

KİMYASAL DEPOLAMA YÖNTEMİ İLE HAZIRLANAN $Zn_{1-x}SMn_x$ ($x=0.01, 0.03, 0.05$) YARIİLETKEN İNCE FİLMLEİN OPTİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ¹

The Investigation of Optical Properties of $Zn_{1-x}SMn_x$ ($x=1, 3, 5$) Semiconductor Thin Films Prepared By Chemical Bath Deposition

Özge ERKEN
Fizik Anabilim Dalı

CebraİL GÜMÜŞ
Fizik Anabilim Dalı

ÖZET

Bu çalışmada, kimyasal depolama yöntemi kullanılarak cam alttabanlar üzerinde, 80 °C' de farklı depolama sürelerinde (4, 6, 8 saat) ve katkılama oranlarında $Zn_{1-x}SMn_x$ ($x=0.01, 0.03, 0.05$) ince filmleri elde edildi. Elde edilen ince filmlerin, katkılama oranı ve depolama süresi ile optik özelliklerinin nasıl değiştiği araştırıldı. Filmlerin optik özelliklerini belirlemek için UV/vis spektrofotometresi kullanıldı. Filmlerin oda sıcaklığındaki optik geçirgenlik (%T) 300-1100 nm dalga boyu aralığında belirlendi. Elde edilen veriler ile filmlerin temel optik parametreleri olan kırılma indisi (n) ve enerji bant aralığı (E_g) değerleri hesaplandı. $Zn_{1-x}S:Mn_x$ ($x=0.01, 0.03, 0.05$) ince filmlerinin görünür bölgedeki optik geçirgenlik değerleri %60-85 olarak bulundu. Görünür bölgedeki kırılma indisi (n) değerleri 1.50-5.09 olarak hesaplandı. Filmlerin enerji bant aralığı değerleri 3.30-3.94 eV olarak bulundu

Anahtar Kelimeler: İnce film, Kimyasal depolama yöntemi, ZnS:Mn, Optik özellikler.

ABSTRACT

In this study, $Zn_{1-x}SMn_x$ ($x=0.01, 0.03, 0.05$) semiconductor thin films were obtained by using chemical bath deposition method on glass substrates at 80 °C and different deposition times (4, 6, 8 hours). The obtained thin films were investigated with doping rate and deposition time, how to change the optical properties. To determine the optical properties of the films UV/vis spectrophotometer was used. Optical transmittance (%T) values of the films were determined in the wavelength range 300-1100 nm at room temperature. The obtained with data basic optical parameters of the films refractive index (n) and the energy band gap (E_g) values were calculated. $Zn_{1-x}S:Mn_x$ ($x=0.01, 0.03, 0.05$) of the thin films optical transmittance values were found to be 60-85% in the visible region. The refractive index (n) values were calculated in the range 1.50-5.09 in the visible region. Energy band gap values (E_g) of the films were found to be 3.30-3.94 eV.

Key Words: Thin film, Chemical bath deposition, ZnS:Mn, Optical properties.

¹Aynı başlıklı Doktora tezinden üretilmiştir.

Giriş

Katılar, birçok özelliklerinden dolayı günlük yaşantımızda önemli bir yere sahiptir. Özellikle iyi iletken olmaları, kolay şekil alabilmeleri ve fiziksel dayanıklılıklarıyla bilinen metallerin kullanımı uygarlık tarihi kadar eskidir. Katıların en ilginç ve önemli sınıfını oluşturan yarıiletkenler ise ancak 1940'lı yıllarda yarıiletken transistörün ortaya çıkmasıyla önem kazanmıştır. Yarıiletken transistörler elektronik endüstrisinde devrim niteliğinde değişikliklere neden olmuştur.

