

Kompleks Etken Madde Oranına Bağlı Olarak $ZnFe_2O_4$ Filmlerin İncelenmesi

Fatma Sarf^{1*}, Emin Yakar²

¹Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü

²Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü

25.09.2018 Geliş/Received, 14.11.2018 Kabul/Accepted

Özet

Son yıllarda spinel ferrit malzemeler (MFe_2O_4 ; M= Fe, Ni, Co, Mg vb.) oldukça farklı alanlarda, örneğin indüktörler, manyetik sensörler, magneto-optik depolama ve kayıt cihazları vb., kullanımı ile dikkat çekmektedir. Spinel ferrit malzeme grubu içerisinde yer alan $ZnFe_2O_4$ (çinko-ferrit) yüksek direnci, mekanik stabilitesi ve düşük dielektrik kayıpları ile özellikle yüksek frekans uygulamalarında karşımıza çıkmaktadır. Basit sentezlenme sürecine ve düşük üretim/güç maliyetine sahip $ZnFe_2O_4$ malzemelerine olan ihtiyaç bu yöndeki araştırma ve geliştirme çalışmalarını arttırmaktadır.

Bu çalışmada çinko-ferrit filmleri kimyasal banyo depolama ile ITO alttaşlar üstüne farklı oranlarda kompleks etken madde kullanılarak sentezlenmiştir. Kompleks etken madde olarak amonyak tercih edilmiştir. Filmlerin amonyak oranına ve dolayısıyla çözeltinin pH'ına bağlı olarak değişen yapısal, yüzeysel ve optik özellikleri sırasıyla XRD, SEM ve Uv-Vis/Raman spektroskopisi ile incelenmiştir. XRD spektrumlarından elde edilen veriler ışığında, kristalleşmenin amonyak oranı artışı ile birlikte arttığı tespit edilmiştir. SEM-yüzey morfoloji görüntüleri ile amonyak oranı değişiminin farklı biçimlerde nanoparçacıklar oluşumuna sebep olduğu gözlenmiştir. Ayrıca filmlerin optik özelliklerinin amonyak oranı artışı ile iyileştiği tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: $ZnFe_2O_4$ filmleri, kimyasal depolama yöntemi, kompleks etken madde, karakterizasyon, optiksel özellikler

Investigation of $ZnFe_2O_4$ Films Depending on the Complex Agent Ratio

Abstract

Recently, spinel ferrite materials (MFe_2O_4 ; M= Fe, Ni, Co, Mg etc.) have been so attractive, such as inductors, magnetic sensors, magneto-optical storage and memory devices etc. in quite different areas. In the spinel ferrite material group, $ZnFe_2O_4$ (zinc-ferrite) has high resistance, mechanical stability and low dielectric losses, especially in high frequency applications. The need for $ZnFe_2O_4$ materials with simple synthesis process and low production/power cost increases research and development in this direction.

*Sorumlu Yazar (Corresponding Author): Fatma Sarf
(e-posta:fatmaozutok@comu.edu.tr)

Bu çalışma ÇOMÜ BAP Koordinasyon Birimince desteklenmiştir. Proje numarası: FBA-2017-1265

In this study, zinc-ferrite films were synthesized by chemical bath deposition on ITO substrates, using different concentration of complex agent. Ammonia was preferred as a complex agent. Structural, surface morphology and optical properties of the films were investigated with XRD, SEM and UV Vis/Raman spectroscopy devices, respectively which depend on the ammonia ratio and therefore pH of solution. In light of the data obtained from XRD spectra, it was determined that crystallization increased with the increase in ammonia ratio. Ammonia ratio changes have been observed to cause nanoparticles in different forms in SEM-surface morphology images. In addition, optical properties of the films have improved with the increase of ammonia ratio.

Keywords: ZnFe₂O₄ films, chemical bath deposition, complex agent, characterization, optical properties

1. Giriş

Üstün ferro-magnetik karaktere, düşük seviyede gürültüye, oldukça düşük iletkenliğe ve mekanik stabiliteye sahip spinel ferrit polikristal malzemeler (MFe₂O₄; M= Fe, Ni, Co, Mg vb.) indüktörler, magneto-optik depolama ve kayıt cihazları, manyetik sensörler and yüksek frekanslı mikro-dalga cihazlarında sıklıkla kullanılmaktadır (Valenzuela, 2012; Kmita, 2016). Kristal yapısında Zn²⁺ ve Fe³⁺ iyonlarının tetrahedral and octahedral katyon sitelerinde bulunmasının yanısıra, oksijen boşlukları konsantrasyonu özellikleri iyileştirmede ve değiştirmede büyük önem taşımaktadır. Yüksek frekans uygulamalarında, örneğin planar indüktörler, dalga kılavuzları, dönüştürücü özler ve faz kaydırıcılar, basit sentez sürecine ve düşük-üretim maliyetine sahip ferrit malzeme ihtiyacı bu yöndeki çalışmaları arttırmıştır (Singh, 2011; Stergioul, 2015). Farklı tipte ferrit malzemeler arasında çinko ferrit (ZnFe₂O₄) düşük direnci, geçirgenliği ve dayanıklı oluşu ile daha fazla dikkat çekmektedir.(Deraz, 2012).

