon yöntemi (Ganjani ve ark., 2016), magnetron püskürtme (Hymavathi ve ark., 2018), sonokimyasal yöntem (Eskandari ve Jamali-Sheini, 2018), termal biriktirme tekniği (Dakhel, 2018), ardışık iyonik tabaka adsorpsiyonu ve reaksiyonu (SILAR) (Sahin ve ark., 2014; Guney ve İskenderoğlu, 2017), kimyasal buhar biriktirme (Terasako ve ark., 2014) yöntemleri.

Bu yöntemler arasında SILAR nispeten basit, çevre dostu, güvenli, düşük sıcaklık uyumlu ve uygun maliyetli olduğu için umut verici bir tekniktir (Sahin ve Kaya, 2016; Akaltun ve Çayır, 2015). SILAR yönteminde katkılama yapmak için katkı yapılacak olan organik ya da inorganik madde katyonik ve anyonik çözelti içerisine ilave edilerek gerçekleştirilebilmektedir. Diğer bir avantajı ise

kolaylıkla üçlü hatta dörtlü bileşikler yapılabilmektedir. En önemli farklılıklarından biri de taban malzeme tercihi ve altlık boyutunun önemi olmayışıdır. SILAR yöntemi ile oda sıcaklığında büyütme işlemi gerçekleştirilebilmektedir (Guney ve Duman, 2016 ; Guney ve İskenderoğlu, 2017).

Bizde bu çalışmamızda geniş uygulama alanlarına sahip CdO yarı iletken malzemesinin özelliklerini dikkate alarak, oda sıcaklığında SILAR metoduyla büyütülerek elde ettiğimiz CdO ince filmlerin yapısal, morfolojik ve optik özelliklerini pH değerindeki değişimlere göre inceledik.

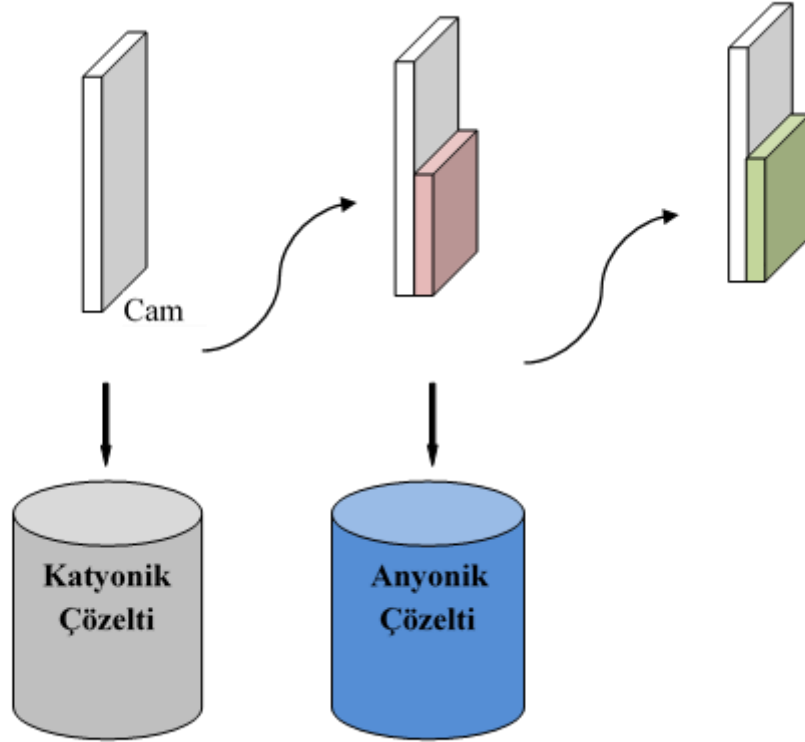
MATERYAL VE YÖNTEM

Katkısız CdO ince filmi üretilirken taban malzeme olarak cam lameller altlık kullanıldı. Deneyden önce cam lameller banyoda 5 dakika sülfürik asit çözeltisinde ultrasonik temizlendi. Deiyonize (DI) su ile durularak oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı. Katyonik ve anyonik olan iki farklı çözelti, Şekil 1 'de gösterildiği gibi SILAR tekniği ile hazırlandı (Chaudhari ve ark., 2016).