Günümüzde teknolojik gelişmelerin temel ve belirleyici unsurlarından birini hala yarıiletken teknolojisi oluşturmaktadır. Artık yarıiletkenlerden oluşmuş elektronik malzemeler, insanlığın kullandığı kişisel bilgisayar ve donanımlardan, haberleşme sistemlerine kadar çoğu elektronik aracın içinde bulunmaktadır. Farklı amaçlara hizmet eden (güneş pili, lazer ışık kaynağı, farklı dalga boyu bölgelerinde çalışan algılayıcılar ve elektronik devrelerde kullanılan entegre devreler gibi) yarıiletken malzemeler her geçen gün gelişmektedir. Bu nedenlerle ince filmlerin optiksel analizlerinin yapılması bilimsel açıdan son derece önemlidir.

Çinko sülfür (ZnS) doğrudan bant aralıklı ve bant aralığı 3.6 eV olan bir yarıiletkendir. ZnS ince filmleri transistörlerde, güneş pillerinde, dedektörlerde, sensörlerde, fotodirençlerde, gösterim cihazlarında kullanılmaktadır.

ZnS ince filmleri birçok yöntemle hazırlanabilir. Sputtering, hidrotermal, moleküler demet büyütme, kimyasal depolama, vakumda buharlaştırma, sol-jel ve püskürtme yöntemi bunlardan bazılarıdır. Kimyasal depolama yöntemi maliyetinin düşük olması, kontrolünün kolay olması nedeniyle çok uygundur.

Bu çalışmada kimyasal depolama yöntemi elde edilen ZnS:Mn ince filmlerin özellikleri incelendi.

Materyal ve Metot

Kimyasal depolama yöntemi (CBD) bir çözeltide gerçekleşen reaksiyon yardımıyla katı bir alt taban üzerinde ince film oluşturma tekniğidir ve bu yöntem çözeltideki filmi oluşturacak iyonların reaksiyonunun yavaşlatılması esasına dayanmaktadır (Eze ve Okeke 1997).

ZnS:Mn ince filmlerin özellikleri film eldesinde kullanılan yöntem, film kalınlığına, çözelti konsantrasyonuna, alt taban ve sıcaklığına, ortamın pH'sine sıkı bir şekilde bağlıdır. Bir ZnS filmi elde etmek için 20,8 ml'lik depolama çözeltisi aşağıdaki bileşenlerden elde edilmiştir.

- 2.5 ml 1 M ZnSO₄.7H₂O (Çinko sülfat heptahidrat)
- 0.5 ml 3.75 M N(CH₂CH₂OH)₃ (TEA)
- 2.5 ml NH₃/NH₄Cl Tampon çözelti (pH=10.7)
- 0.8 ml 0.66 M C₆H₅Na₃O₇.2H₂O (TSS)

- e. 2.5 ml 1 M N_2H_4CS (Tiyöüre)
- f. 12 ml deiyonize su

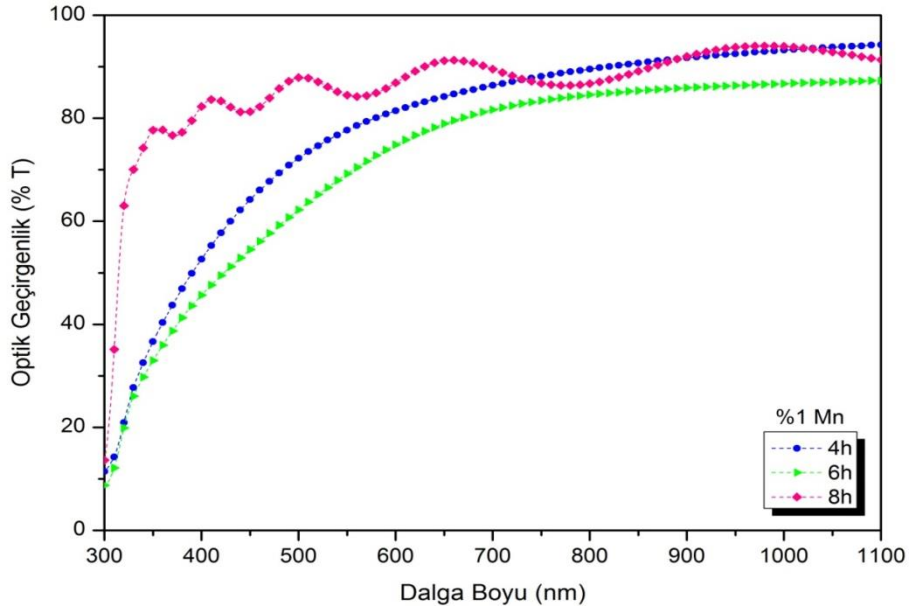
ZnS filmleri elde etmede kullanılan depolama çözeltisine $MnCl_2 \cdot 2H_2O$ bileşiği ilave edilerek Mn katkılanması yapılmış olup $Zn_{1-x}SMn_x$ ($x=0.01, 0.03, 0.05$) ince filmlerin üretilmesi için kullanılan depolama çözeltileri hazırlanmıştır. Filmlerin oluşma sürecinde depolama sıcaklığı $80\text{ }^\circ\text{C}$ 'de sabit tutulmuş olup depolama süreleri bir kez daldırma için 4, 6, 8 saat olarak alınmıştır.