Çinko ferrit filmlerin optik ve elektriksel özelliklerini ve dolayısıyla uygulandıkları cihaz performansını etkileyen temel parametreler film kalınlığı ve örgü uyumu olarak verilebilir. Bu parametrelerin ayarlanabilmesi büyük ölçüde sentez metoduna bağlıdır. Literatüre bakıldığında çinko ferrit filmlerini kimyasal yöntemler ile, örneğin spin kaplama, hidrotermal metod, ultrasonik sprey paroliz vb., sentezlendiği birçok çalışma bulunmaktadır (Sugimoto, 1999). Kimyasal banyo depolama metal oksit malzeme grubunun (ZnO, Fe₂O₃, ZnFe₂O₄ vb.) düşük sıcaklıklarda geniş bir tane büyüklüğü, şekil ve kimyasal bileşim skalasında üretimine olanak sağlayan bir tekniktir (Taunk, 2015). Kimyasal banyo depolama geniş yüzey alanlarına uygulanabilmesinin yanısıra basit kurulumu ve vakum-gerektirmeyen ortamda üretim gibi avantajlara da sahiptir (Ebrahimasl, 2011).

Kimyasal banyo depolama parametrelerinden biri olan kompleks katkı maddesi denge koşulları altında iyonların alttaşa daha kolay tutunmasında ve film büyüme sürecinin iyileşmesinde önemli bir rol oynar.

Bu çalışmada, çinko ferrit filmleri ITO alttaşlar üstüne kimyasal banyo depolama ile büyütülmüş ve kompleks etken katkı maddesinin filmlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri üstüne etkisi incelenmiştir. Amonyak kompleks etken katkı maddesi olarak tercih edilmiş ve amonyak oranları dolayısıyla çözeltilerin pH değerlerini etkilemiştir. Yapısal özellikler, yüzey morfolojileri ve elementel bileşimler sırasıyla XRD, SEM ve EDX cihazları kullanılarak ölçülmüştür. Çalışmanın temel amacı ise Raman ve UV-Vis spektrometresi ile çinko-ferrit filmlerin detaylı optik özelliklerini incelemektir.

2. Materyal ve Yöntem

Bu çalışmada çinko ferrit filmleri ucuz, kolay uygulanabilen ve vakum süreci gerektirmeyen kimyasal banyo depolama ile sentezlenmiştir (Singh, 2017). Kimyasal banyo depolama metodunun pek çok farklı parametresi bulunmaktadır. Bu parametrelerin optimizasyonu kaliteli ve alttaşa yapışan filmlerin elde edilmesinde oldukça önemlidir. Çizelge 1’de çinko ferrit filmlerinin sentez koşulları verilmektedir.

Çizelge 1. Çinko ferrit filmlerinin üretim parametreleri

Parametre	
Zn-kaynağı	Çinko sülfat heptahidrat
Fe-kaynağı	Demir-II sülfat heptahidrat
M_{Zn}/M_{Fe}	$\frac{1}{2}$
Çalışma sıcaklığı (°C)	90
Çalışma süresi (dk.)	45
Tavlama sıcaklığı (°C)	300
Tavlama süresi (st)	2
pH	9.4, 9.6 ve 9.8