Katyonik çözeltide Cd^{2+} kaynağı olarak 0.1 M $Cd(NO_3)_2 + 4H_2O$ çözeltisi kullanılmıştır. Anyonik çözelti olarak ise seyreltilmiş amonyak (NH_4OH) ile pH değeri ayarlanmış deiyonize su (DI) çözeltisi kullanılmıştır. Altlık 30 sn katyonik çözeltisi içerisine daldırılarak Cd^{2+} iyonlarının yüzeyde birikimi sağlanmıştır. Altlık daha sonra 30 sn anyonik çözeltiye bu iyonlarla OH^{-1} iyonlarının bir araya gelmesi ve $Cd(OH)_2$ oluşması için daldırılmıştır. Yapılan deneyde oda sıcaklığında CdO ince filmi değişken pH altında eşit tur sayısında büyütülmüştür.

Değişken pH ortamında büyütülen CdO ince filmleri pH 11 den başlayıp pH 11.5 e kadar 0.1 er artırılarak büyütülmüştür. Oda sıcaklığı gibi düşük sıcaklıklarda pH 11.5 ve daha yüksek pH ortamlarında ince film yüzeylerinde birikmenin azaldığı gözle görülebilmekte ve bu nedenle daha yüksek pH değerlerine

çıkılmamıştır. Deney toplamda 20 turda tamamlanmış ve elde edilen numuneler 200 °C'deki fırında 1 saat süreyle tavlannmıştır.



Şekil 1. SILAR yönteminin temsili deney diyagramı

SILAR Tekniği ile büyütülen CdO' in yapısal, morfolojik ve optik özelliklerini incelemek amacıyla sırasıyla PANalytical Empyrean X- Ray difraktometre ile XRD ölçümü, Zeiss-Sigma300 cihazı ile SEM ölçümü ve Shimadzu UV-1800 Spektrofotometre cihazıyla soğurma ölçümleri alınmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Büyütülen CdO ince filmleri aşağıda verilen Denklem 1 yardımı ile kalınlık hesabı yapılmış ve hesaplanan filmlerin kalınlık değerleri Çizelge 1 'de verilmiştir (Bulakhe ve ark., 2013).

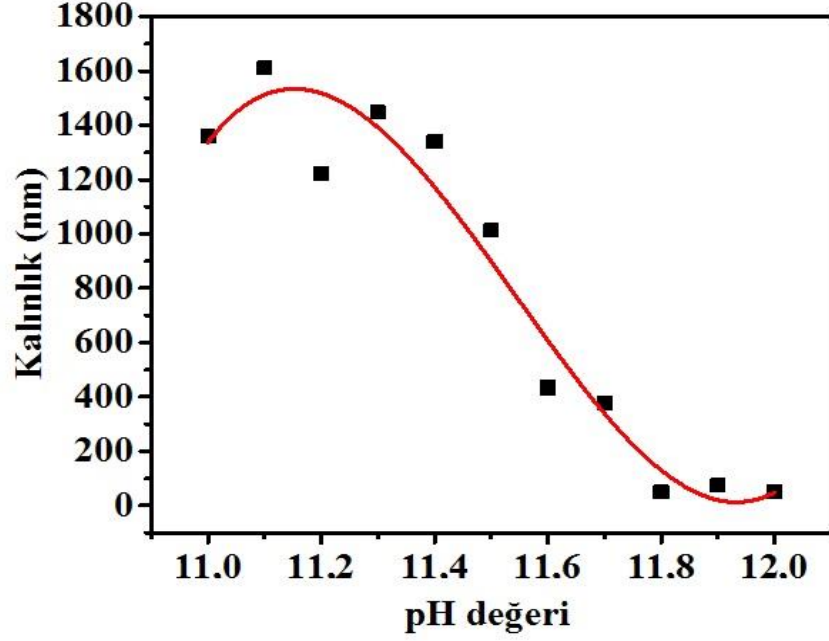
$$T = \frac{M}{\rho A} \quad (1)$$

Bu denklemde M kütle ve birimi g, ρ yoğunluk ve birimi gr/cm^3 , A ise taban malzemenin yüzey alanı birimi cm^2 dir.

