

## Sol-gel Tekniđi ile Üretilen ZnS Nanoyapılarının XRD, SEM, EDX, FTIR ve XPS ile Karakterize Edilmesi

Abdullah GÖKTAŞ<sup>1\*</sup>, Ahmet TUMBUL<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Fizik / Fen Bilimleri Enstitü, Harran Üniversitesi, TÜRKİYE

<sup>2</sup>Matematik ve Fen Bilimleri Eğitimi/ Fen Bilimleri Enstitü, Harran Üniversitesi, TÜRKİYE

\*[agoktas@harran.edu.tr](mailto:agoktas@harran.edu.tr) Başlıca yazarın mail adresi

**Özet** – Bu çalışmada, farklı başlangıç koşulları kullanılarak hazırlanan ZnS ince film nanoyapıları, argon ortamında ve 600 °C'de cam altlıklar üzerine sol-jel daldırma kaplama tekniği ile hazırlandı. Üretilen ZnS ince filmleri XRD, SEM, EDX, XPS ve FTIR analizleri ile karakterize edilmiştir. XRD yapı analizi sonuçları, filmlerin hexagonal ZnS fazıyla birlikte baskın kübik ZnS kristal fazında olduğunu gösterdi. SEM analizleri tanelerin film yüzeyinde rastgele dağılmış olduğunu ve pürüzsüz bir yüzey sergilediğini ve ayrıca Zn/Zn<sup>2+</sup> ve S/S<sup>-2</sup>'nin element/iyonlarının varlığı EDX ve XPS incelemeleri ile belirlendi. EDX ve XPS analizleri oluşan ZnS ince filmlerinde Zn/S molar oranının beklenen seviyede olduğunu ispatladı. Zn-S bağlarının yapıda oluştuğu FTIR analizi ile kanıtlandı. Bu gözlemler ve bulgular literatür ile uyum içerisinde olup mümkün ZnS endüstriyel uygulamalarında kullanılabilen potansiyeline sahiptir.

**Anahtar Kelimeler** – Sol-gel Tekniđi, XRD, SEM

### I. GİRİŞ

Periyodik tabloda III-V kategorisine ait olan ZnS yarıiletkeni sıra dışı özellikleri ve uygulamalardaki kullanılabilirliğinden ötürü son zamanlarda ilgi odağı olmuştur. ZnS 'ün oda sıcaklığında geniş yasak bant aralığına (3.6 eV), yüksek eksiton bağlanma enerjisine (40 meV), 400-700 nm aralığında görünür bölgede optik geçirgenliği ve polarize katsayısının yüksekliği, oda koşullarında stabil olması, çevre dostu olması ve çok fazla değişik endüstriyel uygulamalarda (optik, opto-elektronik, güneş pili ve lüminesans) kullanılabilir olması onun son zamanlarda çok ilgi görmesinin sebeplerindedir [1-2]. Sentezlenecek nanoyapılar istenen özelliklere (elektriksel, optik, opto-elektronik, v.b.) haiz yarıiletkenlerden seçilmelidir. Yani optik, elektrik özellikler ön planda tutulmak isteniyorsa seçilen katkı elementi ve ana malzeme ona göre seçilmelidir. Elektriksel veya manyetik karakteristiklere sahip bir nanoyapı ise, ona göre elektriksel veya manyetik karakteristiğe sahip katkılamalar yapılmalı ve analiz yöntemleri de ona göre yapılmalıdır. Böylelikle arzu edilen

karakteristikler ve geliştirilmek istenen anahtar parametreler kolaylıkla elde edilebilir [3].

Yukarıda anlatılan amaca uygun olarak ZnS yarıiletkeninin yapısal özelliklerini geliştirmek amacıyla çeşitli yöntem ve değişikliklerle istenilen yönde olumlu sonuçlar alınabilir. Kullanılan başlangıç kimyasalları, molar oranları ve kullanılan çözücüler aracılığıyla ZnS yarıiletkeninin yapısal özellikleri kontrol edilebilir. Bu malzemeyi sentezlemek için kullanılan yöntemler arasında sol-jel film üretim yöntemi, çok saf, yüksek kristal kaliteli ve istenen optiksel mükemmelliğe haiz nano kristal yapılar sentezlemeye elverişli bir süreç olmakla beraber ekonomik ve kolaydır. Bahsedilen avantajlarından ötürü bu araştırmada sol-jel ve daldırma yöntemiyle ZnS ince film nano kristal yapıları cam alt taşlar üstüne kaplandı ve yapısal özellikleri incelendi [4-10].