$Zn_{1-x}SMn_x$ ince filmlerin oda sıcaklığındaki optik geçirgenlik ölçümleri Perkin Elmer UV/VIS Lambda 2S spektrofotometresi ile ($\lambda=300-1100\text{ nm}$) yapılmıştır. Sistemin önce zemin düzeltmesi yapılarak camdan geçen ışınım %100 olarak normalize edilmiştir. Böylece numuneler üzerinden okunacak oda sıcaklığındaki optik geçirgenlik değerleri alt taban (cam) soğurmasından bağımsız hale getirilmiştir.

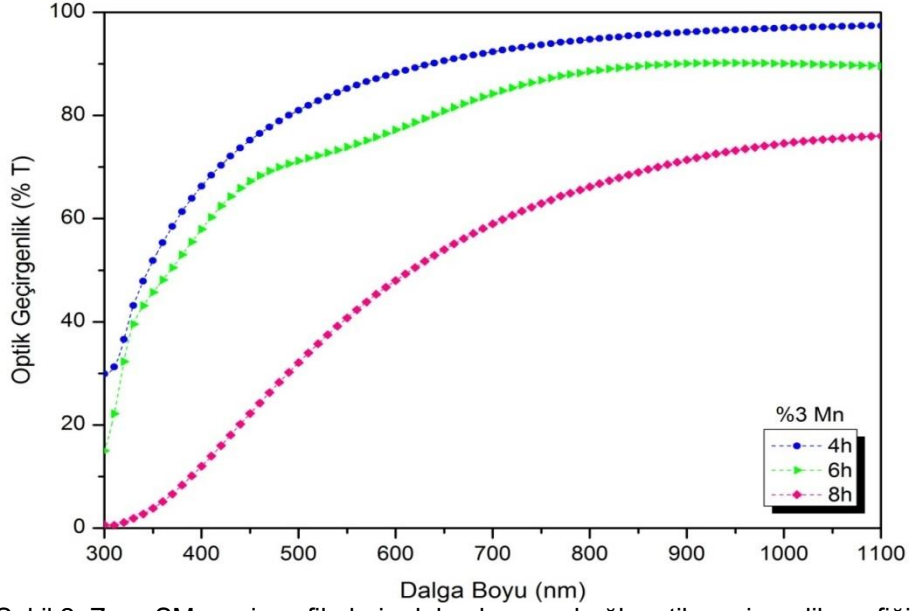
Araştırma Bulguları ve Tartışma

$Zn_{1-x}SMn_x$ ($x=0.01, 0.03, 0.05$) ince filmleri kimyasal depolama yöntemi kullanılarak $80\text{ }^\circ\text{C}$ 'de farklı depolama sürelerinde (4, 6, 8 saat) cam alt tabanlar üzerinde elde edilmiştir.