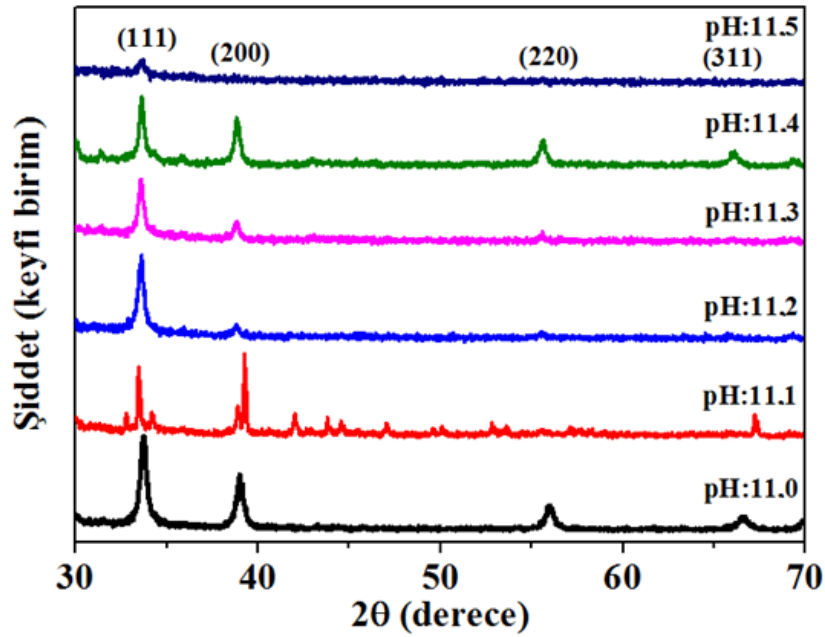
Değişken pH ortamında büyütülen CdO ince filmlerin Çizelge 1'deki kalınlık verileri yardımı ile Şekil 2 çizilmiş ve özellikle pH 11.5 ve kademeli şekilde artırılan daha yüksek pH ortamlarından sonra kalınlık değerlerinde gözle görülebilecek bir azalma meydana geldiği gözlenmektedir.

Özellikle pH 11.5 ortamı ve kademeli şekilde artırılan pH ortamında büyütülen numune yüzeyleri istenilen derecede homojen dağılım göstermediğinden dolayı ölçümlerde pH 11.5 üzeri örnekler dikkate alınmamıştır.

CdO ince filmlerinin XRD ölçümleri alınmış ve sonuçlar Şekil 3'de gösterilmiştir.



Şekil 2. Değişken pH ortamında elde edilen CdO ince filmlerin kalınlık grafiği



Şekil 3. Değişken pH ortamında elde edilen CdO ince filmlerin XRD grafiği

Şekil 3'den görüleceği üzere numunelerin kristal yönelimleri yaklaşık olarak 33°, 38°, 55°, 66° açı değerlerinde ve sırasıyla (111), (200), (220) ve (311) düzlemlerine sahiptir. Böylece büyütülen CdO ince filmlerinin kübik yapıya sahip olduğunu ve pH değerinin değişimi ile bu yapının değişmediğini göstermektedir (Cavusoglu, 2018). CdO ince filmlerinin pH değerine bağlı olarak ortalama tanecik

boyutunun nasıl değiştiği XRD sonuçları yardımıyla ve Denklem 2'de verilen Scherer bağıntısı yardımıyla hesaplandı. Scherer bağıntısı;

$$D = \frac{0,94 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

ifadesi ile verilmektedir (Aydın ve ark., 2016; Cavusoglu ve ark., 2019). Bu formülde D

tanecik büyüklüğünü λ , X ışınının dalga boyunu (1.5405); β , XRD deseninin maksimum pik değerinin yarısındaki genişliğini (FWHM) ve θ ise XRD desenindeki ani yükselişin açısı değerinin yarısını ifade etmektedir (Anwar ve

Mishra, 2015; Cavusoglu ve ark., 2019). Denklem 2 yardımı ile baskın pik olan (111) düzlemi için numunelerin D değerleri hesaplanmış ve Çizelge 1’de verilmiştir.