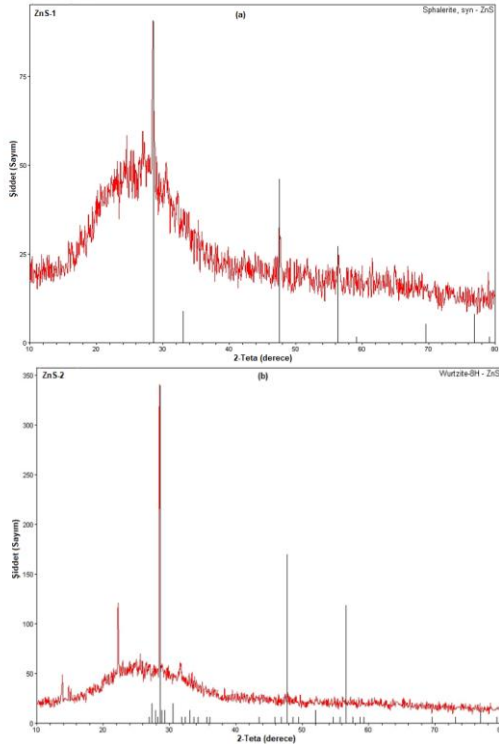
### I. MATERYAL VE YÖNTEM

Değişik çözeltiler kullanılarak cam altlıklar çözelti yöntemi hazırlanan ZnS ince filmleri, Zn asetat/Zn klorite ve tiyoüre kimyasalları önceden belirlenmiş

molar seviyede alınarak, metanol/2-Methoxyethanol, glasiyel asetik asit karışımında farklı beherlerde manyetik balık yardımıyla çözüldürüldü. Sabit pH ayarı uygun etanol amin/G.A.A miktarı kullanılarak elde edildi (pH=10.2). Daha sonra çözelti karışımları normal koşullarda 24 saat manyetik balık aracılığıyla karıştırılarak, bekletildi. Daha önceden etanol, ultrason banyo ve plazma temizleyicide sırasıyla temizlenmiş cam altlıklar üzerine daldırma tekniğiyle filmler depolanarak 300 °C 'de üretildi. Filmler için 600 °C 'de Argon-vakum koşullarında 45 dakika kristallenmesi için tavlandı. Üretilen ZnS ince film nano kristalleri kristal ve safsızlık fazlarının ölçümü için XRD (Rigaku Ultima III (40 keV, 40 mA and 1.54 Å)) difraktometresi ile incelendi. ZnS ince film nano kristallerinin yüzey morfolojileri SEM (Zeiss Evo 50, 200 keV) ile araştırıldı. Numunelerdeki elementsel analizler ve oranları EDX, XPS ve elementsel haritalama yöntemleriyle incelendi. Film yapısındaki kimyasal bağların varlığı FTIR analizleriyle analiz edildi.