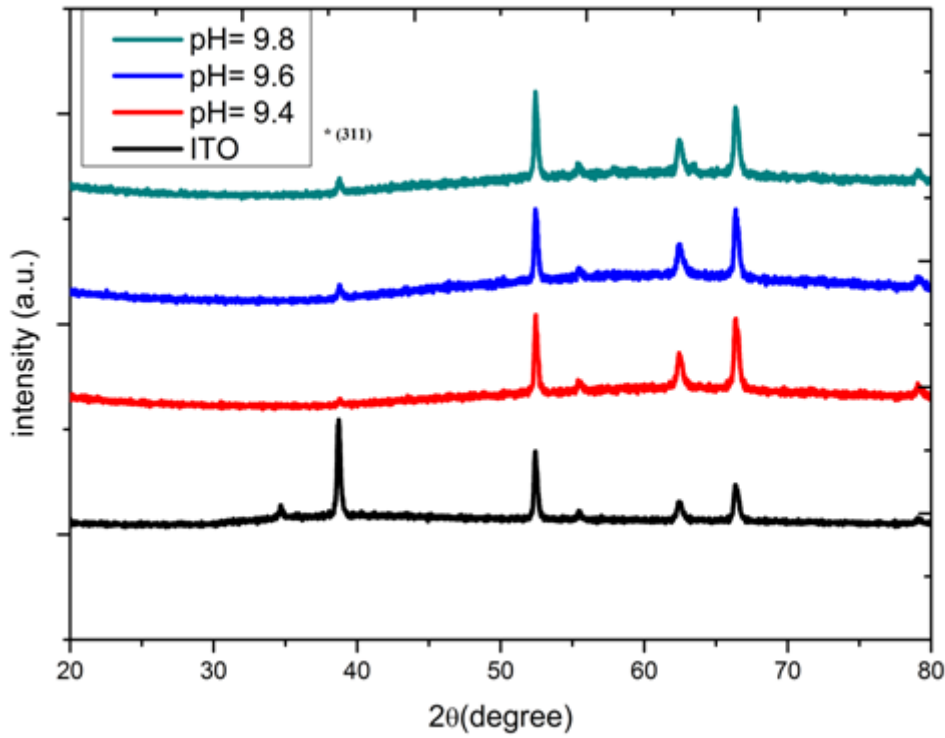
Yukarıda verilen Çizelge 1’de çinko ferrit filmlerinin üretim parametreleri verilmiştir. 100 ml. saf su içerisine Zn- ve Fe-kaynakları Çizelge 1’de verilen oranlarda eklenmiştir. Çinko-tabanlı filmlerin bazik ortamda büyüdüğü daha önceki ve bizim çalışmalarımızdan bilinmektedir (Özütok, 2017; Winkler, 2018). Daha sonra pipetle damlatılan amonyak belirtilen pH değerleri elde edilinceye kadar çözeltiye eklenmiştir ve çözeltideki amonyak oranı arttıkça pH artmıştır. pHmetre ile çözeltinin pH’ı belirlenmiştir. Manyetik karıştırıcıda 45 dk boyunca 90 °C ‘de bekleyen filmler bir gün kurutulmaya bırakılmıştır. Ardından filmler 300 °C’de 2 saat fırında tavlansmıştır. Böylece 3 farklı türde $ZnFe_2O_4$ filmleri elde edilmiştir.

Filmlerin yapısal özellikleri Rigaku SmartLab X-ışını difraktometresi ile (CuK_{α} (1.5406 Å)), toz kırınım metodu kullanılarak, 0.013 adımlarında ve 40 KV-30 mA değerleri altında gerçekleştirilmiştir. Filmlerin yüzeysel morfolojileri JEOL JSM-7100 F-SEM cihazı ile şu koşullar altında incelenmiştir; 8×10^{-1} mbar/Pa vakum operatörü, 10 mA akım ve Au-Pd (80-20 %) kaplama. Birbirine bağlı SEM-EDX cihazları için, SEM görüntüsünde incelenen bölgenin elementel analizi OXFORD Instruments X-Max-EDX cihazı ile incelenmiştir. Optik özellikler Analytic Jena Uv-Vis spektroskopisi ile 300-900 nm. dalga boyu aralığında incelenmiştir. Filmlerin Raman spektrumu Thermo DXR Raman spektrometresi kullanılarak 3000-400 cm^{-1} aralığında ve 780 nm lazer hattı kullanılarak elde edilmiştir.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1 Yapısal Özellikler

Şekil 1’de çinko ferrit filmlerinin XRD desenleri $2\theta=20^{\circ}-80^{\circ}$ verilmektedir. Alttaş ITO kaynaklı pikler çinko-ferrit filmlerinde de tespit edilmiştir. Buradan filmlerin yüzeye yapışma düzeyinin nispeten düşük olduğu ve filmlerde ikinci bir faza, örneğin ZnO, ZnOH₂, rastlanmadığı söylenebilir. JCPDS Kart No: 22-1012 ile eşleştirildiğinde (311) pikinin yüz-merkezli spinel ZnFe₂O₄ yapısına karşılık geldiği ve filmlerin tercihli yöneliminin (311) düzlemi olduğu söylenebilir. Aynı zamanda, amonyak oranı artışının (311) pikinin şiddetini reaksiyon koşullarının değişmesi nedeni ile arttırdığı söylenebilir. Çizelge 2’de filmlerin detaylı yapısal özellik değerleri verilmektedir. Filmlerin ortalama tane büyüklükleri tercihli yönetime bağlı olarak ve Debye-Scherrer formülü kullanılarak hesaplanmıştır (Monshi, 2012);



