

Farklı Oranlarda Tiyöüre Katkısının Nanoyapılı Kadmiyum Oksit (CdO) Filmlerin Fiziksel Özellikleri Üzerine Etkisinin İncelenmesi

Raşit AYDIN^{*1}, Bünyamin ŞAHİN²

¹Selçuk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, 42075, Konya

²Mustafa Kemal Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, 31034, Hatay

(Alınış / Received: 19.01.2017, Kabul / Accepted: 18.04.2017, Online Yayınlanma / Published Online: 06.05.2017)

Anahtar Kelimeler

Kadmiyum Oksit (CdO),
Tiyöüre,
SILAR,
Sürfaktan

Özet: Bu çalışmanın amacı nanoyapılı CdO filmlerin fiziksel özelliklerine tiyöüre konsantrasyonunun etkisini incelemektir. Bunun için farklı tiyöüre konsantrasyonlarındaki (%0, 0.5, 1 ve 2) dört seri CdO film soda lime cam altlık üzerine SILAR tekniği kullanılarak büyütüldü. Bu filmlerin morfolojileri, kristal yapıları ve optik özellikleri sırasıyla MM, XRD ve UV-visible spektroskopik teknikleri ile karakterize edilmiştir. MM görüntüleri tiyöüre konsantrasyonunun nanoyapılı CdO filmlerin yüzey morfolojilerini etkilediğini göstermektedir. CdO filmlerinin düzlemlerinin tercihli yöneliminin tiyöüre konsantrasyon değerine kuvvetle bağlı olduğunu XRD analizinden elde edilen sonuçlar ortaya koymaktadır. UV-vis analizinden, tiyöüre miktarı arttıkça CdO filmlerinin optik enerji bant aralığının (E_g) önce azaldığı ve daha sonra tekrar artan konsantrasyonla arttığı belirlenmiş ve bu enerji değerlerinin (2.25 - 2.13) eV aralığında olduğu bulunmuştur.

Investigation of Effect of Thiourea Addition in Different Rates on the Physical Properties of Nanostructured Cadmium Oxide (CdO) Films

Keywords

Cadmium Oxide (CdO),
Thiourea,
SILAR,
Surfactant

Abstract: The purpose of this study is to investigate the influence of thiourea concentration on physical properties of the nanostructured CdO films. Four series CdO films were deposited on soda lime glass substrate by using SILAR technique at different Thiourea concentrations of 0, 0.5, 1 and 2%. The morphologies, crystal structures and optical properties of these films have been characterized using MM, XRD, and UV-visible spectroscopy. From the MM images showed that thiourea concentration influence the morphologies of the nanostructures. The results obtained from XRD analysis showed that the growth preferred orientation of the CdO films strongly depend on thiourea concentrations value. From UV-vis analysis it was found that the optical energy band gap (E_g) of the CdO films changes with the amount of thiourea and it was in the range of (2.25 - 2.13) eV.

1. Giriş

Saydam iletken oksit malzemeler, çeşitli teknolojik uygulamalardaki kullanım imkânları nedeniyle pek çok araştırmacı tarafından yoğun olarak incelenmiştir [1-3]. Bu malzemeler arasında Kadmiyum oksit (CdO) bir n-tipi yarıiletken olup oda sıcaklığında yaklaşık ~2.2 eV direkt bant aralık değerine sahiptir [4]. CdO, yüksek elektriksel iletkenliğe, güneş spektrumunun görünür bölgesindeki optik geçirgenliğe ve yüksek taşıyıcı hareketliliğine sahip ilginç bir yarı iletken oksit malzemedir. Bu nedenle CdO güneş pilleri, akıllı pencereler, fototransistörler, ısı aynaları ve gaz

sensörleri gibi geniş bir uygulama alanına sahiptir [5-9].