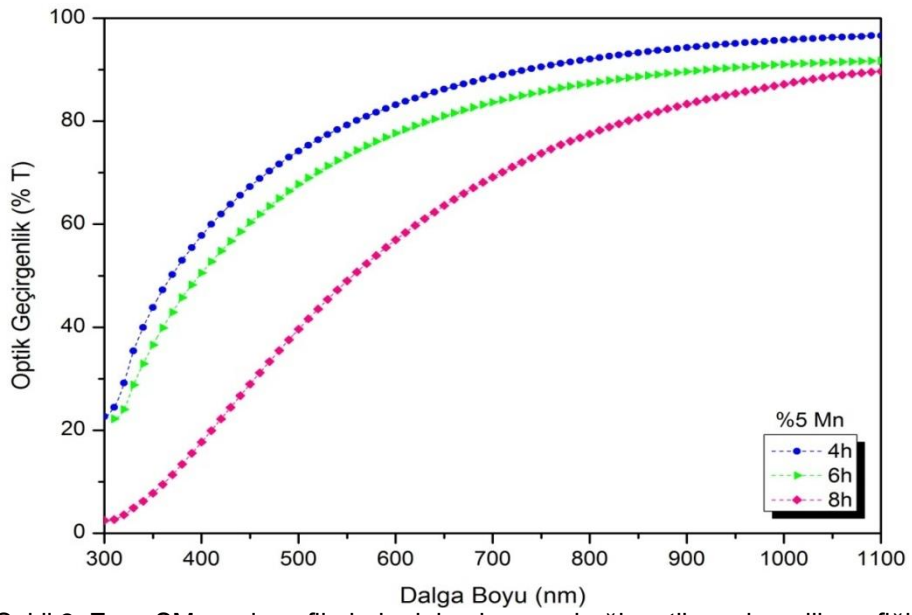
$Zn_{1-x}SMn_x$ ($x=0.01, 0.03, 0.05$) ince filmler için $\lambda = 300-1100\text{ nm}$ aralığındaki dalga boyuna bağlı optik geçirgenlik grafikleri Şekil 1, Şekil 2 ve Şekil 3'de verilmiştir.



Şekil 1. $Zn_{0.99}SMn_{0.01}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı optik geçirgenlik grafiği



Şekil 2. $Zn_{0.97}SMn_{0.03}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı optik geçirgenlik grafiği



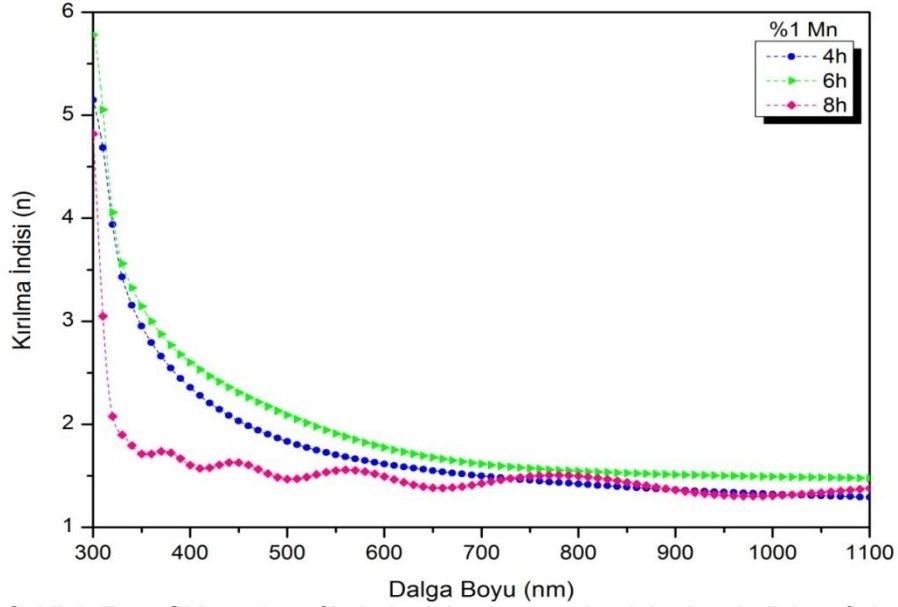
Şekil 3. $Zn_{0.95}SMn_{0.05}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı optik geçirgenlik grafiği