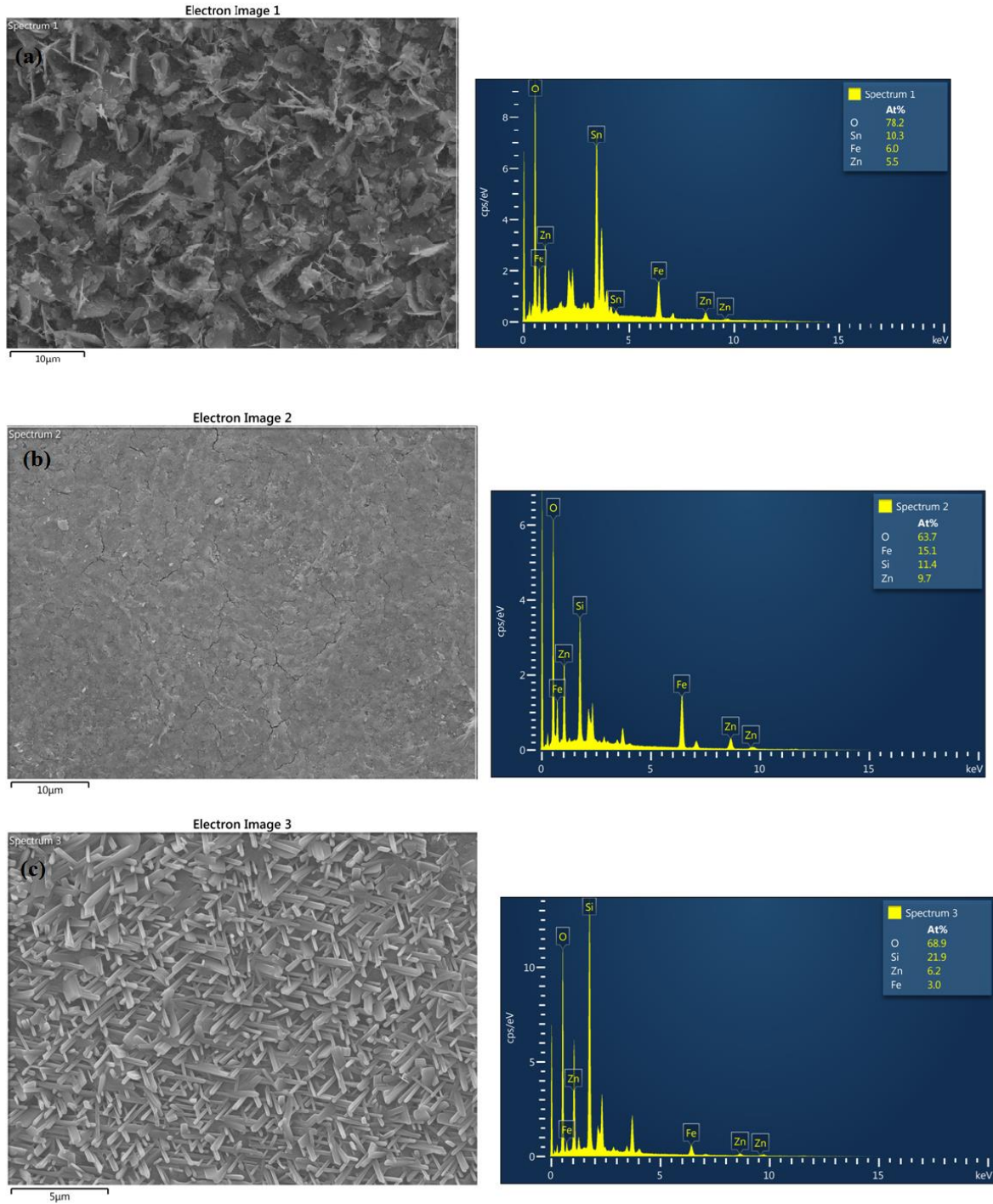
Şekil 3.1. Çinko ferrit filmlerinin XRD desenleri

Çizelge 2. Çinko ferrit filmlerinin yapısal özellikleri (FWHM: Full With at Half Maximum)

	pH=9.4	pH=9.6	pH=9.8
2θ	38.78	38.78	38.76
Düzlemler arası uzaklık (d) (Å)	2.3204	2.3219	2.3230
FWHM	0.1535	0.1023	0.2047
Tane büyüklüğü(D)(nm)	175.18	261.56	130.65