CdO filmlerini sentezlemek ve analiz etmek için püskürtme, kimyasal buhar biriktirme, fiziksel buhar biriktirme, darbeli lazer biriktirme ve ardışık iyonik tabakalı adsorpsiyon ve reaksiyon (SILAR) gibi çeşitli büyütme teknikleri kullanılmıştır [10-13]. Bu yöntemler arasında SILAR nispeten basit, çevre dostu, güvenli, düşük sıcaklık uyumlu ve uygun maliyetli olduğu için umut verici bir tekniktir [14,15].

Çözelti tabanlı sentezlenen CdO filmlerin yapısal, optik, elektriksel ve morfolojik özelliklerini

*İlgili yazar: raydin@selcuk.edu.tr

değiştirmek için çeşitli yöntemler vardır. Bu metotlardan biri, çözelti tabanlı sentez için büyütme banyosunda bazı organik katkı maddeleri kullanmaktır. Genel olarak, sulu çözelti büyütme yöntemlerinde katkı maddeleri yüzey morfolojisi, kristal yapısı ve tanecik boyutunu kontrol etmek ve çözelti kalitesini ayarlamak için kullanılır. Yüzey aktif maddeler, sıvıların yüzey gerilimlerini etkilerler. Bu katkı maddeleri sulu çözeltiye ilave edilip çözündüğünde çözeltilerin yüzey gerilimini de değiştirir. Çözeltiye ilave edilen katkı maddelerinin deposit (tortu) kalitesini ayarladığı ve filmlerin morfoloji ve fiziksel özellikler gibi parametrelerini iyileştirdiği bilinmektedir. Dolayısıyla çözelti bazlı film üretme yöntemlerinde bu maddeler filmlerin kalitesini ayarlamak için çözeltiye ilave edilirler [16-18].

Bu katkı maddeleri arasında Tiokarbamid olarak da adlandırılan tiyöüre, $SC(NH_2)_2$ veya CH_4N_2S formüllü bir organosülfür bileşiğidir. Yapısal olarak üreye benzer ancak üredeki oksijen atomunun bir sülfür atomuyla değiştirilmesiyle oluşur. Tiyöüreler, renksiz, daha az zehirli, suda kolaylıkla çözünen ve tadı acı olan bir maddedir ve kimya, tarım ve tıp gibi pek çok alanda önemli uygulamaları olan organik bileşiklerdir [19,20].

Bu bilgilerin ışığında araştırma grubumuz tarafından önceki çalışmamızda yaygın kullanıma sahip organik katkı maddelerinden olan Sodyum Dodesil Sülfat (SDS) konsantrasyonunun CdO filmlerin yapısal, morfolojik ve optik özellikleri üzerine etkileri araştırılıp yayına dönüştürülmüştür [21]. Yine aynı şekilde literatürde sıkça kullanımı olan tiyöürenin CdO filmlerin yapısal, morfolojik ve optik özellikleri üzerine etkilerinin incelenmediğini tespit ettik. Bu bilgiden yola çıkarak bu çalışmada ilk defa SILAR yöntemi aracılığı ile büyütülen CdO filmlerin yapısal, morfolojik ve optik özellikleri üzerine tiyöüre konsantrasyonlarının etkisi araştırılarak aşağıdaki gibi rapor edilmiştir.

2. Materyal ve Metot

Dört seri nanoyapılı CdO filmler cam altlıklar üzerine SILAR metodu kullanılarak büyütüldü. Kullanılan cam altlıklar düşük yüzey pürüzlülük değerinde ve yüksek saflıkta soda lime cam altlık olup (soda lime glass substrates) temizlenmesi işlemleri sırasıyla seyreltik sülfürik asit çözeltisi (H_2SO_4 : H_2O , 1:5 hacimce), aseton ve saf su ile 5 dakika boyunca ultrasonik banyoda temizlenerek gerçekleştirildi. CdO filmlerin sentezlenmesi için 0.1 M kadmiyum asetat çözeltisi, 100 ml saf su içerisinde (18 M Ω cm) kadmiyum asetat dihidrat tuzu ($Cd(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$) ve çeşitli miktarlarda tiyöüre eklenerek hazırlandı. Daha sonra manyetik bir karıştırıcıda oda sıcaklığında birkaç dakika karıştırılarak çözeltinin şeffaf bir renk alması sağlandı. Çözeltileri karıştırdıktan sonra, çözeltinin pH değeri amonyak eklenerek yaklaşık olarak 12.0'a ayarlandı. Çözeltiler, 85 °C'ye kadar ısıtıldı ve

