

	SAKARYA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ <i>SAKARYA UNIVERSITY JOURNAL OF SCIENCE</i>		
	e-ISSN: 2147-835X Dergi sayfası: http://www.saujs.sakarya.edu.tr		
	<u>Geliş/Received</u> 15-05-2017 <u>Kabul/Accepted</u> 23-10-2017	<u>Doi</u> 10.16984/saufenbilder.312291	

SILAR yöntemi ile büyütülen katkısız ve Zn katkılı CdO yarıiletken ince filmlerinin yapısal, optik ve morfolojik özelliklerinin incelenmesi

Harun Güney^{*1}, Demet İskenderoğlu

ÖZ

Yapılan çalışmada SILAR yöntemi ile oda sıcaklığında katkısız ve farklı oranlarda Zn katkılı CdO yarıiletken ince filmlerinin büyütülebildiği gösterilmiştir. Numunelerde Zn katkısının yapısal, optik ve morfolojik özelliklere nasıl etki ettiğinin gözlemlenebilmesi için numunelerin XRD, soğurma ve SEM ölçümleri alınmıştır. XRD ölçümleri ile numunelerin kübik yapıda ve 33° ve (111), 38° ve (200), 55° ve (220), 66° ve (311), 69° ve (222) derece ve düzlemlerde kristal yapıya sahip olduğu gözlenmiştir. Soğurma ölçümleri ile hesaplanan direkt band aralıklarının CdO yapısı içerisinde Zn katkısı ile önce azaldığı ve sonrasında Zn katkı oranına bağlı olarak arttığı gözlenmiştir. Alınan SEM ölçümleri ile katkısız ve Zn katkılı CdO yüzey morfolojisinin Zn katkısı ile değişim sergilediği gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Zn katkılı CdO, SILAR, yarıiletken, ince film

Investigation of structural, optical and morphological properties of undoped and Zn doped CdO semiconductor thin films grown by SILAR method

ABSTRACT

In the study, it was shown that undoped and Zn-doped CdO semiconductor thin films can be grown at room temperature by SILAR method. XRD, absorption and SEM measurements of the samples were taken to observe how the Zn addition affects the structural, optical and morphological properties of the samples. With XRD measurements it was observed that the samples had cubic structure and crystal structure at 33° and (111), 38° and (200), 55° and (220), 66° and (311), 69° and (222) degrees and planes respectively. It was observed that the direct band gaps calculated by the absorption measurements decreased with the Zn doping in the CdO structure and then increased with the Zn doping ratio. It was observed that the undoped and Zn-doped CdO surface morphology exhibited a change with the doping Zn.

Keywords: Zn doped CdO, SILAR, semiconductor, thin film

¹ Ağrı İbrahim Çeçen Üniversitesi, Merkezi Uygulama ve Araştırma Laboratuvarı, hguney@agri.edu.tr

2. DENEY (EXPERIMENT)

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Katkılı ve katkısız CdO nanoyapılar ve ince filmler son yıllarda özellikle büyüme şartlarına bağlı olarak morfolojilerinin, tanecik boyutlarının, film kalınlıklarının, direkt ya da indirekt band aralıklarının ayarlanabilmesi, yüksek geçirgenlik aralığına sahip olmaları, yüzey kontrolü, düşük dirençli olmaları, kimyasal kararlılıkları ve doğada bol bulunması gibi sahip olduğu avantajlarından dolayı son yıllarda bilim adamları tarafından üzerinde yoğun olarak çalışılan bir yarıiletkendir [1-5]. CdO ince filmler birçok uygulamada kullanılabilir. Örneğin; sensor uygulamalarında, güneş pili uygulamalarında, optik iletişimler, akıllı pencereler, fototransistörlerde, ısı aynalarında, düz panel ekranlarda, lityum iyon bataryalarda, katalizlerde kullanılmaktadır [1-2, 6-10].