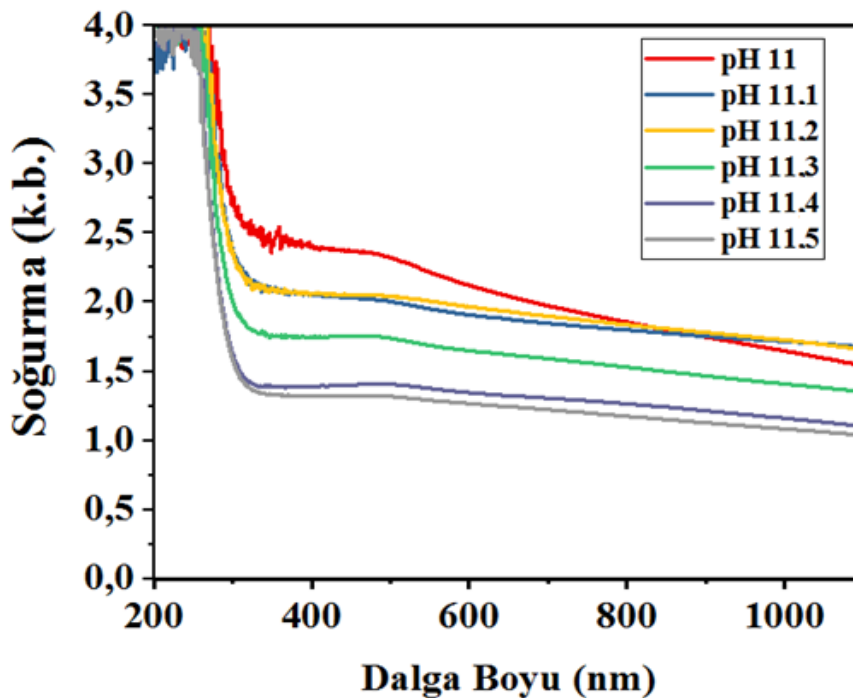
Çizelge 1. Değişken pH ortamında elde edilen CdO ince filmlerin (111) düzlemi için hesaplanan kalınlık, gözlenen 2θ , FWHM ve D değerleri.

Numune	Kalınlık (nm)	Gözlenen 2θ (°)	FWHM	Gözlenen D (nm)
pH 11.0	1359	33.80	0.514	29.49
pH 11.1	1610	33.60	0.173	87.75
pH 11.2	1220	33.78	0.604	25.09
pH 11.3	1447	33.74	0.528	28.67
pH 11.4	1340	33.84	0.445	34.07
pH 11.5	1013	33.82	0.504	30.04