3.2 Elementel Analiz

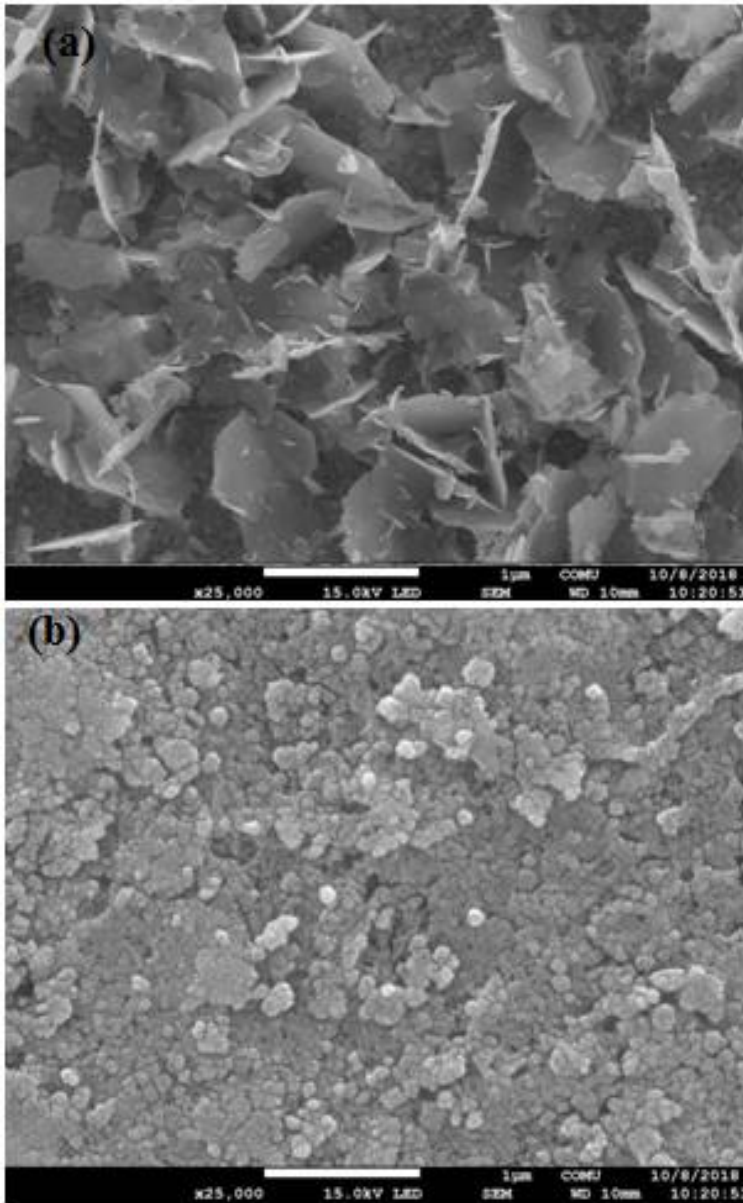
Şekil 2’de amonyak katkı oranları dolayısıyla pH değerleri farklı olan üç farklı çinko ferrit filmlerinin elementel analizi sonuçları EDX spektromu kullanılarak verilmiştir. EDX spektromu sentezlenen filmlerde Zn, Fe ve O olduğunu ispatlamaktadır. Oksijen ve silisyum değerlerinin yüzdesel fazlalığı filmlerin alttaşa tutunma seviyelerini göstermektedir (Campos-Ramos, 2010). pH=9.6 örnekleri için yapıda en fazla Fe ve Zn oranı tespit edilmiştir. Ayrıca, pH=9.8 örnekleri için $ZnFe_2O_4$ yapısının Zn/Fe oranının yaklaşık olarak sağlandığı görülmektedir.

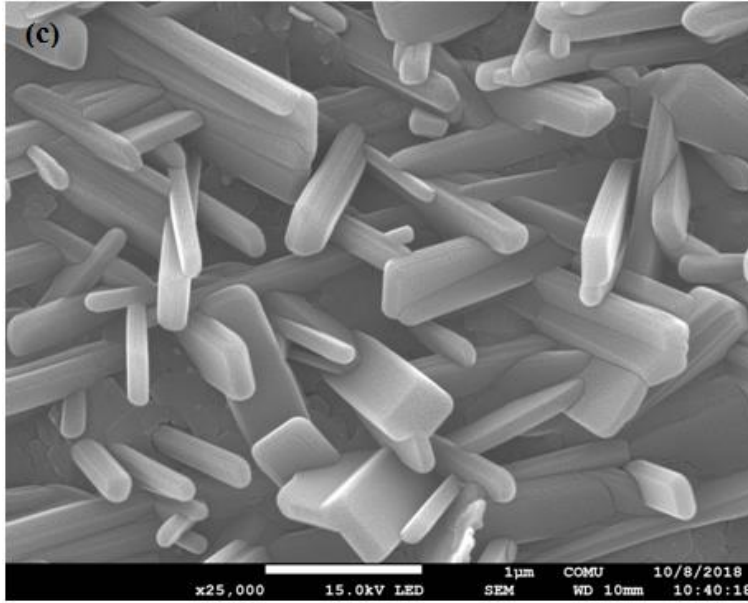


Şekil 3.2. Çinko ferrit filmlerinin uygun SEM görüntülerinden elde edilen elementel analiz sonuçları

3.3 Yüzey Morfolojileri

Şekil 3’de çinko ferrit filmlerinin $\times 25000$ büyütme oranı altında SEM görüntüleri verilmektedir. Buradan görülmektedir ki, tüm filmler nispeten homojen dağılıma sahiptir ve kompleks etken madde (amonyak) oranı değiştiğinde çinko ferrit filmleri farklı morfolojilerde yapılar sergilemektedir. Literatürde de farklı morfolojilere sahip çinko ferrit yapılar rastlanmaktadır. Örneklerin pH değerlerine göre; pH=9.4 için nanoflake, pH=9.6 için granül ve pH=9.8 için de nanoçubuk tarzı oluşumlar görülmektedir. (311) tercihli yöneliminin en belirgin görüldüğü filmler nanoçubuk oluşumu gösteren pH=9.8 olan çinko ferrit filmleridir. Filmlerin SEM görüntülerinde ölçülen tane büyüklükleri Çizelge 2’deki hesaplanan değerler ile yaklaşık olarak uyumludur.