Günümüzde CdO nano yapılar birçok yöntemle elde edilebilmektedir. Örneğin ultrasonik sprey piroliz [10], sol-jel spin kaplama [11] ve puls lazerle çöktürme yöntemi [12] gibi üretmek için her avantaj ve dezavantaja sahip çeşitli teknikler geliştirilmiştir. Bu sentez yöntemleri arasında, ardışık iyonik katman adsorpsiyonu ve reaksiyonu (SILAR) yöntemi, basit, güvenli, düşük sıcaklık ve uygun maliyetli bir çözüm yöntemi olduğu için nanoyapı hazırlığı için umut verici bir tekniktir. SILAR yönteminde katılama yapmak için katkı yapılacak olan organik ya da inorganik madde katyonik ve anyonik çözelti içerisine katılarak gerçekleştirilebilmektedir. Diğer bir avantajı ise kolaylıkla üçlü hatta dördü bileşikler yapılabilir [13]. En önemli farklılıklarından biri de taban malzeme tercihi olmayışı ve altlık boyutunun önemi olmayışıdır. SILAR yöntemi ile oda sıcaklığında büyüme işlemi gerçekleştirilebilmektedir.

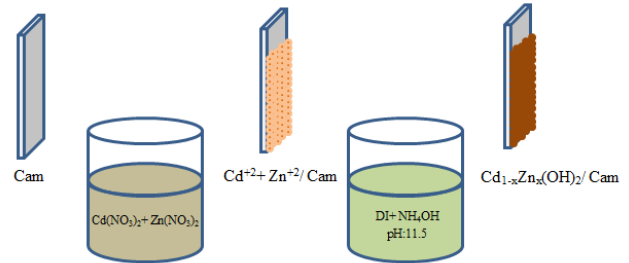
Yarıiletken malzemeler içerisine katılan katkı maddesi ile elektriksel, optik ve yapısal özellikleri kolayca değiştirilebilen ve istenildiği amaca uygun (belli sınırlar dâhilinde) ayarlanabilen malzemelerdir [14]. Yapılan çalışmada SILAR yöntemi ile oda sıcaklığında (diğer SILAR çalışmalarında oda sıcaklığının üzerinde örneğin: 85°C'de) CdO yarıiletkenine farklı oranlarda Zn katılması gerçekleştirilmiş ve bu Zn katkısının CdO yarıiletkeninin yapısal, optik ve morfolojik özelliklerine etkisi araştırılmıştır.

Deneysel çalışmaların başlangıcında altlık malzemeler olan cam altlığının temizleme işlemleri yapılacaktır.

Cam için; ultrasonik banyo içerisinde sırasıyla,

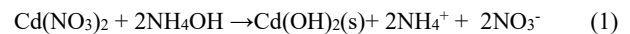
1. 5 dk 1/5 oranında seyreltilmiş H₂SO₄
2. 5 dk etanol
3. 5 dk deiyonize (DI) su.

Bir SILAR turu Şekil 1'de gösterildiği gibi uygulanmıştır. Bu yapılırken katyon çözeltisi olarak Cd²⁺ kaynağı olarak 0,1 M Cd(NO₃)₂ + 4H₂O çözeltisi ve katkı maddesi olan Zn²⁺ kaynağı olarak %0,5, %1, %2, %4 ve %8 oranlarında 0,1 M Zn(NO₃)₂ + 6H₂O çözeltisi kullanılmıştır. Diğer taraftan anyon çözeltisi olarak %28 seyreltilmiş amonyak (NH₄OH) çözeltisi ile pH değeri 11,5'e ayarlanmış DI su kullanılmıştır. Yaklaşık 30 sn katyon çözeltisi içerisine taban malzeme olarak kullanılan cam altlık daldırılarak yüzeyinde Cd²⁺ ve Zn²⁺ iyonlarının yüzeyde birikimi sağlanmıştır. Daha sonra bu iyonlar ile OH⁻¹ iyonlarının bir araya gelmesi ve CdZn(OH)₂ nanoyapılarının oluşması için cam altlık 30 sn anyonik çözeltiliye daldırılmıştır. Deney toplamda 20 turda tamamlanmıştır.