$Cd(OH)_2$ filmlerinin büyümesi süresince bu sıcaklık değerinde sabit tutuldu. Temizlenen soda lime cam altlıklar sırasıyla 20 s süre ile çözelti, sıcak su, çözelti ve sıcak su içerisine ardışık olarak daldırılarak bir döngü işlemi gerçekleştirilmiş oldu. $Cd(OH)_2$ filmleri elde etmek için bu şekilde 10 SILAR döngüsü yapıldı. Daha sonra elde edilen $Cd(OH)_2$ filmler 350 °C fırında 45 dakika boyunca tavlansak CdO ya dönüştürüldü.

3. Sonuçlar

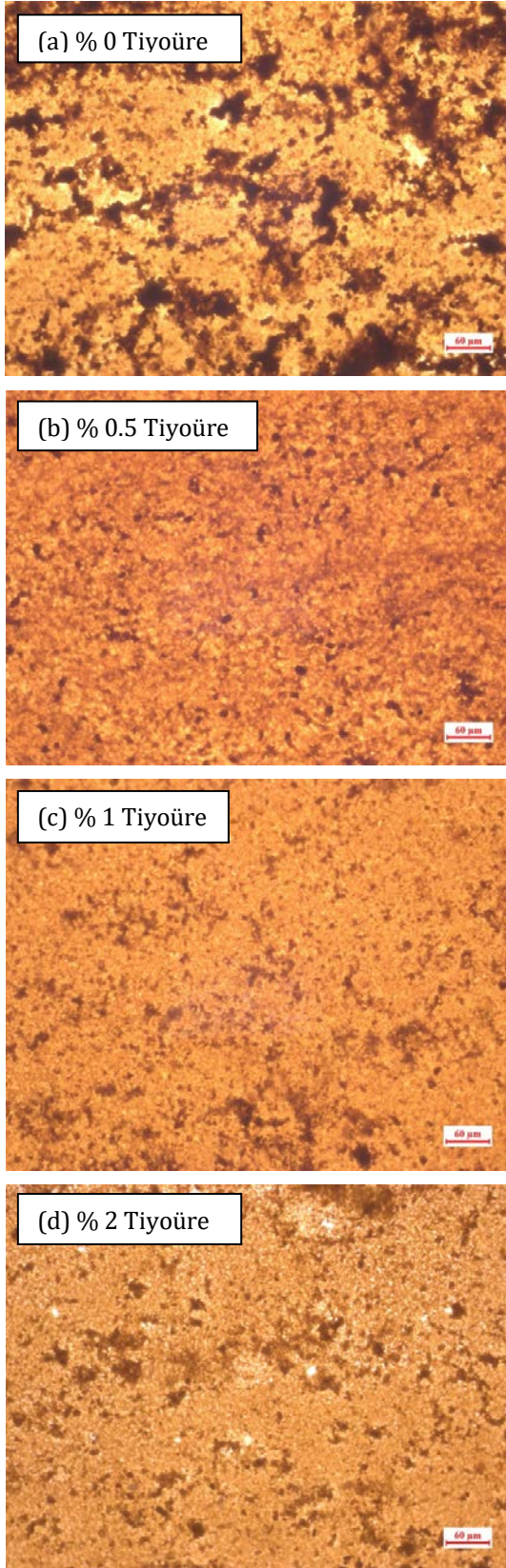
3.1. Metalurjik mikroskop (MM) görüntüleri

Tiyöüre konsantrasyonlarına bağlı olarak CdO filmlerin yüzey morfolojilerindeki değişiklikler metalurjik mikroskop ile incelendi.