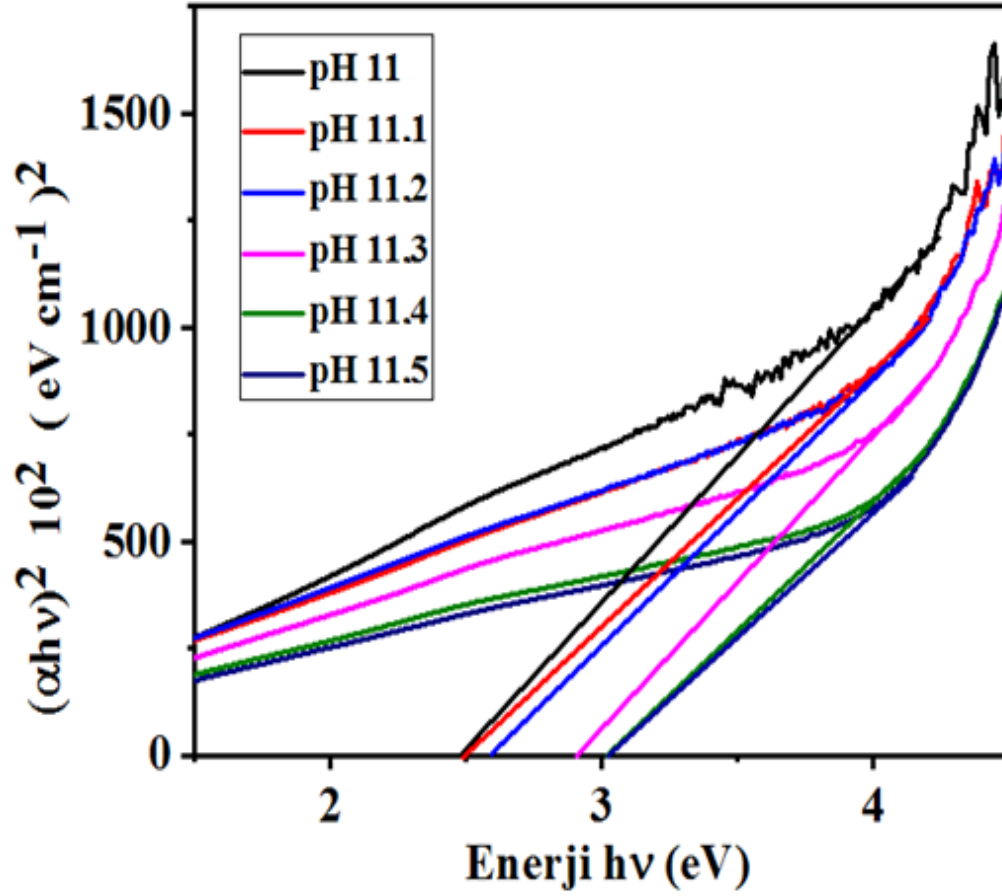
Çizelge 1’den görüleceği üzere numunelerin D değerleri pH değerinin değişimi ile önemli derecede değişim sergilemiştir. Bu değişim pH değerinin değişiminden kaynaklanmaktadır. Bu çözeltinin farklı pH değerlerinin CdO filmlerinin yüzey morfolojisi üzerinde bir etkisi olduğunu ortaya koymaktadır (Güney ve İskenderoğlu, 2018 ; Cavusoglu, 2018).

Büyütülen CdO ince filmlerin optik band aralıklarının nasıl değiştiğini belirlemek için soğurma ölçümleri alınmış ve Şekil 4’de bu ölçüm sonuçları gösterilmiştir.

Soğurma grafiğinden de görüleceği üzere pH değerinin artışı ile birlikte soğurma şiddeti azalma sergilemiştir. Bu durumun pH değişimi ile birlikte XRD ölçümlerinde gözlenen kristal yapıda meydana gelen değişimden kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4. Değişken pH ortamında elde edilen CdO ince filmlerin soğurma grafikleri



Şekil 5. Değişken pH ortamında elde edilen CdO ince filmlerin $(\alpha hv)^2$ karşı hv grafiği

Direkt band aralığına sahip ince filmlerin (Ilıcan ve ark., 2005), soğurma katsayıları (α) ile yasak enerji aralıkları (E_g) arasındaki ilişki;