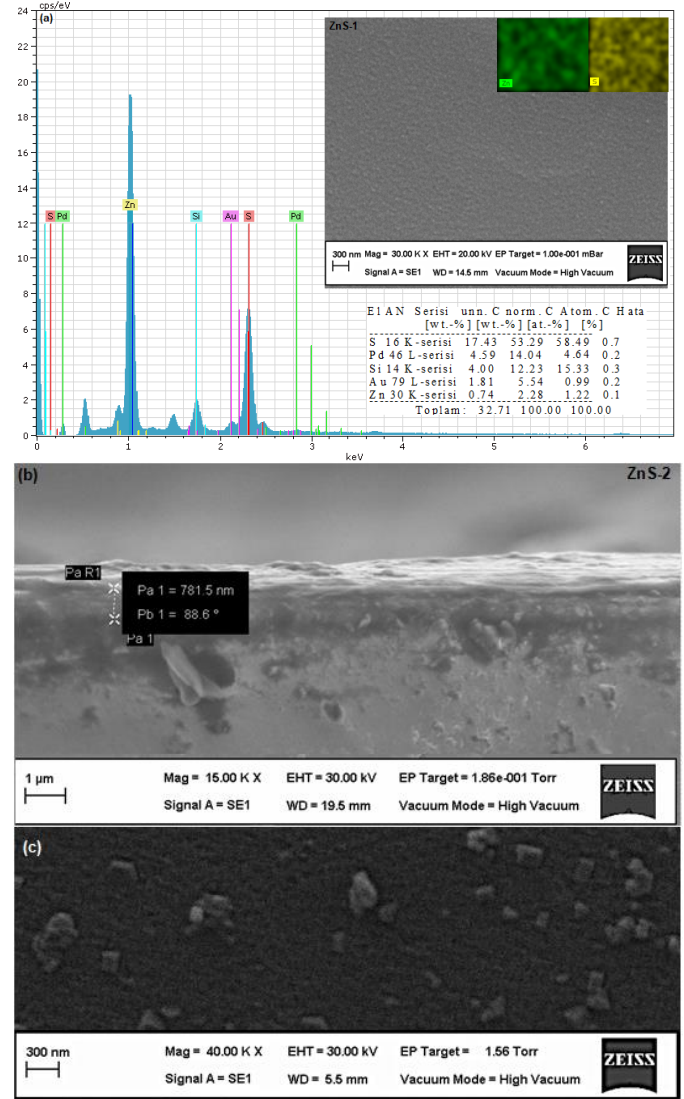
## II. BULGULAR

Şekil-1 ZnS ince filmlerinin XRD spektrum örneklerini sunmaktadır. Filmlerin iyice kristallendiği anlaşılmaktadır. ZnS' ün baskın kübik yapıda kristallendiği görülmektedir.



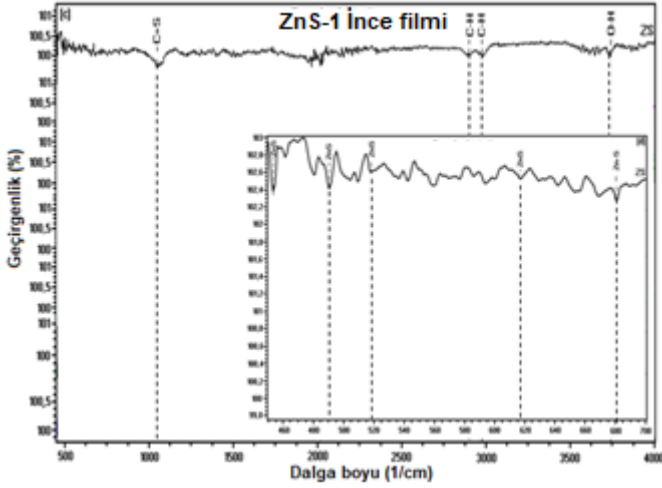
Şekil-1. Sol-jel yöntemiyle hazırlanan farklı kimyasallardan üretilmiş ZnS (a, b) ince filmlerin XRD tayfları

Şekil-2'de yapılan SEM/EDX analizleri ve haritalama görülmektedir. Bu görüntüler filmlerin nano boyutta olduğunu göstermektedir. Görüntülerin içerisine EDX analiz sonuçları yerleştirilmiştir.