Şekil 1 (a-d) sırasıyla %0, 0.5, 1 ve 2 tiyöüre konsantrasyonlarına sahip CdO filmlerinin MM görüntülerini göstermektedir. Şekil 1(a)'daki mikroskop görüntüsünde karanlık ve çukur bölgelerin çok olduğu görülmektedir. Buradan tiyöüresiz filmin yüzeyinin diğerlerine göre homojen olmayan dağılım ortaya koyduğu anlaşılmaktadır. Şekil 1(b,c)'de CdO filme %0.5 ve 1 oranlarında Tiyöüre ilave edilmesiyle çukur ve karanlık bölgelerin yoğunluğunun azaldığı ve filmin daha homojen ve pürüzsüz bir duruma geldiği açıkça görülmektedir. Ancak CdO filme %2 oranında tiyöüre ilave edilmesiyle karanlık ve parlak bölgelerin yeniden belirginleşmeye başlayarak yüzey pürüzlülüğünün arttığı, filmin homojenliğinin daha da azaldığı gözlenmekte olup bu durum Şekil 1(d)'de net bir biçimde görülmektedir. Buradan %1 konsantrasyon değerinin üzerinde tiyöüre eklenmesiyle CdO filmlerin yüzey morfolojisindeki olumlu ilerlemenin zayıflamaya başladığı anlaşılmaktadır. Böylece tiyöüre ilavesinin nanoyapılı CdO filmlerin yüzey morfolojisi üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu net bir biçimde görülmektedir.

3.2. X- ışını kırınımı (XRD) analizi

Tiyöüresiz ve farklı miktarlarda tiyöüre eklenmiş CdO filmlerinin kristal yapılarını incelemek için XRD analizleri kullanılmıştır. Şekil (2), büyüme çözeltisi içerisinde farklı tiyöüre konsantrasyonlarına sahip CdO filmlerin tipik XRD desenlerini göstermektedir. Tiyöüresiz ve farklı konsantrasyonlardaki tiyöürel CdO filmlerin XRD ölçümleri, (111), (200) ve (220) düzlemlerinin baskın tercihli yönelimler olduklarını göstermektedir. Filmlerin tercihli düzlem yoğunlukları artan tiyöüre konsantrasyonuna bağlı olarak ciddi bir biçimde değişmiştir. Özellikle büyütme çözeltisi içerisinde %0.5 tiyöüre ilave edilmiş filmde pik yoğunluklarının daha baskın hale geldiği görülmektedir. %1 in üzerindeki katkı oranlarında ise şiddet değerlerindeki azalma dikkat çekici olup bu durum MM görüntüsünden elde edilen verilerle de uyum içerisinde dir.

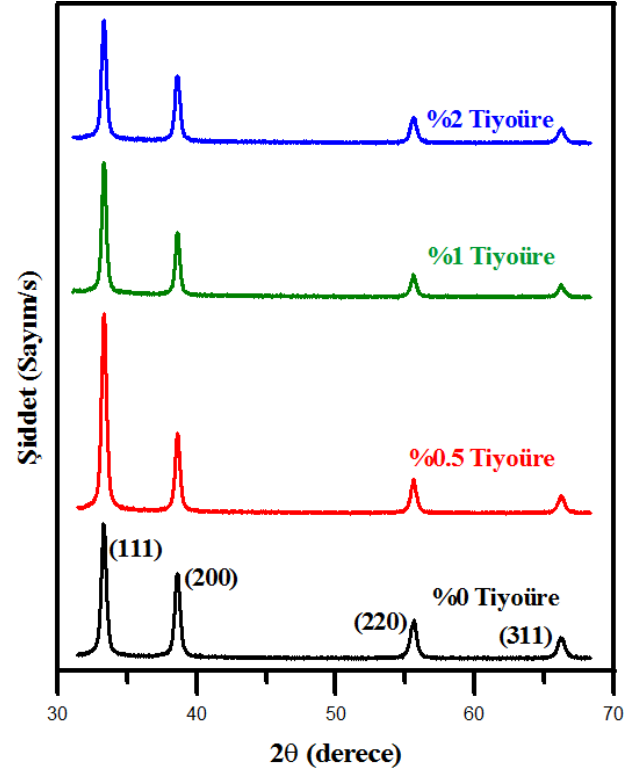


Şekil 1. Tiyoüre konsantrasyonlarının bir fonksiyonu olarak CdO filmlerin metalurjik mikroskop görüntüleri