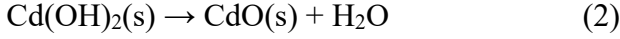


Şekil 1. Bir tam tur temsili deney şeması

Büyütme esnasında CdO nanoyapılarının büyüme reaksiyonunun aşağıdaki gibi olduğu düşünülmektedir. Katkısız CdO için nitratlı çözeltisi kullanıldığında olması beklenen denklem aşağıda verilmiştir.



Bu numunelere düşük oranlarda katyonik çözelti içerisine Zn(NO₃)₂ çözeltisi ilave edilerek katılama işlemi gerçekleştirilmiştir. Büyütülen numuneler 200 derece ve daha üzeri sıcaklıklarda laboratuvarımızda bulunan yüksek sıcaklık fırınında tavlandığında aşağıdaki reaksiyon gerçekleştiği düşünülmektedir.



CdO yarıiletkeni katkılı ve katkısız olarak bu şekilde SILAR yöntemi ile büyütülmüştür.

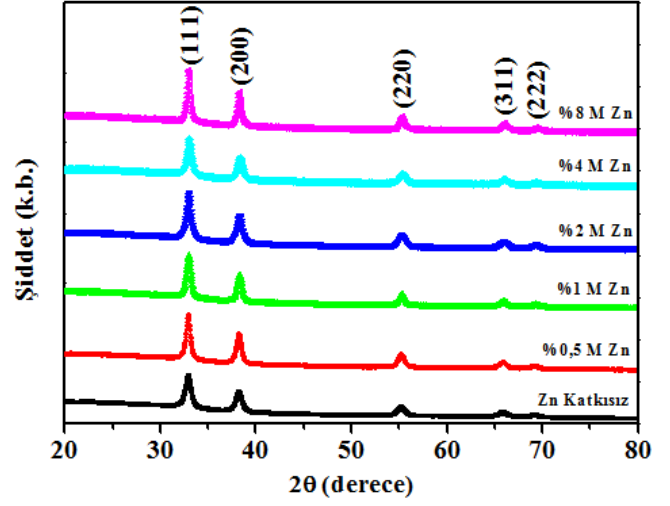
3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

3.1. X-Işını Kırınımı (XRD) analizi (X-Ray Diffraction Analysis)

CdO yarıiletkeninin yapılan Zn katkılama işlemi öncesi ve sonrasında alınan 2θ değeri 20 ve 80 derece arasında gerçekleştirilen tarama neticesinde ICSD standartları ve 03-065-2908 kart numarasına göre kübik yapıda olduğu tespit edilmiştir. Numunelerin hepsinin sahip olduğu XRD açılarının ve düzlemlerinin Şekil 2’de görüldüğü üzere yaklaşık ve sırasıyla; 33° ve (111), 38° ve (200), 55° ve (220), 66° ve (311), 69° ve (222) şeklinde olduğu görülmüştür. Bu pikler dışında Zn^{+2} iyonlarına ait piklerin olmamasının Zn^{+2} iyonlarının CdO kristal yapısına etki etmediği şeklinde yorumlanabilir [15]. Buradan görülmektedir ki Zn katkı maddesine ve oranına bağlı olarak kübik yapıda bir değişim olmamıştır. Fakat Şekil 2’de görüldüğü üzere piklerde genel olarak artma şeklinde gerçekleşmiştir ve bütün Zn katkılı CdO yarıiletkenlerinin ana piki olan (111) düzlem piklerinin katkısız CdO yarıiletkeninden fazla olduğu gözlenmiştir. Bu durum kristal yapı içerisinde Zn atomlarının kristal yapının iyileşmesine neden olduğu şeklinde yorumlanabilir. Yüksek ana yönelimin olduğu (111) düzlemi yardımı ile numunenin ortalama kristal boyutunu (D) tahmin etmek için Denklem 3’de gösterilen Scherer formülü kullanılmıştır;