$$(\alpha hv) = A(hv - E_g)^{1/2} \quad (2)$$

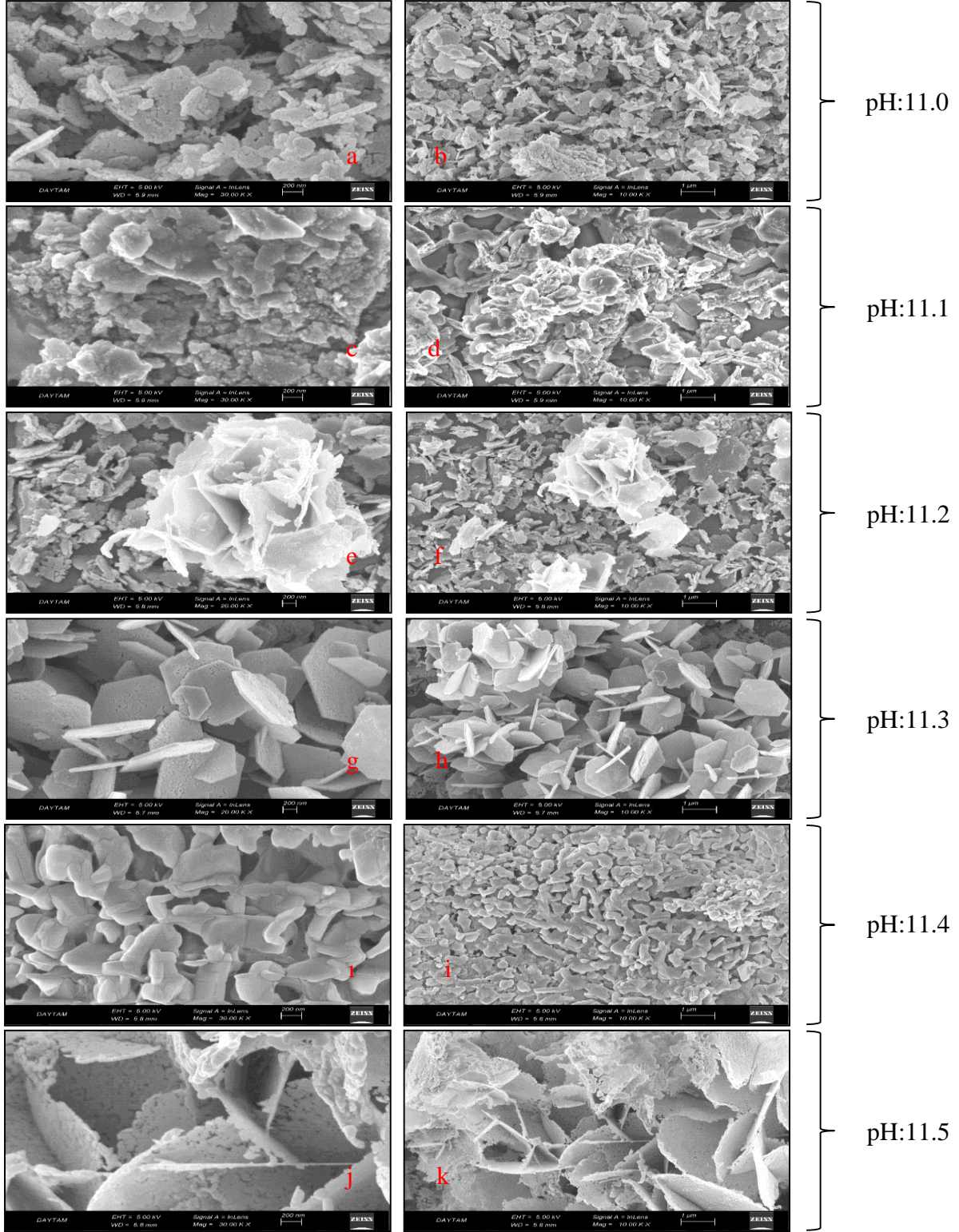
eşitliği ile verilir (Güney ve İskenderoğlu, 2018 ; Subramanyam ve ark., 1999). Burada hv foton enerjisi, A ise bağımsız bir sabittir. Bu ifadeye göre, malzemelerin direk yasak enerji aralığı, $(\alpha hv)^2-hv$ grafiğindeki lineer bölgenin $\alpha=0$ da x

eksenini kestiği noktada bulunabilir. Bu dikkate alınarak CdO ince filmler için, optik soğurma ölçümleri kullanılarak çizilen $(\alpha hv)^2-hv$ grafiği Şekil 5'te verilmektedir. Şekil 5'den yola çıkılarak band aralıklarının değişimi Çizelge 2'de verilmiştir.

Çizelge 2'den görüleceği üzere pH değerinin artışı ile birlikte elde edilen CdO ince filmlerin bant aralıkları artış sergilemektedir.

Çizelge 2. Değişken pH ortamında elde edilen CdO ince filmlerin (111) düzlemi için hesaplanan E_g değerleri

Numune	pH 11.0	pH 11.1	pH 11.2	pH 11.3	pH 11.4	pH 11.5
$E_g(eV)$	2.48	2.49	2.59	2.88	3.02	3.03



Şekil 6. Değişken pH ortamında elde edilen CdO ince filmlerin SEM görüntüleri

Yüzey morfolojisi bir malzemenin elektronik, optik, sensör vs. gibi özelliklerine önemli derecede etki eden bir parametredir. Büyütülen CdO ince filmlerinin pH değişimi ile yüzey değişimlerini gözlemlemek için SEM görüntüleri alınmış ve Şekil 6'da gösterilmiştir.