$Zn_{1-x}SMn_x$ ($x=0.01, 0.03, 0.05$) ince filmlerin dalga boyuna bağlı optik geçirgenlik grafikleri incelendiğinde; filmlerin optik geçirgenlik değerlerinin görünür bölgede %60-85 aralığında değiştiği görülmüş olup optik geçirgenlik değerlerindeki değişimin taşıyıcı konsantrasyonunun artışıyla ilişkili olduğu söylenebilir. Elde edilen optik geçirgenlik değerleri literatürde verilen değerlerle (Sreekantha Reddy ve ark. 2008, Goudarzi ve ark. 2009, El-Hagary ve ark. 2012) uyum içindedir.

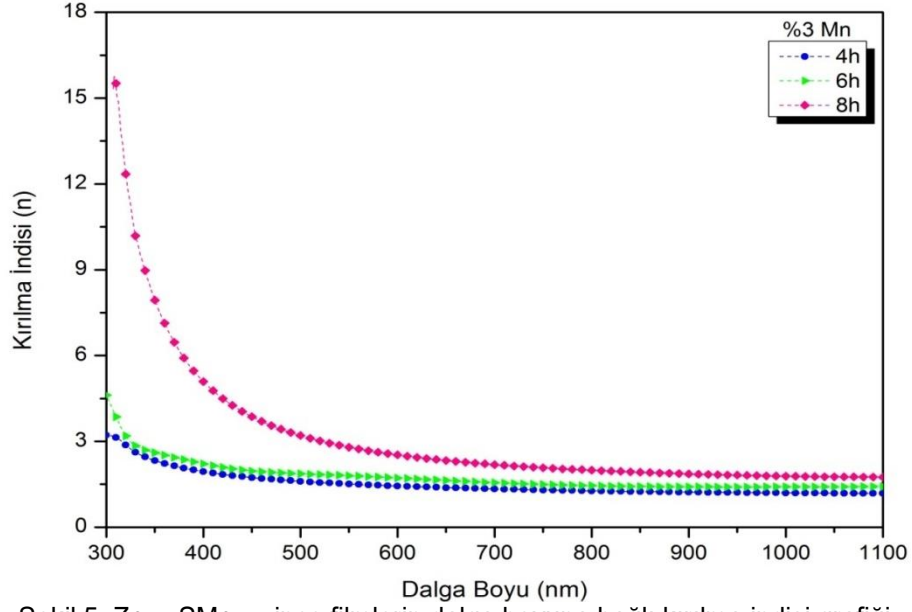
$Zn_{1-x}SMn_x$ ($x=0.01, 0.03, 0.05$) ince filmlerin kırılma indisleri

$$n = \frac{1+R}{1-R} + \sqrt{\frac{4R}{(1-R)^2} - k^2}$$

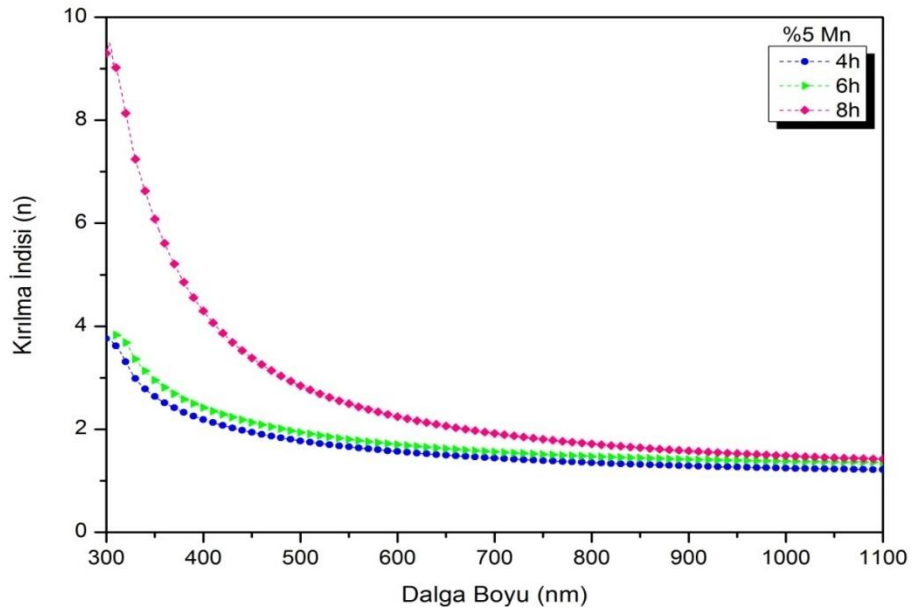
bağıntısıyla hesaplanmış olup dalga boyuna bağlı kırılma indisi grafikleri Şekil 4, Şekil 5, Şekil 6'da verilmiştir.