$$D = \frac{0.94\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3)$$

Denklem 1’de verilen λ , $\text{CuK}\alpha$ radyasyonunun dalga boyu (1,5406 nm), β pik yarı yükseklik genişliği (FWHM) ve θ (111) maksimum pikinin açısı değeridir. Yapılan hesaplama sonucunda kristal boyutları Tablo 1’de görüldüğü gibi 21 nm ile 32 nm arasında değişmektedir. Bu genişlemenin Zn katkı maddesinden kaynaklandığı düşünülmektedir [15].



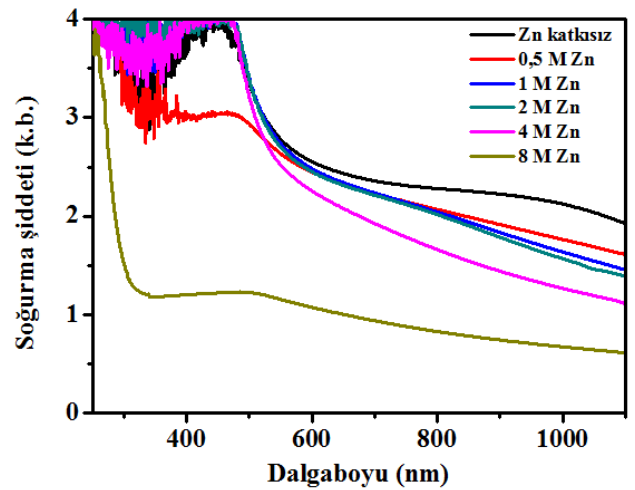
Şekil 2. Katkısız ve Zn katkılı CdO numunelerinin XRD grafikleri

Tablo 1. Numunelerin katkısız ve katkı durumlarına göre band aralıklarının ve parçacık boyutlarının değişimi.

Numune Adı	Band aralığı (eV)	2θ derece ($^\circ$)	FWHM	D (nm)	Örnek Eg [18]
Katkısız	2,28	32,968	0,648	21	2,54
0,5 M Zn	1,67	32,985	0,527	26	2,57
1 M Zn	2,13	32,989	0,519	27	2,59
2 M Zn	2,17	32,998	0,519	27	2,62
4 M Zn	2,25	33,012	0,481	29	2,59
8 M Zn	2,58	33,014	0,431	32	

3.2. Soğurma Ölçümleri (Absorption Measurements)

Yarıiletken materyallerin enerji band aralığını (E_g) analizi ve anlamak için en verimli araçlardan biri optik soğurma spektrumdur.



Şekil 3. Katkısız ve Zn katkılı CdO yarıiletkenlerinin soğurma grafiği

Numunelerin band aralıklarının tespiti soğurma ölçümleri alınmış ve dalgabuyuna göre değişimleri Şekil 3’de gösterilmiştir. Soğurma ölçümleri

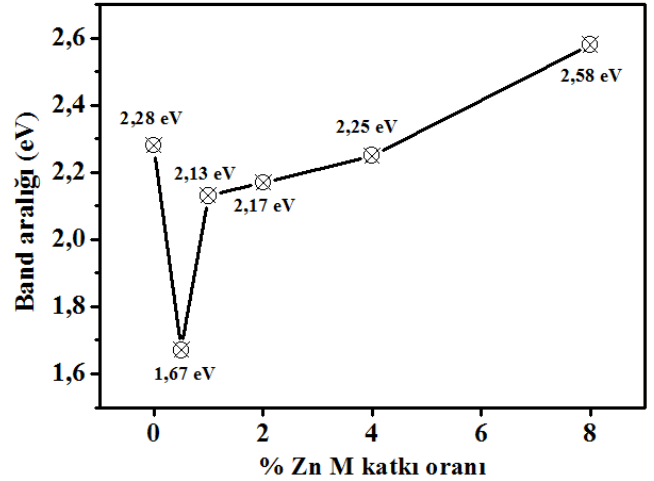
şağıdaki Denklem 4 yardımı ile band aralığı, direkt band aralığına sahip yarıiletkenler için ortak prosedürlere dayanan formül ile hesaplanmıştır.

