

Zn_xLa_xS İnce Filmlerinin Yüzeysel Analizleri

Abdullah GÖKTAŞ^{1*}, Ahmet TUMBUL²

¹Fizik / Fen Bilimleri Enstitü, Harran Üniversitesi, TÜRKİYE

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

*agoktas@harran.edu.tr

Özet – Bu çalışmada çözelti yöntemine dayalı olarak üretilen Zn_xLa_xS (ZnLaS) ince filmlerinin yüzeysel analizleri X-ışını fotoelektron spektroskopisi XPS, atomik kuvvet mikroskobu, AFM ve taramalı elektron mikroskobu, SEM cihazları ile incelendi. XPS ölçümleri ZnLaS ince filmlerinde Zn⁺², La⁺³ ve S⁻² iyonlarının varlığını ve Zn-S bağlarının oluştuğunu teyit etti. SEM analizleri ZnLaS film yüzeylerinin homojen ve yoğun olduğunu ve yüzeylerde az da olsa mikro boyutlu çatlakların olduğunu gösterdi. Aynı zamanda film yüzeylerindeki parçacık boyutlarının değiştiği de SEM analizlerinden anlaşıldı. SEM cihazına bağlı enerji dağılım x-ışını spektrometresi (EDX) film örneklerinde Zn, La ve S elementlerinin varlığını tespit etti. İki ve üç boyutlu AFM görüntülerinde ZnLaS ince filmlerinin tane boyutlarının La katkı miktarına göre değiştiğini ve yüzey pürüzlülüğünün arttığı gözlemlendi. Elde edilen bu sonuçlar filmlerin optik ve yüzeysel özelliklerinin ön plana çıktığı güneş pili ve fotokatalitik gibi uygulamalara uygun olabileceği düşünülmektedir.

Anahtar Kelimeler – Thin films, Zn_{1-x}La_xS, SEM, AFM, XPS

I. GİRİŞ

ZnS yarıiletkeni III-V periyodik tablosuna ait olup ince film formatında büyük bir ilgi odağı olmaktadır. Bunu başlıca sebepleri arasında kendisinin oda sıcaklığında 3.60 eV gibi geniş bir yasak banda sahip olması, aynı gruptaki bileşiklere oranla 40 meV kadar büyük eksiton bağlanma enerjisine haiz olması, görünür bölgedeki yüksek optik geçirgenliği ve kayda değer büyük bir polarizasyon katsayısının olması, normal şartlarda kararlı kararlı olması, çevre dostu olması ve birçok değişik uygulamalarda (optoelektronik, fotonik, fotokatalitik v.b.) kullanılabilir potansiyelinin olması gibi karakteristikler sayılabilir [1-3]. Yarıiletken bileşikler hazırlanırken onların temel özellikleri göz önünde bulundurulmalıdır. Hedeflenen özelliklere (manyetik, optik, mekanik, elektronik) odaklanarak onlara ilişkin parametreler öne çıkarılır. Örneğin, manyetik özelliklere haiz bir bileşik ise bunu daha da güçlendirmek istersek, o zaman manyetik atomların bileşiğe katkı edilmesi daha yerinde olacaktır [4].

Farklı amaçlarla ve farklı uygulamalarda kullanılabilmesi için değişik metaller (Co, Mn, Cu,

Al, B, Sn, Ti v.b.) ZnS örgü sistemine aşılansak değişik özellikleri geliştirilebilir. Örneğin yapısal, optik, morfolojik, elekteriksel ve manyetik karakterizasyonlar gibi. Metal atomları katkılı ZnS nano yapılarını elde etmek için birçok hazırlama tekniği bulunmaktadır. Bu film hazırlama teknikleri içerisinde sol-jel tekniği yüksek kalite ve saflık, az maliyetli, kolay, çevre dostu ve pratik olması gibi avantajlara sahiptir. Bu avantajlarından dolayı sunulan çalışmada sözü edilen teknik Zn_{1-x}La_xS (x= 0 ve 0.05) nano yapıları ince filmleri yüzey yapılarının farklı tekniklerle incelenmesi için sentezlendi [5-10]. Daha önce La katkılı ZnS ince filmleri az çalışıldığı ve La katkı miktarının ZnS yüzey durmalarına etkisini incelemek için hazırlanmıştır.