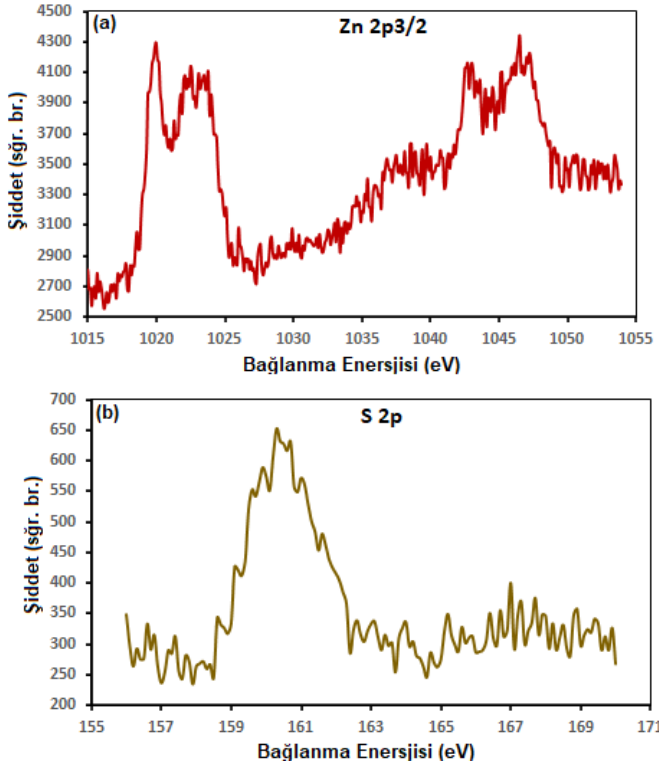
Şekil-2. Sol-jel yöntemiyle hazırlanan farklı kimyasallardan üretilmiş ZnS ince filmlerin SEM, EDX ve Haritalama görüntüleri: (a) ZnS1, (b) yan kesit görünüm ve (c) yüzey morfolojisi ZnS-2 için verilmiştir.

Şekil-3 ZnS ince filmlerinin FTIR spektrumunu sunmaktadır. Filmlerin gerçekten Zn-S bağlarını içerdiğini göstermektedir.



Şekil-3. Sol-jel yöntemiyle hazırlanan ZnS ince filmlerin FTIR analizi (İç şekil ZnS bağlarını daha net göstermektedir.).

Şekil-4 ZnS ince filmlerinde bulunan Zn 2p<sub>3/2</sub> ve S 2p enerji seviyelerinin XPS spektrumunda kesin olarak bulunduğunu teyit etmektedir.



Şekil-3. Sol-jel yöntemiyle hazırlanan ZnS ince filmlerin XPS analizi: (a) Zn 2p<sub>3/2</sub> ve (b) S 2p enerji seviyelerinin geniş spektrumları.

### III. TARTIŞMA

ZnS ince film nanoyapıların XRD analiz sonuçları Şekil-1'de sunulmuştur. Sonuçları, ZnS-1 ve 2 ince film nanoyapıların (002) yönelim tercihli baskın kübik ZnS (Sulphide, wurtzite) yapısında ve polikristal yapıda kristallendiğini betimlemektedir

[5]. Nano-ölçülü ZnS wurtzite yapıları (002) miller indis düzlemleri yönünde yüksek derecede yönelimli kristallenmeyi seçmiştir. XRD analizlerinde mümkün olabilecek herhangi bir ikincil faza veya safsızlık türüne sahip olmadığı, XRD, XPS ve FTIR analizlerinde anlaşılmıştır. Kristallenme ve yönelim derecesi filmin hazırlanmasında kullanılan şartlardan dolayı farklı biçimde alınmıştır. Alınan XRD sonuçları literatür ile uyum içerisindedir.

ZnS ince film nanoyapıların SEM, EDX ve haritalama sonuçları Şekil-2'de sunulmuştur, yüzey görüntüsü hazırlanma koşullarına bağlı olarak Şekil-2a ve b'de görülmektedir. ZnS-1 ve ZnS-2 ince film nanoyapıların yüzeylerinin yoğun, homojen ve kısmen pürüzlü olduğu anlaşılmaktadır. Hazırlanan filmlerin kalınlığı yaklaşık olarak 780 nm olduğu görülmekle beraber yüzey morfolojilerinin hazırlanma koşullarına bağlı olarak değiştiği gözlemlenmiştir.

EDX ölçüm sonuçları ZnS ince film nanoyapıların Zn, S atomlarından ibaret olduğu fakat kullanılan kontak ve alt taştan dolayı Si ve Pd ve Au pikleri spektrumda gözlemlenmiştir (Şekil-1a). Fakat haritalama sonuçlarında sadece Zn ve S elementleri teyit edilmiştir (Şekil-1a'nın içi). SEM analizleri de kullanılan başlangıç şartlarına göre farklı yüzey morfolojileri sergilemiştir (Şekil-1a içi ve Şekil-1c). Alınan sonuçlar literatür ile gayet uyumludur.