Şekil 6'dan görüleceği üzere numuneler içerisinde Şekil 6 (i),(i) diğerlerine nazaran daha homojen yapıdadır. Ayrıca numunelerin yüzey morfolojisi çözeltinin pH değerlerinin bir fonksiyonu olarak önemli ölçüde etkilenmiştir (Cavusoglu, 2018).

SONUÇ

Değişken pH ortamında büyütülen CdO ince filmler pH 11.0'dan başlayıp pH 11.5'e kadar 0.1 er artırılarak ince filmler üzerine pH etkisi yapısal, optik ve morfolojik olarak araştırılmıştır. XRD ölçümleri tüm CdO ince filmlerin (111), (200), (220) ve (311) düzlemlerine sahip kübik yapıda oluştuğunu göstermiştir. Soğurma ölçümleri neticesinde yapılan hesaplamalarla elde edilen pH artışı ile band aralıklarında artış gözlenmiştir. Bu durum, numunelerin uygulamalarda kullanım amacına göre istenilen değerlere ayarlanabilmesini sağlamaktadır. Bu ancak belirli sınırlar çerçevesinde yapılabilmektedir. Bu duruma ek olarak, yüzey morfolojisinin pH değişimi ile önemli derecede değiştiği ve buna bağlı olarak da malzemelerin farklı özelliklerinin iyileştirilebileceğini göstermektedir.

Bu sonuçlar kadmiyum bazlı optoelektronik cihazların özelliklerini kontrol etmek ve geliştirmek için çok pratik olduğunu göstermiştir.

KAYNAKLAR

Akaltun Y, Cayır T, 2015. Fabrication and characterization of NiO thin films prepared by SILAR method. *Journal of Alloys and Compounds*. 625(2): 144–148.

Anwar S, Mishra B, 2015. Effect of bath temperature on PbSe thin films prepared by chemical synthesis. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 40, 910-916.

Aydın R, Sahin B, 2017. Farklı Oranlarda Tiyöre Katkısının Nanoyapılı Kadmiyum Oksit (CdO) Filmlerin Fiziksel Özellikleri Üzerine Etkisinin İncelenmesi. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 21(3): 974-979.

Aydın R, Sahin B, Bayansal F, 2016. Sodium dodecyl sulfate-assisted SILAR synthesis of nanostructured cadmium oxide films. *Ceramics International*, 42 (10) : 11822–11826

Bhosale CH, Kambale AV, Kokate AV, Rajpure KY, 2005. Structural, optical and electrical properties of chemically sprayed CdO thin films. *Mater. Sci. Eng. B* 122 (1) : 67–71.

Bulakhe RN, Shinde NM, Thorat RD, Nikam SS, Lokhande CD, 2013. Deposition of copper iodide thin films by chemical bath deposition (CBD) and successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) methods. *SciVerse Science Direct Current Applied Physics*, 13(8): 1661-1667

Chaudhari K, Gosavi N, Deshpande N, Gosavi S, 2016. Chemical synthesis and characterization of CdSe thin films deposited by SILAR technique for optoelectronic applications. *J. Sci. Adv. Mater. Devices* 1(4), 476–481

Cavusoglu H, 2018. Structural, morphological and optical studies of nanostructured cadmium oxide films: the role of pH. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29(15). 12777-12784.

Cavusoglu H, Aydın R, Sahin B, 2019. A comparative study on cobalt and aluminum as a dual doping element for CdO films. *Ceramics International*, 45(1), 899-906.

Dakhel AA, 2018. Electro-optical properties of hydrogenated Si-doped CdO. *J. Electron. Mater.* 47(1): 773–777.

Eskandari A, Jamali-Sheini F, 2018. Sonochemical synthesis of Cu-doped CdO nanostructures and investigation of their physical properties. *Mater. Sci. Semicond. Process*, 74 (2) : 210–217.