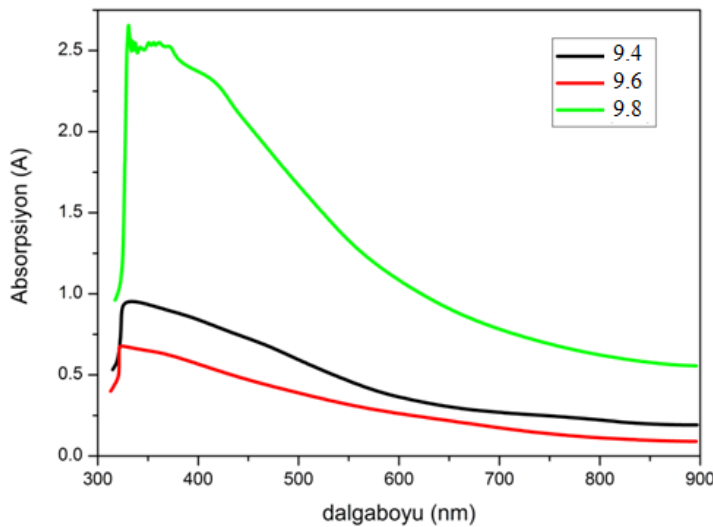


Şekil 3.3. Çinko ferrit filmlerinin $\times 25000$ büyütme oranı altında SEM görüntüleri

3.4 Optik Özellikler

3.4.1 UV-Vis Spektrumu

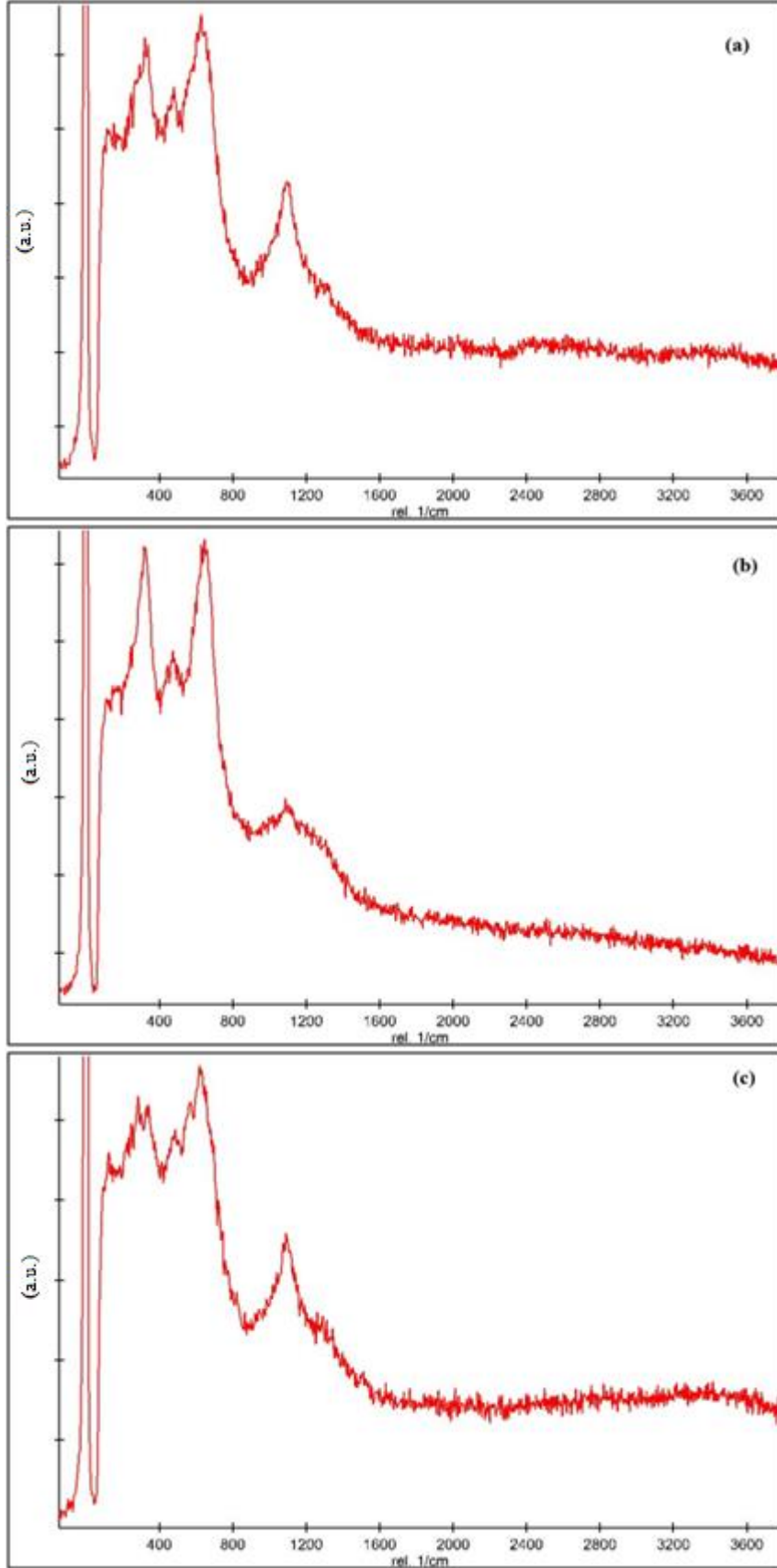
Çinko ferrit filmlerinin absorpsiyon spektrumu Şekil 4'te verilmektedir. Optik olarak aktif çinko ferrit filmlerinin Uv-Vis bölgesinde güçlü absorpsiyon yaptığı bilinmektedir (Kumar, 2012). Optik özelliklerin Beer-Lambert yasasıyla örtüştüğünü yaklaşık 334 nm'de tespit edilen güçlü absorpsiyon bandı göstermektedir. Ayrıca, örneklerin pH değerleri arttıkça absorpsiyonları ciddi şekilde azalmaktadır. Bu da göstermektedir ki kompleks etken maddenin artan miktarı kristal yapıyı iyileştirdiği gibi sentetik yüzey kusurlarını da azaltmaktadır (Arslan, 2015). Ayrıca, pH=9.4 örnekleri için absorpsiyon spektrumunda görülen gürültülerin ve yüksek absorpsiyonun bu örneklerin safsızlık ve kusur seviyeleri ile ilgili olduğu düşünülmektedir (Luk, 2016). Elektronik uyarımdaki değişiklik pH=9.6 örneklerinin kayan dalga boyu değerinden görülmektedir.