Şekil-3'te görüldüğü gibi, 3750 cm<sup>-1</sup> civarında alınan pikler, H<sub>2</sub>O'nun Zn-S örgüsündeki O-H germe titreşim moduna bağlanmıştır [11]. Yaklaşık 2000–2200 cm<sup>-1</sup> aralığında meydana gelen geniş titreşim bantları muhtemelen CO<sub>2</sub> gerilmesinden kaynaklanmaktadır. 1048 cm<sup>-1</sup> civarındaki bant, tiyo üredeki C=S gruplarının esneme modlarına atanabilir. İnorganik metalik bağın esneme modlarının genellikle 400 cm<sup>-1</sup> ile 800 cm<sup>-1</sup> aralığında gözlemlendiği bildirilmektedir. Zn-S titreşim tepe modlarını daha iyi aydınlatmak için, film örneklerinin FT-IR spektrumları, Şekil-3'ün içinde de gösterildiği gibi 400–700 cm<sup>-1</sup> aralığında sunulmuştur. 680 ve 453 cm<sup>-1</sup> civarında gözlemlenen spesifik pikler, sırasıyla ZS germe titreşim moduna ve ZS asimetric bükülmeye atfedilebilir. Bununla birlikte, yaklaşık olarak 617 cm<sup>-1</sup>'de bulunan bant, Zn-S bağının gerilme titreşim modlarına bağlanmıştır. ZnS ince filmlerin film örneklerinde sırasıyla 521/518 cm<sup>-1</sup> ve 489/491 cm<sup>-1</sup>

1 civarında alınan pikler ZnS'nin simetrik ve asimetrik bükülmesine karşılık gelmektedir.

ZnS nano kristalin ince film, katkı maddelerinin, bağlanma enerjilerinin, kimyasal bağlanma durumlarının varlığını incelemek için XPS ile incelendi (Şekil-4). Zn ve S bölgesinde geniş ve yüksek çözünürlüklü XPS analizinden elde edilen bağlanma enerjileri Şekil-4 verilmiştir. XPS tarama spektrumu, Filmlerdeki bu atomların katılımını yansıtan Zn ve S varlığını gösterir. 1022.37 ve 1045.50 eV civarında bulunan ana bağlanma enerjisi, sırasıyla önceki çalışmalarla uyumlu olan Zn<sup>2+</sup> ve Zn (2p<sub>3/2</sub>) ve Zn (2p<sub>1/2</sub>) tepe noktalarının (Şekil-4a) oluşumuna karşılık gelmektedir [12]. Ayrıca, Şekil 4b'de (2p<sub>3/2</sub>) ve S (2p<sub>1/2</sub>) alt durumlarının S 2p tepe enerjisinin XPS spektrumlarının esas olarak spin-yörünge eşleşme etkisinden kaynaklandığını göstermektedir. Bu uydu pikleri için karşılık gelen bağlanma enerjisi, yaklaşık olarak 161.40 ve 160.3 eV'de fark edildi ve bu, metal sülfid (S<sup>-2</sup>) çeşitlerinin varlığını temsil ediyor [12]. Bu sonuçlar, ZnS ince filmin oluşumunu büyük ölçüde desteklemektedir.

## SONUÇLAR

Farklı başlangıç çözücü ve kimyasalları kullanılarak üretilen ZnS nano-yapılı ince filmleri sol-jel daldırma metoduyla cam altlıklar üstünde biriktirildi. XRD analizleri nano yapılı filmlerin (002) Miller düzlemi yönünde baskın kübik ZnS yapısında kristallenip ve polikristal doğaya sahip olduklarını ortaya koydu. Nano ölçülü ZnS ince film yüzeylerinin yoğun, homojen ve azıcıkta olsa pürüzlere sahip olduğu SEM tetiklerinden görülmüştür. Farklı başlangıç kimyasallarının filmlerin yüzey morfolojisine ve tane boyutlarına etki ettiği gözlemlendi. XRD, SEM ve EDX sonuçları nano ölçülü filmlerde gözlemlenen belirli bir yabancı fazın olmadığını ve filmlerde Zn ve S atomlarının varlığını belirledi. FTIR ve XPS analiz sonuçları filmlerde Zn-S bağının oluştuğunu ve Zn<sup>+2</sup> ile S<sup>-2</sup> atomik iyonlarının varlığını tespit etti. Elde edilen bulgular literatür ile uyumlu olmakla beraber, gelecek yeni nesil optoelektronik, lüminesans ve foto katalitik uygulamalar için vaat vermektedir.