$$(\alpha h\nu) = B(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (4)$$

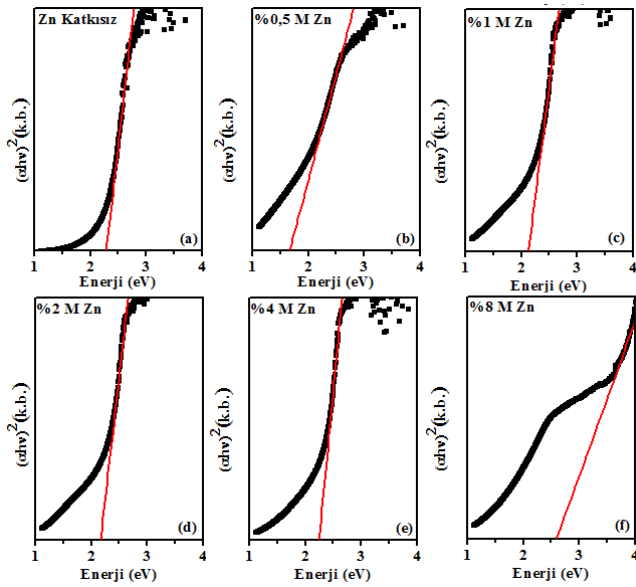
Denklem 4’de gösterilen α soğurma katsayısı, E_g optik band aralığı ve B sabit değerdir [16]. Yapılan hesaplama ile Şekil 4’de gösterilen soğurma katsayısının karesine karşı enerji grafiği elde edilmiştir.

Şekil 5’de görüldüğü üzere %0,5 M Zn katkısı ile birlikte band aralığında bir düşüş gerçekleşmiştir. Düşüşten sonra Zn katkı oranının artışı ile birlikte band aralığında bu düşüşten itibaren sürekli artarak UV bölgesine yani maviye doğru kaymıştır. Bu kayma ile ilgili olarak Zaoui ve arkadaşları yaptıkları teorik çalışmalarında Zn katkısı ile birlikte band aralığının arttığını hesaplamışlardır. Zn katkılı CdO ince filmlerin direkt band aralıklarının maviye doğru kayması taşıyıcı konsantrasyonda bir artışa neden olduğu söylenilebilir ve bu durum Burstein-Moss (BM) etkisi olarak bilinir [15, 17].

bulduğumuz band aralıklarından oldukça farklıdır. Bunun nedeninin ise büyütme yöntemine bağlı olarak oluşan kristal yapılar, kusurlar, hatta çözeltilerden olduğu düşünülmektedir. Bunun yanısıra Aydın ve Şahin SILAR yöntemi ile yaptıkları çalışmalarında katkısız CdO ince filmi için bizim bulduğumuz band aralığına yakın 2,25 eV bulmuşlardır [19].