CdO filmlerin ortalama kristalit boyutu (D) denklem (1)'de verilen Scherrer formülü yardımıyla baskın 4 pik üzerinden ortalama alınarak hesaplandı [21].

$$D = \frac{0.94\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

Burada λ , β ve θ sırasıyla X ışını dalga boyu, pik yarı yükseklik genişliği ve Bragg kırınım açısıdır. Bu bağıntı faydalanılarak hesaplanan kristalit boyutu ve (111) ve (200) düzlemi için pik yarı yükseklik genişliği değerleri Tablo 1'de verilmiştir.



Şekil 2. Tiyoüresiz ve %0.5, 1 ve 2 tiyoüre ilaveli CdO filmlerin XRD desenleri

Tablo 1. Tiyoüre konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak CdO filmlerin kristalit boyutu, pik yarı yükseklik genişliği (FWHM) ve optik bant aralık değerleri

Tiyoüre Konsantrasyonu (%)	Kristalit Boyutu (nm)	Pik yarı yükseklik genişliği		Optik bant aralığı (eV)
		(111)	(200)	
0	20.08	0.414	0.441	2.29
0.5	23.04	0.372	0.371	2.13
1.0	21.59	0.415	0.396	2.19
2.0	20.81	0.399	0.423	2.25

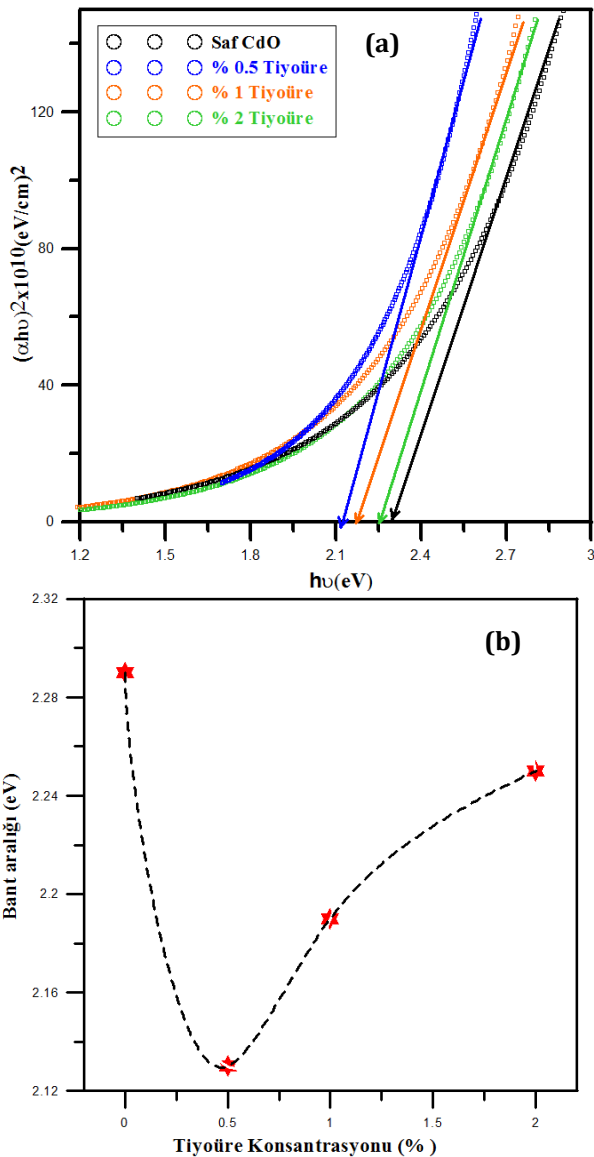
3.3. Optik özellikler

Sentezlenen tiyoüresiz ve farklı konsantrasyonlardaki tiyoürelili nanoyapılı CdO filmlerin optik bant aralık enerjilerini belirlemek için 190–1100 nm spektral aralıktaki THERMO 10S UV-vis. spektrometre kullanıldı. CdO filmlerinin E_g optik bant aralık enerjileri denklem (2) kullanılarak hesaplandı [22].