Şekil 4. $Zn_{0.99}SMn_{0.01}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı kırılma indisi grafiği



Şekil 5. $Zn_{0.97}SMn_{0.03}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı kırılma indisi grafiği



Şekil 6. $Zn_{0.95}SMn_{0.05}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı kırılma indisi grafiği

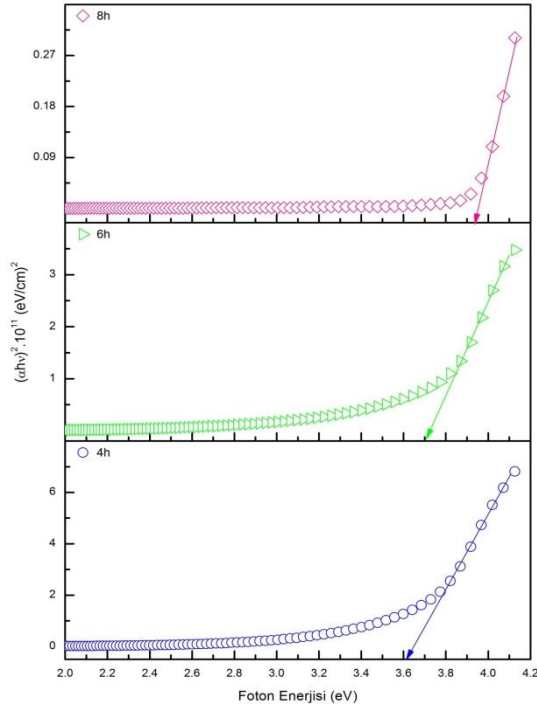
$Zn_{1-x}SM_n$ ($x=0.01, 0.03, 0.05$) ince filmler için enerji bant aralığı değerleri optik soğurma yöntemi kullanılarak belirlenmiş olup filmlerin soğurma katsayıları