II. MATERYAL VE YÖNTEM

Farklı oranlarda (% 0 ve %5) La metali aşılansak ZnS ince film nano-kristal yapıları sol-jel daldırma tekniği ile farklı La aşılama oranları kullanılarak cam alt taşlar üzerinde depolandı. Farklı oranda La içeren ZnS çözeltilerinin hazırlanması için Zn asetat, tiyöüre ve La nitrat başlangıç kimyasal tuzları belirli bir miktarda alınarak, 20 ml 2-Metoksi

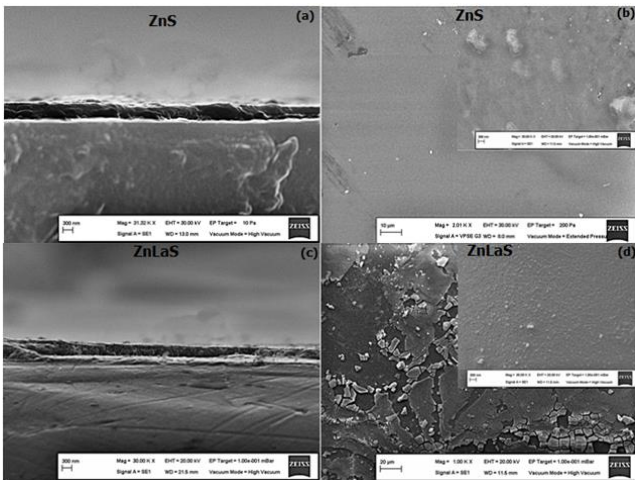
etanolda ayrı ayrı beherlerde hazırlanarak manyetik karıştırıcı yardımıyla çözdürüldü.

Farklı La katkı oranı (%0 ve %5) içeren ZnS çözeltilerinin ayrıca pH ayarı için belirli miktarda etanol amin kullanılarak ayarlandı (pH=10.2). Hazırlanan çözeltiler normal oda şartlarında 24 saat manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Nihai çözeltiler, önceden etanol, saf su ve ultrasonik banyo vasıtasıyla temizlenmiş cam alt taşlar üzerine daldırma tekniği kullanılarak 300 °C’de biriktirildi. Cam üzerine depolanan filmlerin kristalize olması için vakumlu fırında 600 °C’de 45 dakika tavlandı.

Kimyasal yöntemlere dayanan sol-jel daldırma tekniği ile üretilen nano-kristal yapısına sahip Zn_{1-x}La_xS (x=% 0 ve %5) ince film numunelerinin yüzey morfolojileri SEM (Zeiss Evo 50, 200 kV) ve AFM (Hitachi5 100 N model) ile incelendi. Yapılardaki elementlerin varlığı, miktarları ve değerlik durumları EDX, haritalama ve XPS (PHI-5000 Versa probe, 1486.6 eV enerjili Al K α X-ışını kaynağı).

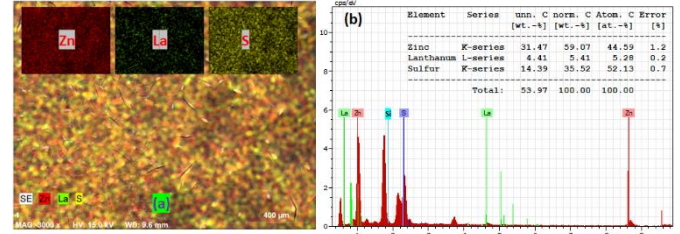
III. BULGULAR

Zn_{1-x}La_xS (x=% 0 ve % 5) nano-kristalize SEM yüzey ve yan kesit morfolojileri kullanılan La katkı oranına göre Şekil-1(a-d)’ de verilmektedir. Nano-kristalize yapısındaki film yüzeylerinin yoğun ve homojen olmasının yanında bir miktarda pürüzlü olduğu anlaşılmaktadır. Film kalınlıklarının ise ortalama 500 nm civarında olduğu anlaşılmaktadır. Katkısız ZnS nano-kristalize yapı film örneklerin, % 5 La katkılı ZnS (ZnLaS) ince film örneklerine kıyasla daha küçük yüzey parçacıklarına sahip olduğu görülmektedir.