$$(\alpha hv) = C(hv - E_g)^m \quad (2)$$

Burada α soğurma katsayısı, hv gelen foton enerjisi ve C bir sabittir. Doğrudan (direkt) bant aralıklı

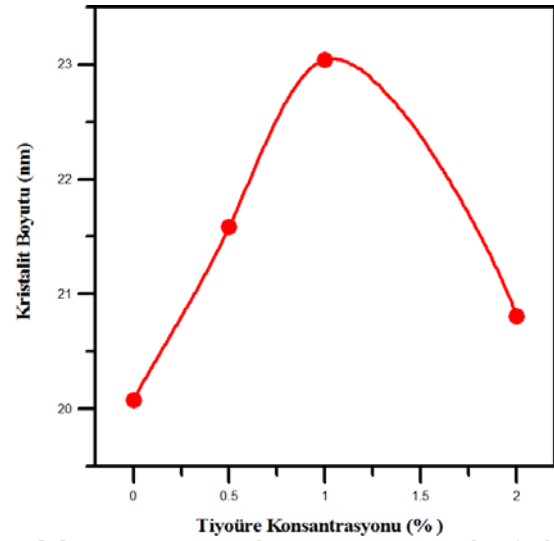
yarıiletkenler için m sayısal değeri $m=1/2$ dir. $(\alpha h\nu)^2$ nin foton enerjisi ($h\nu$) ye bağlı değişim grafikleri tiyöürenin bir fonksiyonu olarak Şekil (3a)'da verilmektedir. Elde edilen CdO filmlerinin bant aralık enerji değerleri, büyüme çözeltilerinde artan tiyöüre konsantrasyonlarına (%0.5, 1, 2) bağlı olarak 2.13 ile 2.25 eV arasında değiştiği görülmüştür. Bu değerler Tablo 1'de de listelenmiştir. Tiyöüre konsantrasyonuna bağlı olarak küçük değerlerde CdO filmlerin enerji bant aralığının küçüldüğü ancak artan konsantrasyona bağlı olarak artma eğilimi gösterdiği Şekil (3a)'da açıkça görülmektedir. Benzer durumlar literatürdeki farklı çalışmalarda gözlemlenmiştir [23-25]. Büyüme çözeltilerindeki tiyöürin konsantrasyonuna karşı enerji bant aralık değerleri Şekil (3b)'de gösterilmektedir.



Şekil 3. Tiyöüresiz ve tiyöürel CdO filmlerin (a) $h\nu$ ye karşı $(\alpha h\nu)^2$ çizimlerinin karşılaştırılması (b) Bant aralığının tiyöüre konsantrasyonuna bağımlılığı

Bu durum, bir katkı maddesi olarak tiyöürenin, bir yarı iletken malzemenin bant aralığının düzenleyicisi olarak kullanılabilceği anlamına gelmektedir. Bu

gözlenen değişim, CdO filmlerinin kristalografik yapısındaki değişimin bir sonucudur. Büyük boyutlu bulk (yığın) malzemelerde enerji seviyeleri süreklidir. Daha düşük boyutlara gidildikçe malzemelerde ortaya çıkan "kuantum sınırlama" etkisinden dolayı düşük boyutlu malzemelerde enerji seviyeleri sürekli değil, ayırık enerji seviyeleri şeklindedir. Bu enerji seviyelerinin şekli malzeme boyutlarıyla alakalıdır. Malzemenin boyutlarının değiştirilmesiyle bant aralığı da değişir. Bundan dolayı değişen kristalit boyut değerleri farklı bant aralığı değerlerinin ortaya çıkmasına neden olmuştur [26]. Bu nedenle XRD den elde edilen kristalit boyutundaki değişimle optik bant aralığı sonuçları birbiri ile uyum göstermektedir.