Ganjiani Z, Jamali-Sheini F, Yousefi R, 2016. Electrochemical synthesis and physical properties of Sn-doped CdO nanostructures. *Superlattice. Microst*, 100 (3):988–996.

Goodenough JB, Hamnett A, Huber G, Hullinger F, Leiss M, Ramasesha SK, Werheit H, 1984. *Physics of non-tetrahedrally bonded binary compounds III/Physik Der Nicht-Tetraedrisch Gebundenen Binären Verbindungen III*. Springer Science & Business Media.

Guney H, Duman C, 2016. Influence of Te and Se doping on ZnO films growth by SILAR method. *AIP Conference Proceedings* Vol.1726. No. 1. p. 020122.

- Guney H, İskenderoğlu D, 2017. SILAR yöntemi ile büyütülen katkısız ve Zn katkılı CdO yarıiletken ince filmlerinin yapısal, optik ve morfolojik özelliklerinin incelenmesi. *Sakarya University J. Sci*, 21 1544–1549.
- Guney H, İskenderoğlu D, 2018. Synthesis of MgO thin films grown by SILAR technique. *Ceramics International*, 44 (7) : 7788-7793.
- Hymavathi B, Kumar BR, Rao TS, 2018. Post-Annealing effects on surface morphological, electrical and optical properties of nanostructured Cr-doped CdO thin films. *J. Electron. Mater*, 47 (1) : 503–511.
- Ilıcan S, Caglar, Y, Caglar, M, 2005. CdZnS ve ZnO yarıiletken filmlerinin yasak enerji aralıkları *Sakarya University Journal of Science*, 9(1), 48-54.
- Nasser R, Othmen WBH, Elhouichet H, Férid M, 2017. Preparation, characterization of Sb-doped ZnO nanocrystals and their excellent solar light driven photocatalytic activity. *Applied Surface Science*, 393 (2) : 486–495.
- Rajesh N, Kannan JC, Krishnakumar T, Bonavita A, Leonardi SG, Neri G, 2015. Microwave irradiated Sn-substituted CdO nanostructures for enhanced CO₂ sensing. *Ceramics International*, 41(10) : 14766-14772.
- Raj DS, Jayaprakash R, Prakash T, Neri G, Krishnakumar T, 2013. Impact of n-heptane as surfactant in the formation of CdO nanowires through microwave combustion. *Appl. Surf. Sci*, 266 (1) : 268–271.
- Sahin B, Bayansal F, Yuksel M, Cetinkara HA, 2014. Influence of annealing to the properties of undoped and Co-doped CdO films. *Mater. Sci. Semicond. Process*, 18 (2) : 135–140.
- Sahin B, Kaya T, 2016. Enhanced hydration detection properties of nanostructured CuO films by annealing. *Microelectronic Engineering*, 164 (8) : 88–92.
- Subramanyam K, Naidu S, Uthanna S, 1999. Effect of substrate temperature on the physical properties of DC reactive magnetron sputtered ZnO films. *Optical Materials*, 13(2), 239-247.
- Suryanarayana CV, Lakshmanan AS, Subramanian V, Krishnakumar R, 1986. Preparation of thin film electrodes for electrochemical solar cells-chemical bath deposition. *Bull. Electrochem*, 2 (1) : 57–58.
- Terasako T, Ohmae K, Yamane M, Shirakata S, 2014. Carrier transport in undoped CdO films grown by atmospheric-pressure chemical vapor deposition. *Thin Solid Films*, 572 (2) : 20–27.
- Turgut G, 2017. An investigation of Pb-contribution effect on the characteristic features of CdO films coated with a sol-gel spin coating technique. *J. Mater. Sci. Mater. Electron*, 28 (22) : 16992–17001.
- Yakuphanoglu F, 2011. Synthesis and electrooptic properties of nanosized-boron doped cadmium oxide thin films for solar cell applications. *Solar Energy*, 85 (11) : 2704– 2709
- Zhu Y, Lei P, Zhu J, Han J, 2016. Influences of indium doping and annealing on microstructure and optical properties of cadmium oxide thin films. *Applied Physics A*, 122(4) : 410-421.