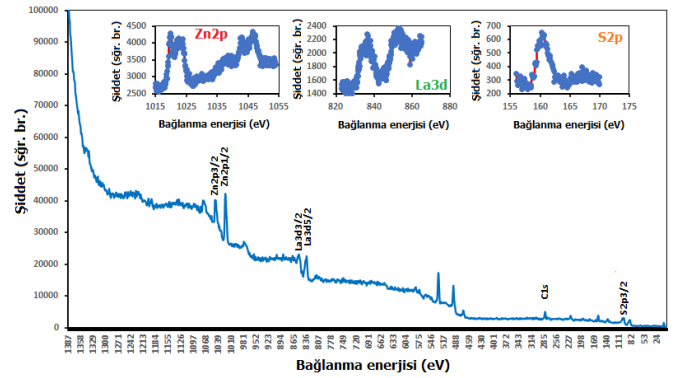
Şekil-1: Katkısız ZnS ve % 5 La katkılı ZnS (ZnLaS) ince filmlerinin yüzey ve yan kesit görüntüleri. İçe gömülü şekillerde yüzeylerin 30000 büyütülmüş hali verilmiştir.

Haritalama ve EDX ölçüm sonuçları ZnLaS film bileşiklerinde Zn, La, S elementlerinin olduğunu göstermektedir (Şekil-2a-b). EDX Spektrumunda gözlemlenen Si elementinin bulunması kullanılan cam altlıkların yapısında bulunan Si dan kaynaklanmaktadır.



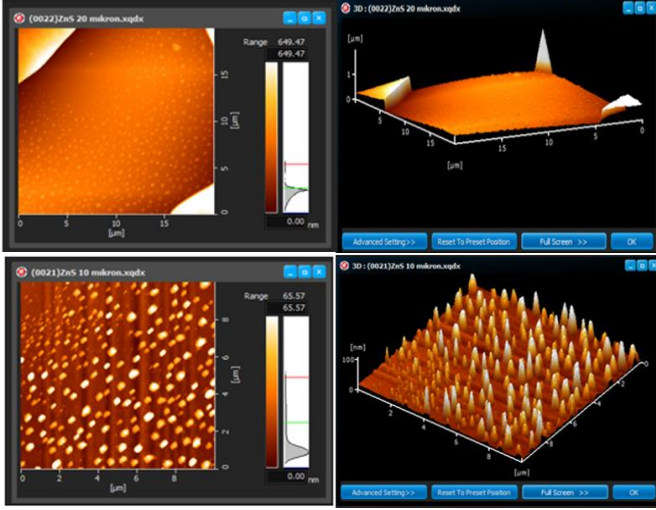
Şekil-2: % 5 La katkılı ZnS (ZnLaS) ince filmi (a) haritalama yüzey görüntüsü ve (b) EDX spektrumu ve EDX analiz sonucu (Şekle gömülü (a) Zn, La ve S haritalama görüntüsü ve (b) EDX analiz sonuçları).

ZnLaS ince film örneğinin XPS spektrum analiz sonuçları Şekil-3’te sunulmuştur. Alınan sonuçlar, EDX ve haritalama sonuçları ile uyumlu olarak film yapılarında gerçekten de Zn, La ve S atomlarının varlığını göstermektedir [11].

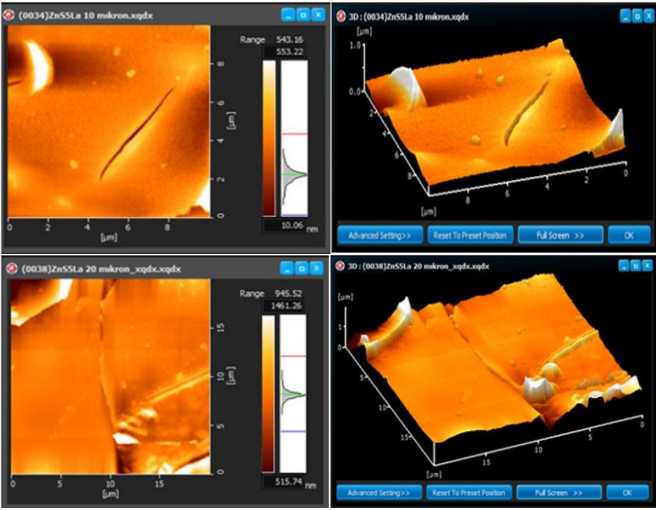


Şekil-3: % 5 La katkılı ZnS (ZnLaS) ince film numunenin geniş aralıklı XPS spektrumu (şekilde gömülü olan spektrumlar sırasıyla Zn2p, La3d ve S2p energy seviyelerine aittir).