Şekil 4. Artan tiyöüre konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak kristalit boyut değerlerinin değişimi.

Tiyöüre konsantrasyonlarının kristalit boyutları üzerindeki etkisi Şekil (4)'te gösterilmektedir. Nanoyapılı malzemelerde kuantum etkilerin özelliklerinden dolayı genellikle, daha küçük kristal boyutlu nanomalzemeler, daha yüksek enerji bant aralığına sahip olurlar. Yani artan tiyöüre konsantrasyonuna bağlı olarak kristalit boyutunun azaldığı hem Şekil (4)'ten hem de Tablo 1'den anlaşılmaktadır.

4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada, farklı tiyöüre konsantrasyonlarına sahip çözeltiler aracılığıyla elde edilen nano yapı CdO filmler SILAR yöntemi ile üretildi. CdO filmlerin yapısal, morfolojik ve optik özelliklerine tiyöüre ilavesinin etkisi MM, XRD ve UV-vis spektroskopisi ile araştırıldı. MM görüntülerinden CdO filmlerin yüzey morfolojilerinin tiyöüre kullanılarak geliştirilebileceği anlaşılmıştır. XRD ölçümleri, CdO filmlerin kristallenme kalitesinin tiyöüre konsantrasyonlarından etkilendiğini ortaya koymaktadır. Filmlerin bant aralık değerlerinin tiyöüre ilavesi ile ciddi şekilde değiştiği UV-vis analizinden görülmüştür. Organik katkı malzemesi olan tiyöürenin CdO filmlerin başlıca fiziksel

özellikleri üzerindeki bu etkilerinin bilinmesi ile bu malzemenin elektronik ve optik gibi teknolojinin birçok bölümünde bize birçok yeni uygulama sağlayabileceği düşünülmektedir.

Teşekkür

Metalurjik mikroskop görüntülerinin alınmasında verdiği destekten dolayı Dr. Sinan Alkan'a teşekkür ederiz.