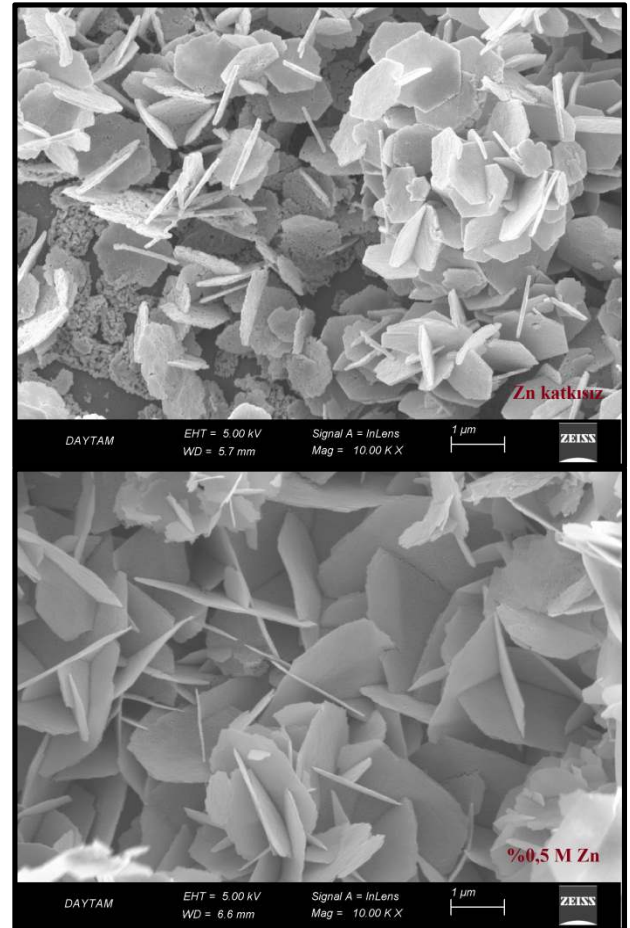
Şekil 5. Katkısız ve Zn katkılı CdO yarıiletkenlerinin band aralıklarının değişimi karşı band aralıklarının Zn katkı oranına karşı değişim grafiği

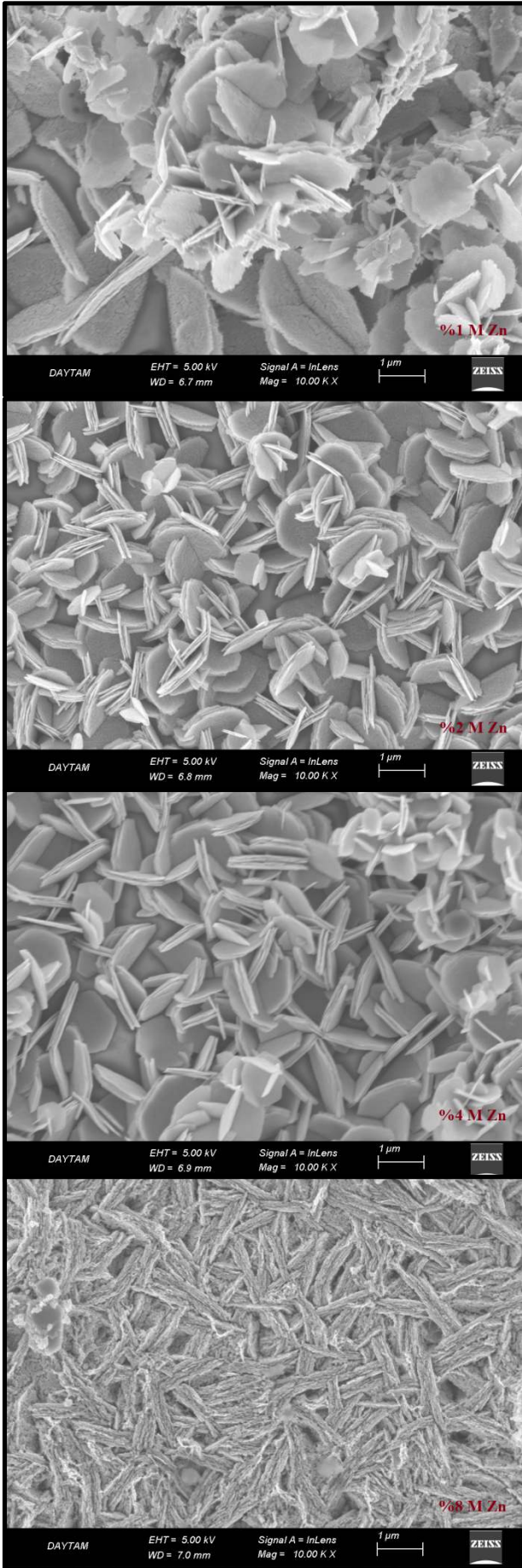


Şekil 4. a) katkısız, b) %0,5 katkılı, c) %1, d) %2, e) %4, f) %8 Zn katkılı CdO yarıiletkenlerinin band aralığı değişimleri