ZnS ve ZnLaS ince film örneklerine ait iki (2D) ve üç boyutlu (3D) AFM görüntüleri farklı büyüklüklerdeki (10µx10µ ve 20µx20µ) oranlarındaki sonuçları Şekil-4 ve Şekil-5’te görülmektedir.



Şekil-4: ZnS ince film numuneninin $10\mu\text{x}10\mu$ ve $20\mu\text{x}20\mu$ boyutlarındaki 2D ve 3D görüntüleri.



Şekil-5: % 5 La katkılı ZnS (ZnLaS) ince film numuneninin $10\mu\text{x}10\mu$ ve $20\mu\text{x}20\mu$ boyutlarındaki 2D ve 3D görüntüleri.

IV. TARTIŞMA

Şekil-1(a-d)'deki $\text{Zn}_{1-x}\text{La}_x\text{S}$ ($x=0$ ve 5) nano-kristalize yapıların SEM yüzey ve yan kesit görüntülerine göre filmlerin nano boyutta kristalize olduğu anlaşılmaktadır. Mikron seviyesindeki büyütmelemlerde ZnS yüzey morfolojisinde herhangi bir çatlak yokken ZnLaS ince filmin de bariz olarak mikro çatlaklar görülmektedir. Diğer taraftan ZnLaS ince filmin yüzeyin ZnS oranla daha homojen olduğu ve parçacık boyutlarının büyük olduğu anlaşıldı. Bu sonuç ZnLaS filminde kristallenmenin daha iyi olduğunu ortaya koymaktadır.

Bu film numunelerine ait yan kesit görüntüleri filmlerin hemen hemen aynı kalınlıkta olduğunu göstermektedir. Bu da film yapım aşmasında

yaptığımız kaplama sayılarının aynı olduğunu teyit etmektedir. Haritalama ve EDX ölçüm sonuçlarına göre hazırladığımız ZnS ve ZnLaS filmlerinde kullandığımız başlangıç kimyasallarının molar oranına ve atomlarına göre uyumlu sonuçlar verilmiştir. Haritalama tekniğiyle elde edilen görüntülerde Zn kırmızı, La yeşil ve S sarı noktalarla ifade edilmiştir. EDX analiz spektrumu da bu elementleri teyit etmiştir. Yüzey görüntüsünden atomların homojen bir şekilde yüzeyde yayıldığı görülmektedir.

Şekil-2a-b'deki EDX analiz sonuçlarına göre La katkı oranı ağırlık ve atomik yüzde olarak sırasıyla %5,41 ve %5,28 olarak tespit edilmiştir. Benzer biçimde Zn için ağırlık ve atomik yüzde oranı olarak sırasıyla %59,07 ve %44,59 iken bu karşın aynı oranlar S için yaklaşık olarak %35,52 ve %52,13 olarak alınmıştır. Bu sonuçlar lantan yumun ZnS örgüsüne yerleştiğini teyit etmektedir. Benzer sonuçlar literatürde de yer almaktadır [12, 13].

ZnLaS ince film örneğinin XPS spektrum analiz spektrumu 0-1250 keV aralığında Şekil-3'te sunulmuştur. Analiz sonuçları, filmlerde Zn2p, La3d ve S2p enerji seviyelerinin olduğunu göstermektedir. Bununla beraber bu elementlere ait diğer birçok enerji seviyesi de görünmektedir. Bunların dışındaki C1s piki yüzey kirliliğiyle ve O1s ise alttaş camla ilişkilidir. Bu sonuç EDX ve haritalama sonuçları ile uyumlu olarak film yapılarında gerçekten de Zn, La ve S atomlarının varlığını göstermektedir.

Geniş taramalı Zn2p, La3d ve S2p enerji seviyelerinin spektrum tayfları aynı şeklin içine konulmuştur. Bu spektrumlardan elde edilen ikili pikler Zn (2p3/2) ve Zn (2p1/2) çinkonun Zn^{2+} olduğunu yansıtmaktadır. Benzer biçimde of La (3d5/2) ve La (3d3/2) enerji seviyeleri lantan yumun ZnS örgüsüne La^{+3} değerliğinde yerleştiğini yansıtmaktadır. S (2p3/2) ve S (2p1/2) alt enerji seviyeleri ise sülfürün S^{-2} değerliğinde olduğunu açıklamaktadır [14-17].