Kaynakça

- [1] Nasser, R., Othmen, W.B.H., Elhouichet, H., Férid, M. 2017. Preparation, characterization of Sb-doped ZnO nanocrystals and their excellent solar light driven photocatalytic activity. *Applied Surface Science*, 393 (2017), 486–495.
- [2] Khmissi, H., El Sayed, A. M., Shaban, M. 2016. Structural, morphological, optical properties and wettability of spin-coated copper oxide; influences of film thickness, Ni, and (La, Ni) co-doping. *J Mater Sci*, 51 (2016), 5924–5938
- [3] 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. *Appl. Phys., A* (2016), 122:410.
- [4] Dakhel, A.A., Bououdina, M. 2014. Development of transparent conducting copper and iron co-doped cadmium oxide films: Effect of annealing in hydrogen atmosphere. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 26 (2014), 527–532.
- [5] Yakuphanoglu, F. 2011. Synthesis and electro-optic properties of nanosized-boron doped cadmium oxide thin films for solar cell applications. *Solar Energy*, 85 (2011), 2704–2709.
- [6] Runnerstrom, E. L., Llordés, A., Lounis, S. D., Milliron, D. J. 2014. Nanostructured electrochromic smart windows: traditional materials and NIR-selective plasmonic nanocrystals. *Chem. Commun.*, 50(2014), 10555-10572.
- [7] Lee, D. H., Kim, S., Lee, S. Y. 2011. Zinc cadmium oxide thin film transistors fabricated at room temperature. *Thin Solid Films*, 519 (2011), 4361–4365.
- [8] Sahin, B., Alomari, M., Kaya, T. 2015. Hydration Detection through use of artificial sweat in doped- and partially-doped nanostructured CuO films. *Ceramics International* 41 (2015) 8002–8007.
- [9] N. Rajesh, N., Kannan, J.C., Krishnakumar, T., Bonavita, A., Leonardi, S.G., Neri, G. 2015. Microwave irradiated Sn-substituted CdO nanostructures for enhanced CO₂ sensing. *Ceramics International*, 41 (2015), 14766–14772.
- [10] Saha, B., Thapa, R., Chattopadhyay, K.K. 2008. Wide range tuning of electrical conductivity of RF sputtered CdO thin films through oxygen partial pressure variation. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 92 (2008), 1077–1080.
- [11] Lamb, D.A., Irvine, S.J.C. 2011. A temperature dependant crystal orientation transition of cadmium oxide films deposited by metal organic chemical vapour deposition. *Journal of Crystal Growth*, 332 (2011), 17–20.
- [12] Ismail, R. A., Rasheed, B. G., Salm, E. T., Al-Hadethy, M. 2007. High transmittance–low resistivity cadmium oxide films grown by reactive pulsed laser deposition. *J Mater Sci: Mater Electron*, 18 (2007), 1027–1030.
- [13] Gokul, B., Matheswaran, P., Sathyamoorthy, R. 2013. Influence of Annealing on Physical Properties of CdO Thin Films Prepared by SILAR Method. *J. Mater. Sci. Technol.*, 29(1) (2013), 17–21.
- [14] Sahin, B., Kaya, T. 2016. Enhanced hydration detection properties of nanostructured CuO films by annealing. *Microelectronic Engineering* 164 (2016) 88–92.
- [15] Akaltun, Y., Çayır, T. 2015. Fabrication and characterization of NiO thin films prepared by SILAR method. *Journal of Alloys and Compounds*, 625 (2015), 144–148.
- [16] Lin, Y., Yang, J., Meng, Y. 2013. Nanostructured ZnO thin films by SDS-assisted electrodeposition for dye-sensitized solar cell applications. *Ceramics International*, 39 (2013), 5049–5052.
- [17] Kamble, A.S., Pawar, R.C., Tarwal, N.L., More, L.D., Patil, P.S. 2011. Ethanol sensing properties of chemosynthesized CdO nanowires and nanowalls. *Materials Letters*, 65 (2011), 1488–1491.
- [18] Patil, B. H., Gund, G. S., Lokhande, C. D. 2015. Influence of surfactant on the morphology and supercapacitive behavior of SILAR-deposited polyaniline thin films. *Ionics*, 21(2015), 191–200.
- [19] Loto, C. A., Loto, R. T. 2013. Effect of Dextrin and Thiourea Additives on the Zinc Electroplated Mild Steel in Acid Chloride Solution. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 8 (2013) 12434 – 12450.
- [20] Gönen, N., Körpe, E., Yıldırım, M. E., Selengil, U. 2007. Leaching and CIL processes in gold recovery from refractory ore with thiourea solutions. *Minerals Engineering*, 20 (2007), 559–565.
- [21] Aydın, R., Sahin, B., Bayansal, F. 2016. Sodium dodecyl sulfate-assisted SILAR synthesis of

nanostructured cadmium oxide films. *Ceramics International*, 42 (2016), 11822–11826.

- [22] Aydın, R., Şahin, B., Bayansal, F. 2016. SILAR yöntemi ile üretilen CuO filmlerin yapısal, morfolojik ve optik özelliklerine ikili katkılamamın (Zn,Li) etkisi. *SAÜ Fen Bil Der* 20(3)(2016), 481-487
- [23] Zia, R., Riaz, N., Ain, Q., Anjum, S. 2016. Study the effect of thiourea concentration on optical and structural properties of CdS-nanocrystalline thin films prepared by CBD technique. *Optik* 127 (2016), 5407–5412
- [24] Sorar, I., Saygin-Hinczewski, D., Hinczewski, M., Tepehan, F.Z. 2011. Optical and structural properties of Si-doped ZnO thin films, *Applied Surface Science* 257 (2011), 7343–7349.
- [25] Al-Hussam, A.M.A., Jassim, S.A.J. 2012. Synthesis, structure, and optical properties of CdS thin films nanoparticles prepared by chemical bath technique. *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences* 11 (2012), 27–31
- [26] Durmuşoğlu, E. G. 2012. Kuantum Nokta. http://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi160/d160_3134.pdf (Erişim Tarihi: 12.01.2017).