Yahia ve arkadaşları yaptıkları çalışmalarında bizim yaptığımız çalışmaya benzer fakat sol-jel spin kaplama yöntemi ile çalışma gerçekleştirmişlerdir [18]. Çalışmalarında yüzde ağırlık olarak bizim çalışmamızdaki gibi katkısız ve %1, %2, %3 ve %4 Zn katkılı CdO ince filmleri büyütmüşler ve buldukları band aralıkları Tablo 1’de gösterilmiştir. Bu band aralıkları bizim

3.3. SEM Görüntüleri (SEM Images)





Şekil 6. Numunelerin 10.000 kat büyütülmüş SEM fotoğrafları

Katkısız ve Zn katkılı CdO yarıiletkenlerinin katkı öncesi ve sonrası yüzey morfolojilerinde değişim olup olmadığı ile ilgili bilgi sahibi olabilmek için numunelerin Şekil 6'da gösterildiği gibi 10.000 defa büyütülmüş yüzey görüntüleri alınmıştır.

Şekli 6'da numunelerin XRD sonucunda çıkan kübik yapılarının bir araya gelerek altıgen yapıları oluşturduğu gözlenmektedir. Bu yapılar Zn katkı oranının artışı ile değişim sergilemiş ve %0,5 M Zn katkısından sonrakilerde yan yana oluşumlar gözlenmiştir. Zn konsantrasyonunun artışı ile taneler yığılmış ve en son %8 M Zn katkısı ile biçimsiz bir yapı oluşmuştur. Genel olarak bütün Zn katkıları yapının değişimine neden olmuş ve yüksek konsantrasyonlarda yapının düzeninin bozulduğu görülmektedir.

4. SONUÇ (CONCLUSION)

Yapılan çalışmada oda sıcaklığında SILAR yöntemi ile büyütülen CdO yarıiletkenine %0,5, %1, %2, %4 ve %8 M oranlarda Zn katkısı gerçekleştirilmiştir. Alınan XRD ölçümleri sonucunda yapıda yer alan Zn katkısı ile kristal yapının iyileştiği gösterilmiştir. Soğurma ölçümlerinden hesaplanan direkt band aralıklarının %8 M Zn katkı oranına kadar değiştirilebildiği hatta artırılabilirdiği ve bu aralıkta istenilen band aralığına sahip Zn katkılı direkt band aralığına sahip CdO büyütülebileceği gösterilmiştir. Böylece SILAR yöntemi ile oda sıcaklığında büyütülen Zn katkılı CdO yarıiletken ince filmlerinin band aralıklarının değiştirilebilmesi fotovoltaik güneş pilleri ve diğer optoelektronik cihazlar için uygulanma potansiyeline sahip olduğunu göstermektedir.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENTS)

Bu çalışma Ağrı İbrahim Çeçen Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi (Proje No: MYO.17.001) tarafından desteklenmiştir.

KAYNAKÇA (REFERENCES)

- [1] Z. Zhang, D. A. Blom, Z. Gai, J. R. Thompson, J. Shen, S. Dai, High-yield solvothermal formation of magnetic CoPt alloy nanowires. Journal of the American Chemical Society, 125(25), 7528-7529, 2003.