Nano-kristalize ZnS ve ZnLaS ince filmlerinin ara yüzey $10\mu\text{x}10\mu$ ve $20\mu\text{x}20\mu$ genişliğindeki profillerinden alınan 2D ve 3D AFM görüntüleri Şekil-4 ve Şekil-5'te verilmiştir. Film örneklerinin tanecikli yüzey yapıları filmlerin polikristal olduğunu yansıtmaktadır. Ayrıca gözlenen mikro çatlaklar SEM ölçümleriyle de yüksek uyum sağlamaktadır. AFM ölçümlerinde ortalama yüzey pürüzlülüğü önemli bir parametre olup, yüzey

morfolojisi hakkında bize bilgi vermektedir. Dolayısıyla yapılan ölçüm sonuçlarında film yüzeyindeki ortalama yüzey pürüzlülüğü ZnS için 1-1.5 nm civarında değişirken, ZnLaS film numunesi için bu değer yaklaşık olarak 5-12 nm arasında değişmektedir. Bu sonuç filmlerin çok da fazla pürüzlü olmadığını ortaya koymaktadır. Hatta benzer yöntemlerle üretilen filmlerden az ortalama yüzey pürüzlülüğüne sahip olduğu anlaşılmıştır [18-21]. Alınan sonuçlar literatür ile uyum içerisindedir.

V. SONUÇLAR

Farklı lantanyum katkı oranları kullanılarak hazırlanan nano kristalize $Zn_{1-x}La_xS$ ($x=0$ ve 5%) ince filmleri sol-jel daldırma yöntemi ile cam altlıklar üstüne argon ortamında $600\text{ }^\circ\text{C}$ 'de üretildi. Hazırlanan film numunelerin yüzey araştırmaları taramalı elektron mikroskobu (SEM), X-ışını fotoelektron spektroskopisi XPS, atomik kuvvet mikroskobu, AFM ile incelendi. Yüzey analiz sonuçları filmlerin polikristal yapıda kristallendiğini teyit etti. Nano kristalize $Zn_{1-x}La_xS$ ($x=0$ ve 5%) ince film yüzeylerinin yoğun ve homojen ve az da olsa pürüzlü olduğu anlaşılmaktadır. Bu pürüzlerle beraber filmlerde mikro boyutlarda çatlakların olduğu anlaşıldı. Elektron dağılımlı x-ışını spektroskopisi, EDX ve haritalama tekniği sonuçları filmlerde Zn, La ve S atomlarının olduğunu ve oranlarının başlangıçta alınan oranlara yakın olduğu anlaşıldı. Ayrıca haritalama sonuçları film yüzeylerinde bu atomların düzgünce dağıldığı görüldü. XPS analiz sonuçları filmlerde bulunduğu saptanan La3d, Zn2p ve S2p enerji seviyelerindeki atomlarının sırasıyla +3, +2 ve -2 değerliklerine sahip olduğu belirlendi. AFM sonuçları film yüzeylerinin pürüzlü olduğunu ve mikro seviyede çatlaklara sahip olduğunu gösterdi. ZnS ve ZnLaS filmlerinin ortalama yüzey pürüzlülüklerinin yaklaşık 1-1,5nm ve 5-12nm civarında olduğu gözlemlendi. Elde edilen sonuçlar daha önceki çalışmalar ile uyum içerisinde olup, bazı yeni sonuçlarda içermektedir. Aynı zamanda bu filmlerin optoelektronik aygıt uygulamalarında kullanılabilme potansiyeline sahiptir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Harran üniversitesi bilimsel araştırmalar koordinatörlüğü (HÜBAK) tarafından 22025 nolu proje ile desteklenmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] P.K. Sharma, R.K. Dutta, A.C. Pandey, "Room temperature ferromagnetism in Co-doped ZnS thin films," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 321, pp. 3457–346, 2009.
- [2] F. Aslan, F. Arslan, A. Tumbul, and A. Goktas, "Synthesis and characterization of solution processed p-SnS and n-SnS2 thin films: Effect of starting chemicals," *Opt. Mater.*, vol. 127, 112270, 2022.
- [3] A. Goktas, "Role of simultaneous substitution of Cu^{2+} and Mn^{2+} in ZnS thin films: Defects-induced enhanced room temperature ferromagnetism and photoluminescence. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*," vol. 117, 113828, 2020.
- [4] Y. Bouznit, Y. Beggah, A. Boukerika, A. Lahreche, and F. Ynineb, "New co-spray way to synthesize high quality ZnS films," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 284, pp. 936-941, 2013.
- [5] A. Göktaş, "II-IV tabanlı seyretilmiş magnetik yarıiletken ince filmlerin yapısal, optiksel ve manyetik özelliklerinin incelenmesi," Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora tezi, Şanlıurfa, p.78, 2013.
- [6] A. Goktas, A. Tumbul, and F. Aslan, A new approach to growth of chemically depositable different ZnS nanostructures. *J Sol-Gel Sci Technol.*, vol. 90, pp. 487–497, 2019.
- [7] R. P. Khatri, and A. J. Patel, "Thickness dependent studies of chemically grown transparent conducting Cu: ZnS thin films for optoelectronic applications," *Opt. Mater.*, vol. 120, 111469, 2021.
- [8] A. Goktas, E. Aslan, F. Arslan, and A. Kilic, "Characterization of multifunctional solution-processed $Sn_{1-x}Zn_xS$ nanostructured thin films for photosensitivity and photocatalytic applications. *Optical Materials*," 133, 112984, 2022.
- [9] F. Mikailzade, F. Önal, M. Maksutoglu, M. Zarbali, and A. Göktaş, "Structure and Magnetization of Polycrystalline $La_{0.66}Ca_{0.33}MnO_3$ and $La_{0.66}Ba_{0.33}MnO_3$ Films Prepared Using Sol-Gel Technique," *J. Supercond. Nov. Magn.*, vol. 31, pp. 4141–4145, 2018.
- [10] C. K. Rastogi, R. Mishra, S. Chirauri, K. R. Rao, R. Vatsa, R. Kadam, and V. Sudarsan, "Comparative study on photo and electroluminescence properties of Cu-doped ZnS," *Physica B: Condensed Matter.*, vol. 640, 414054, 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, 2018.
- [12] A. Haris, G.Noto Susanto, K. Dong-Hau, "Synthesis and characterization of La-doped Zn(O,S) photocatalyst for green chemical detoxification of 4-nitrophenol," *J. Haz. Mater. Vol.* 363, pp.109–118, 2019.
- [13] A. Göktaş, İ.H. Mutlu, "Room temperature ferromagnetism in Mn-doped ZnS nanocrystalline thin films grown by sol-gel dip coating process," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 69, pp.120–129, 2014.
- [14] A. Göktaş, "Sol-Jel Metodu ile Manyetik Film Yapımı ve Karakterizasyonunun İncelenmesi" Yüksek Lisans Tezi,