## TEŞEKKÜR

Bu çalışma Harran üniversitesi Bilimsel araştırmalar Koordinatörlüğü (HÜBAK) tarafından 22025 nolu projesi ile desteklenmiştir.

## KAYNAKLAR

- [1] A. Goktas, I.H. Mutlu, "Room temperature ferromagnetism in Mn-doped ZnS nanocrystalline thin films grown by sol-gel dip coating process", *J. Sol-Gel Sci.* vol. 69, pp. 120–129, 2014.
- [2] A. K. Kole, S. Gupta, P. Kumbhakar P. C. Ramamurthy, "Nonlinear optical second harmonic generation in ZnS quantum dots and observation on optical properties of ZnS/PMMA nanocomposites." *Optics communications* vol. 313, pp. 231-237, 2014.
- [3] A. Goktas, "Sol-gel derived Zn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>S diluted magnetic semiconductor thin films: Compositional dependent room or above room temperature ferromagnetism", *Appl. Surf. Sci.*, vol. 340, pp. 151-159, 2015.
- [4] A. I. Inamdar, S. Cho, Y. Jo, J. Kim, J. Han, P. SM, H. Woo, R. S. Kalubarme, C. Park, H. Kim, H. Im, "Optical properties in Mn-doped ZnS thin films: Photoluminescence quenching," *Materials Letters*, vol. 163 pp. 126-129, 2016.
- [5] A. Goktas, A. Tumbul, Z. Aba, A. Kilic, F. Aslan, "Enhancing crystalline/optical quality, and photoluminescence properties of the Na and Sn substituted ZnS thin films for optoelectronic and solar cell applications; a comparative study." *Optical Materials* vol.107, no.110073, 2020.
- [6] S. C. Sharma, "Recent advances in enhanced photocatalytic activity of bismuth oxyhalides for efficient photocatalysis of organic pollutants in water: A review" *Mater. Sci. Eng.*, vol. 168, pp. 5–15, 2015.
- [7] A. Goktas, F. Aslan, A. Tumbul, "Nanostructured Cu-doped ZnS polycrystalline thin films produced by a wet chemical route: the influences of Cu doping and film thickness on the structural, optical, and electrical properties", *J. Sol-Gel Sci.* vol. 75, pp. 45–53, 2015.
- [8] J. Cui, X. Zeng, M. Zhou, C. Hu, W. Zhang, J. Lu, "Optical and photoelectric properties of Mn-doped ZnS thin film on a flexible indium-tin-oxide/polyethylene terephthalate substrate prepared by pulsed laser deposition", *J. Lumin.* Vol. 147, pp. 310–315, 2014.
- [9] A. Goktas, F. Aslan, A. Tumbul, S.H. Gündüz, "Tuning of structural, optical and dielectric constants by various transition metal doping in ZnO:TM (TM=Mn, Co, Fe) nanostructured thin films: A comparative study", *Cer. Int.* vol. 43, pp. 704-713, 2017.
- [10] K. Deepa, K.C. Preetha, K.V. Murali, A.C. Dhanya, A.J. Ragina and T. L. Remadevi, "Investigation of some physical properties of Mn doped ZnS nano thin films", *Optik*, vol. 125, pp. 5727–5732, 2020.
- [11] M.M. El-Desokya, G.A. El-Barbarya, D.E. El, Refaeya Farid El-Tantawy, "Optical constants and dispersion parameters of La-doped ZnS nanocrystalline films prepared by Sol-gel technique", *Optik*, vol. 168, pp. 764-777, 2028
- [12] N. Suganthi, K. Pushpanathan, "Photocatalytic degradation and ferromagnetism in mesoporous La doped ZnS nanoparticles", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 29, pp.13970–13983, 2018.