Şekil 3.4. Çinko ferrit filmlerinin 300-900 nm. aralığında ölçülen absorpsiyon spektrumu

3.4.2 Raman Spektrumu

Çinko ferrit filmlerinin 300-4000 cm^{-1} dalga-numarası aralığında incelenen Raman spektrumları Şekil 5'te verilmektedir. Raman spektrumu spinel ferrit malzeme çalışmalarında sıklıkla kullanılmaktadır (Rivero, 2016). Kübik spinel çinko ferritin Raman saçılma pikleri yani birinci dereceden Raman modları genelde 338, 490, 654 ve 1089 cm^{-1} 'de tespit edilen titreşimlerdir (Galinetto, 2018). Ancak, tetrahedral ve oktahedral bölgelerde Zn ve Fe kationlarının bulunması yani aynı sitedeki bu iki kationla ilgili titreşimler, iki ayrı birinci dereceden Raman modunu görüntüleyebilir. İki modun çok yakın titreşim frekansları varsa, ortalama değerleriyle örtüşen geniş bir tepe gözlemlenmelidir. Böylece, Zn ve Fe iyonları Şekil 5'de görüldüğü gibi farklı frekanslara sahip karşılık gelen titreşimlere neden olur (Tahir, 2010). Filmlerin Raman spektrumları genel olarak birbirine benzese de pH=9.6 örnekleri için 1100 cm^{-1} bölgesinde değişim gözlenmiştir. Çinko ferrit malzemelerinin Raman spektrumunda genellikle $A_{1g} + E_g + 3F_{2g}$ modları bulunur (Chaudhari, 2016). 600–800 cm^{-1} bölgesindeki A_{1g} modları şunlardır; 410–550 cm^{-1} bölgesi $F_{2g(3)}$ modlarına ve 260–380 cm^{-1} $F_{2g(2)}$ modlarına karşılık gelir. Böylece 654 cm^{-1} 'deki mod A_{1g} simetrisi olarak kabul edilebilir.



Şekil 3.5. Çinko ferrit filmlerinin 3000-400 cm^{-1} dalga-numarası (rel) aralığında ölçülen Raman spektrumu

4. Sonuç

Bu çalışmada kimyasal banyo depolama tekniği kullanılarak $ZnFe_2O_4$ filmleri sentezlenmiştir. Her bir film için kompleks etken madde oranı değişimi çözelti pH'ını etkilemiştir. Buna bağlı olarak çinko ferrit filmlerinin kimyasal ve fiziksel özelliklerinde değişimler gözlenmiştir. pH değeri artan örneklerin 9.8 değerinde kristalleşmelerinin iyileştiği ve parçacık boyutlarının küçüldüğü gözlenmiştir. Ayrıca nanoçubuk formunda büyüyen bu filmler en düşük optik absorpsiyona ve kusur seviyelerine sahiptir. Optik olarak aktif bu malzemelerin ilerleyen dönemde genişleyen çalışmalar ile optik cihazlarda kullanımının artacağı öngörülmektedir.