Harran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Şanlıurfa, p. 38, 2007.

- [15] M. Shobana, S.R. Meher, “Effect of cobalt doping on the structural, optical and magnetic properties of sol-gel derived ZnS nanocrystalline thin films and ab initio studies,” *Thin Solid Films*, vol. 683, pp. 97–110, 2019.
- [16] S. Zabihollah Rahchamani, H. Rezagholipour Dizaji, M. Hossien Ehsani, “Anisotropic optical properties of ZnS thin films with zigzag structure,” *Bull. Mater. Sci.*, vol. 40, pp. 897-905, 2017.
- [17] F. Mikailzade, H. Türkan, F. Önal, M. Zarbali, A. Gökteş and A. Tumbul, “Structural and magnetic properties of polycrystalline $Zn_{1-x}Mn_xO$ films synthesized on glass and p-type Si substrates using Sol–Gel technique,” *Appl. Phys. A*, vol. 127, 408, 2021.
- [18] A. Goktas, İ. Mutlu, “Structural, Optical, and Magnetic Properties of Solution-Processed Co-Doped ZnS Thin Films,” *J. Electron. Mater.* Vol. 45, pp. 5709–5720, 2016.
- [19] A. Tounisi, D. Talantikite-Touati, H. Merzouk, H. Haddad, R. Khalfi, “Study of the properties of La-doped ZnS thin films synthesized by Sol-gel method,” *Adv. Mater. Lett.*, vol. 9, pp. 216-219, 2018.
- [20] H. Gencer, A. Goktas, M. Gunes, H. I. Mutlu, and S. Atalay, “Electrical Transport And Magnetoresistance Properties of $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ Film Coated On Pyrex Glass Substrate,” *International Journal of Modern Physics B*, Vol. 22(05), pp. 497-506, 2008.
- [21] T. Chen, G.-F. Huang, W.-Q. Huang, B.S. Zou, A. Pan, “Enhanced visible-light photoactivity of La-doped ZnS thin films,” *Appl. Phys. A*, vol.108, pp. 895-900, 2012.