$$\alpha = -\frac{1}{t_f} \ln\left(\frac{T_s}{T_0}\right)$$

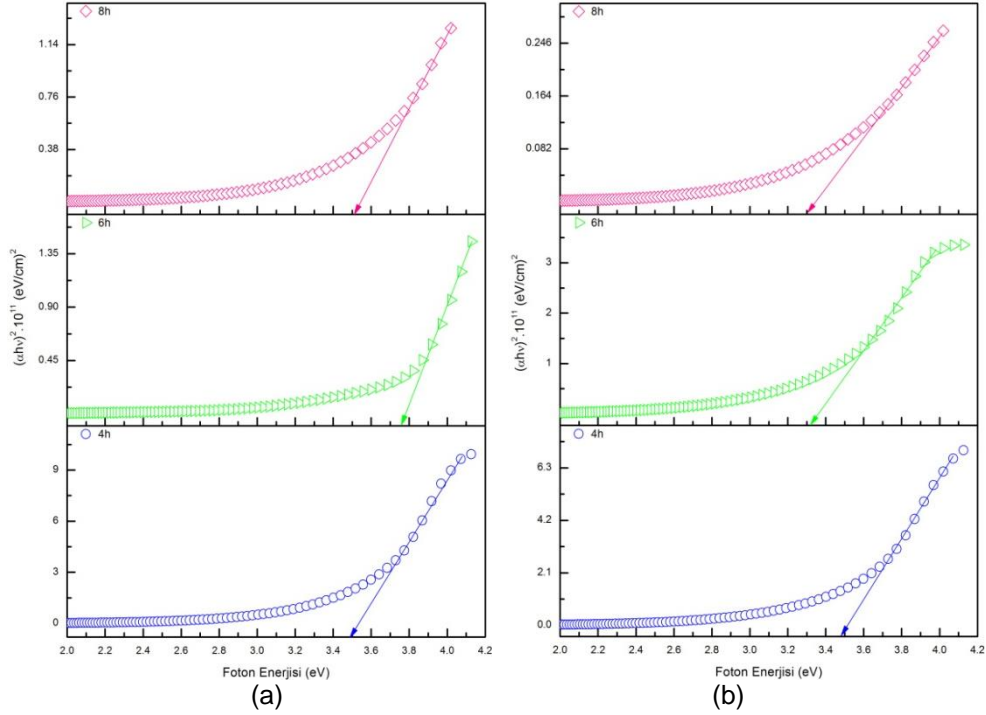
bağıntısıyla ve enerji değerleri

$$E = \frac{hc}{\lambda} = h\nu$$

bağıntısı ile hesaplanmıştır. $Zn_{1-x}SM_n$ ($x=0.01, 0.03, 0.05$) ince filmleri için $(\alpha h\nu)^2$ değerlerinin foton enerjisine göre değişim grafikleri Şekil 7 ve Şekil 8'de verilmiş olup değişimin lineer olduğu kısıma karşılık gelen doğrunun $h\nu$ eksenini $(\alpha h\nu)^2 = 0$ 'da kestiği nokta doğrudan izinli geçişler için enerji bant aralığı değerlerini göstermektedir.



Şekil 7. $Zn_{0.99}SM_{0.01}$ ince filmleri için $(\alpha h\nu)^2$ değerlerinin foton enerjisine göre değişimini gösteren grafik



Şekil 8. (a) Zn_{0.97}SMn_{0.03} (b) Zn_{0.95}SMn_{0.05} ince filmleri için $(\alpha h\nu)^2$ değerlerinin foton enerjisine göre değişimini gösteren grafik

4, 6, 8 saatte elde edilen Zn_{1-x}SMn_x ince filmlerinin enerji bant aralığı değerleri sırası ile x = 0.01 için 3.61, 3.70, 3.94 eV, x = 0.03 için 3.49, 3.76, 3.51 eV, x = 0.05 için 3.48, 3.32, 3.30 eV, olarak bulunmuştur. Farklı konsantrasyon değerlerine göre Mn katkılanarak elde edilen Zn_{1-x}SMn_x ince filmler için elde edilen enerji bant değerlerinin, literatürdeki (Yeung ve ark. 2002, Maity ve Chattopadhyay 2004, Göde ve Gümüş 2009, Goudarzi ve ark. 2009, Gümüş 2010, El-Hagary ve ark. 2012, Ozutok ve ark. 2012, Thi ve ark. 2013, Göktaş ve Mutlu 2014) çalışmalarda verilen enerji bant değerleri ile örtüşmekte olduğu görülmüştür.

Sonuçlar

Zn_{1-x}SMn_x (x=0.01, 0.03, 0.05) ince filmlerin optik geçirgenlik değerlerinin görünür bölgede %60-85 aralığında değiştiği görülmüş olup optik geçirgenlik değerlerindeki değişimin taşıyıcı konsantrasyonunun artışıyla ilişkili olduğu söylenebilir. Bunun yanı sıra aynı Mn konsantrasyonunda elde edilen filmlerde depolama süresine bağlı olarak film kalınlığının arttığı filmlerde optik geçirgenlik değerlerinin azaldığı ve aynı depolama süresinde elde edilen filmlerde artan Mn konsantrasyonu ile optik geçirgenlik değerlerinin arttığı tespit edilmiştir.