- [2] B. Şahin, F. Bayansal, M. Yüksel, H. A. Çetinkara, Influence of annealing to the properties of un-doped and Co-doped CdO films. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 18, 135-140, 2014.
- [3] R. S. Rusu, and G. I. Rusu, On the electrical and optical characteristics of CdO thin films. *Journal of optoelectronics and Advanced materials*, 7(2), 823-828, 2005.
- [4] R. R. Salunkhe, and C. D. Lokhande, Effect of film thickness on liquefied petroleum gas (LPG) sensing properties of SILAR deposited CdO thin films. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 129(1), 345-351, 2008.
- [5] B. Sahin, F. Bayansal, M. Yüksel, A novel approach to enhancement of surface properties of CdO films by using surfactant: dextrin. *Philosophical Magazine*, 95(34), 3888-3895, 2015.
- [6] B. Sahin, F. Bayansal, M. Yüksel, H. A. Çetinkara, Influence of annealing to the properties of un-doped and Co-doped CdO films. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 18, 135-140, 2014.
- [7] A. A. Ziabari, and F. E. Ghodsi, Optical and Structural Studies of Sol-Gel Deposited Nanostructured CdO Thin Films: Annealing Effect. *Acta Physica Polonica A*, 120(3), 536-540, 2011.
- [8] J. Feng, S. Xiong, Y. Qian, L. Yin, Synthesis of nanosized cadmium oxide (CdO) as a novel high capacity anode material for Lithium-ion batteries: influence of carbon nanotubes decoration and binder choice. *Electrochimica Acta*, 129, 107-112, 2014.
- [9] M. M. Rahman, S. B. Khan, H. M. Marwani, A. M. Asiri, K. A. Alamry, M. A. Rub, A. Khan, A.A.P. Khan, N. Azum, Facile synthesis of doped ZnO-CdO nanoblocks as solid-phase adsorbent and efficient solar photo-catalyst applications. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(4), 2278-2286, 2014.
- [10] I. Akyuz, S. Kose, E. Ketenci, V. Bilgin, F. Atay, Optical, structural and surface characterization of ultrasonically sprayed CdO: F films. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(5), 1947-1952, 2011.
- [11] R. K. Gupta, F. Yakuphanoglu, F. M. Amanullah, Band gap engineering of nanostructure Cu doped CdO films. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 43(9), 1666-1668, 2011.
- [12] B. J. Zheng, J. S. Lian, L. Zhao, Q. Jiang, Optical and electrical properties of Sn-doped CdO thin films obtained by pulse laser deposition. *Vacuum*, 85(9), 861-865, 2011.
- [13] H. Güney, and Ç. Duman, Influence of Te and Se doping on ZnO films growth by SILAR method. *AIP Conference Proceedings (Vol. 1726, No. 1, p. 020122)*, 2016.
- [14] H. Güney, ZnO'nun Seyreltilmiş Manyetik Yarıiletken Olarak Elektrokimyasal Yöntemle Büyütülmesi Ve Karakterizasyonu. Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Doktora Tezi, 2012.
- [15] K. Usharani, and A. R. Balu, Structural, optical, and electrical properties of Zn-doped CdO thin films fabricated by a simplified spray pyrolysis technique. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 28(1), 64-71, 2015.
- [16] H. Gomez, A. Maldonado, M. D. L. L. Olvera, D. R. Acosta, Gallium-doped ZnO thin films deposited by chemical spray. *Solar energy materials and solar cells*, 87(1), 107-116, 2005.
- [17] A. Zaoui, M. Zaoui, S. Kacimi, A. Boukourt, B. Bouhafs, Stability and electronic properties of Zn_xCd_{1-x}O alloys. *Materials Chemistry and Physics*, 120(1), 98-103, 2010.
- [18] I. S. Yahia, G. F. Salem, J. Iqbal, F. Yakuphanoglu, Linear and nonlinear optical discussions of nanostructured Zn-doped CdO thin films. *Physica B: Condensed Matter*, 511, 54-60. 2017.
- [19] R. Aydın, B. Şahin, Comprehensive research on physical properties of Zn and M (M: Li, Na, K) double doped cadmium oxide (CdO) nanostructures using SILAR method, *Ceramics International* 43 (2017) 9285–9290