Teşekkür

Bu çalışma ÇOMÜ BAP Birimi tarafından FBA-2017-1265 no'lu proje ile desteklenmiştir.

Kaynakça

- Arslan O., Belkoura L., Mathur S., 2015. Swift Synthesis, Functionalization and Phase-transfer Studies of Ultrastable, Visible Light Emitting Oleate@ZnO Quantum Dots. *Journal of Materials Chemistry-C*. 10:003377-003378.
- Campos-Ramos A., Pina A.A., Querol X., Alastuey A., 2010. Methodology for the characterization and identification by SEM-EDS of atmospheric particles from different pollution emissions. *Microscopy: Science, Technology, Applications and Education*. 1:328-333.
- Chaudhari P.R., Gaikwad V.M., Acharya S.A., 2016. Role of mode of heating on the synthesis of nanocrystalline zinc ferrite. *Appl Nanosci*. 5:711–717.
- Deraz N.M., Alarifi A., 2012. Microstructure and Magnetic Studies of Zinc Ferrite Nanoparticles. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7: 6501 – 6511.
- Ebrahimiasl S., Yunus W., Kassim A., Zainal Z., 2011. Synthesis of Nanocrystalline SnO_x (x=1–2) Thin Film Using a Chemical Bath Deposition Method with Improved Deposition Time, Temperature and pH. *Sensors*. 11 :9207–9216.
- Galinetto P., Albini B., Bini M., Mozzati M.C., 2018. Raman Spectroscopy in Zinc Ferrites Nanoparticles. *Iopscience*. Chapter 11. <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.72864>.
- Kmita A., Pribulova A., Holtzer M., Futas P., Ro A., 2016. Use of Specific Properties of Zinc Ferrite in Innovative Technologies. *Arch. Metall. Mater*. 61:2141–2146.
- Kumar G.S.Y., Naik H.S.B., Roy A.S., Harish K.N., Viswanath R., 2012. Synthesis, Optical and Electrical Properties of ZnFe₂O₄ Nanocomposites. *Nanomaterials and Nanotechnology*. 2(19):6 sayfa.
- Luk H.L., Bhattacharyya N., Montisci F., Morrow J.M., Melaccio F., Wada A., Sheves M., Fanelli F., Chang S.W.B., Olivuc M., 2016. Modulation of thermal noise and spectral sensitivity in Lake Baikal cottoid fish rhodopsins. *Scientific Reports*. 6:38425-38434. DOI: 10.1038/srep38425.
- Monshi A., Foroughi M.R., Monshi M.R., 2012. Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD. *World Journal of Nano Science and Engineering*, 2:154-160.
- Özütok F., Demiri S., 2017. Nanoflower-Like ZnO Films Prepared by Modified Chemical Bath Deposition: Synthesis, Optical Properties and NO₂ Gas Sensing Mechanism. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*. 12:309-317.

- Rivero M., Campo A., Mayora A., Mazario E., Marcos J., Munoz-Bonilla A., 2016. Synthesis and structural characterization of $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ferrite nanoparticles obtained by an electrochemical method. *RSC Adv.* 6: 40067–40076.
- Singh B., Tiwary S.K., 2017. CuO Thin Film Prepared by Chemical Bath Deposition Technique: A Review. *International Journal of NanoScience and Nanotechnology.* 8:11-15.
- Singh M., Psud S., 2011. Mg–Mn–Al Ferrites for High Frequency Applications. *Modern Physics Letters B* 14(14). DOI:10.1142/S0217984900000677.
- Stergioul C.A., Zaspalis V., 2015. High Frequency Properties of Ferrite/Fe-Si-Al Alloy Soft Magnetic Composites. *Physics Procedia.* 75:1389-1395.
- Sugimoto M., 1999. The Past, Present, and Future of Ferrites. *J. Am. Ceram. Soc.*, 82: 269–280.
- Tahir A.A., Wijayantha K.G.U., 2010. Photoelectrochemical water splitting at nanostructured $ZnFe_2O_4$ electrodes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 216: 119–125.
- Taunk P.B., Das R., Bisen D.P., Tamrakar R.K., Rathor N., 2015. Synthesis And Optical Properties of Chemical Bath Deposited ZnO Thin Film. *Karbala Int. Journal of Modern Science.* 1:159-165.
- Valenzuela R., 2012. Novel Applications of Ferrites. *Physics Research International.* 9 sayfa. Article ID 591839.
- Winkler N., Edinger S., Kautek W., Dimopoulos T., 2018. Mg-doped ZnO films prepared by chemical bath deposition. *J.Mat.Sci.* 53: 5159-5171.