Filmlerin kalınlık (t_f) değerleri, 4 saatte elde edilen filmler için 50-109 nm, 6 saatte elde edilen filmler için 105-205 nm ve 8 saatte elde edilen filmler için 474-901 nm olarak hesaplanmıştır.

$Zn_{1-x}SMn_x$ ($x=0.01, 0.03, 0.05$) ince filmlerin görünür bölgedeki kırılma indisi değerleri 1.50-5.09 bulunmuştur ve 400-700 nm dalga boyu aralığında artan dalga boyu ile kırılma indisi değerlerinin azaldığı, bu bağlamda filmlerin normal dağılım özelliği gösterdiği söylenebilir. Ayrıca aynı Mn konsantrasyonunda elde edilen filmlerde depolama süresinin arttırılması ile kalınlığı artan filmlerin kırılma indisi değerlerinin arttığı ve aynı depolama süresinde elde edilen filmlerde artan Mn konsantrasyonu ile filmlerin kırılma indisi değerlerinin azaldığı tespit edilmiştir.

4, 6, 8 saatte elde edilen $Zn_{1-x}SMn_x$ ince filmlerinin enerji bant aralığı değerleri sırası ile $x = 0.01$ için 3.61, 3.70, 3.94 eV, $x = 0.03$ için 3.49, 3.76, 3.51 eV, $x = 0.05$ için 3.48, 3.32, 3.30 eV, olarak bulunmuştur.

Konsantrasyon miktarının ve depolama zamanının film üretiminde çok önemli yer tuttuğu, yapılan deneyler sonucunda gözlenmiştir. Filmlerin aynı koşullarda tekrarlanabildiği görülmüştür.

Kaynaklar

- EZE, F.C. and OKEKE, C.E., 1997. Chemical-bath-deposited cobalt sulphide films: preparation effects. *Materials Chemistry and Physics*, 47(1):31-36.
- EL-HAGARY, M., EMAM-ISMAIL, M., SHAABAN, E.R., AL-RASHIDI, A., ALTHOYAIB, S., 2012. Composition annealing and thickness dependence of structural and optical studies on $Zn_{1-x}Mn_xS$ nanocrystalline semiconductor thin films. *Materials Chemistry and Physics*, 132:581-590.
- GOUDARZI, A., AVAL, G.M., PARK, S.S., CHOI, M.C., SAHRAEI, R., ULLAH, M.H., AVANE, A., HA, C.S., 2009. Low-temperature growth of nanocrystalline Mn-doped ZnS thin films prepared by chemical bath deposition and optical properties. *Chemistry of Materials*, 21(12):2375-2385.
- GÖDE, F., and GÜMÜŞ, C., 2009. Influences of copper and manganese concentrations on the properties of polycrystalline ZnS:Cu and ZnS:Mn thin films. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 11(4):129-436.
- GÜMÜŞ, C., 2010. Effects of annealing on optical properties of ZnS and ZnS:Mn thin films. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 12(8):1747-1751.
- GÖKTAŞ, A., and MUTLU, İ.H., 2014. Room temperature ferromagnetism in Mn-doped ZnS nanocrystalline thin films grown by sol-gel dip coating process. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 69:120-129.
- MAITY, R., and CHATTOPADHYAY, K.K., 2004. Synthesis and optical characterization of ZnS and ZnS:Mn nanocrystalline thin films by chemical route. *Nanotechnology*, 15:814-816.
- OZUTOK, F., ERTURK, K., BILGIN, V., 2012. Growth, electrical and optical study of ZnS:Mn thin films. *Acta Physica Polonica A*, 121(1):221-223.
- THI, T.M., HIEN, N.T., THU, D.X., TRUNG, V.Q., 2013. Thin films containing Mn-doped ZnS nanocrystals synthesised by chemical method and study of some of their optical properties. *Journal of Experimental Nanoscience*, 8(5):694-702.
- YEUNG, K.M., TSANG, W.S., MAK, C.L., WONG, K.H., 2002. Optical studies of ZnS:Mn films grown by pulsed laser deposition. *Journal of Applied Physics*, 92(7):3636-3640.