

CdCr₂S₄ İnce Filmlerin Çözelti Molaritesinin Yapısal ve Optiksel Özellikleri Üzerindeki Etkileri

Cihat BOYRAZ*¹, Murat ERDEM², Yalçın URFA³

¹Marmara Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, 34722, İstanbul

²Marmara Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, 34722, İstanbul

³Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, 34220, İstanbul

(Alınış / Received: 01.06.2016, Kabul / Accepted: 15.09.2016, Online Yayınlanma / Published Online: 30.09.2016)

Anahtar Kelimeler

CdCr₂S₄ ince filmleri,
Kimyasal banyo yöntemi,
Kuantum kafesleme etkisi

Özet: Farklı molarite değerlerinde saydam kadmiyum kromiyum sülfat çözeltisi [CdCr₂S₄, (CCS)] cam altlıkların yüzeyi üzerine kimyasal banyo yöntemi ile kaplanmıştır. Yapısal analiz, film kalınlığı, elemental kompozisyon analizi ve yüzey morfolojisi için X-ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dağıtıcı X-ışını spektrometresi ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ölçüm teknikleri kullanılmıştır. Filmlerin optik özelliklerini belirlemek için UV-1800 spektrum analiz cihazı kullanılmıştır. XRD sonuçlarından, ince film örneklerinde molarite arttıkça pik şiddetinde azalma olduğu görülmüştür. AFM sonuçları, molarite arttıkça filmlerin oluşturduğu yüzey yapısının iki boyutlu yapıdan (2B), üç boyutlu (3B) yapıya geçtiğini göstermiştir. Parçacık büyüklüğü molarite ile doğru orantılı olarak değişmiştir. CCS ince filmlerinin optik ölçümleri, yasak bant optik enerji aralıklarının 2,6 – 2,7 eV aralığında değiştiğini göstermiştir. Optik bant enerji aralığındaki enerji kaymasında kuantum kafesleme etkisinin bir sonucu olduğu fikri öne sürülmüştür.

Molarite Effects on the Structural and Optical Properties of CdCr₂S₄ Thin Films

Keywords

CdCr₂S₄ thin films,
Chemical bath method,
Quantum confinement effect

Abstract: Transparent cadmium chromium sulphate thin films in different molarity values [CdCr₂S₄ (CCS)] were coated on the surface of the glass substrate using chemical bath method. In order to scrutinize the structural analysis, film thickness, elemental composition analysis and surface morphology of the thin film samples, X-ray diffraction (XRD), Scanning electron microscopy (SEM), X-ray spectrometry, and Atomic force microscopy (AFM) techniques were carried out. For optical measurement, UV-1800 spectrum analyzer was also used. XRD results show that, the peak intensity of each reflection on the samples decreases with increasing molar concentration ratio of the thin films. According to AFM results, surface morphology of the films shifted from two dimension (2D) to three dimension (3D) by increasing molar concentration ratio of the films. Particulate size increased with increasing molar concentration ratio. Optical measurement of CCS thin films show that the optical band gap changed between 2.6 and 2.7 eV. In order to explain shifting of the optical band gap energy, quantum confinement effect was proposed.

1. Giriş

Krom ve krom katkılı CCS, doğrusal olmayan optik detektörler, son yıllarda optik depolama aygıtları, fotovoltaik güneş pilleri ve foto-kırıcılık özellikli cihazlar gibi uygulama alanlarında üzerlerindeki ilgiyi arttırmışlardır [1, 2]. Buna ilaveten, literatürde hem toz hemde farklı kaplama teknikleriyle film formları ile yapılan çalışmalar mevcuttur [3-5]. Spinel yapıları AB₂X₄ şeklinde formalize edilen bu sistemler,

kübik sıkı paket örgüye sahiptir ve uzun zamandır ilginç fiziksel özellikler göstermesinden dolayı araştırmacıların ilgisini çekmiştir [6]. Formüldeki A ve B elementleri iki, üç veya dört değerlikli katyonları simgelemektedir. Formülde X ile gösterilen sembol, O, S ve Se iyonlarınca kuşatılan düzgün dört yüzlü yönelimi gösteren A sitesini ve düzgün sekiz yüzlü yönelimini gösteren B sitesini simgelemektedir.

CCS ince filmleri genel olarak 10,24 Å örgü sabitine sahip olup kübik yapıda kristalleşme gösterir [4]. Spinel grupları arasında krom esaslı yarı iletkenlerden biri olan (A: Cd, Cu, Cr, Hg, vb.) ACr₂S₄, güçlü manyetodirenç [7] ve multiferroik özellik gibi ilginç fiziksel özellikler gösterirler [8]. CCS sistemlerinin fiziksel özellikleri üzerinde, yapılan çalışmalarda CCS'in ferroelektrik davranışının uygulanan elektrik alanla, manyetik modülasyon oluşturabildiği fikri öne sürülmüştür [9,10]. Truskan ve arkadaşları, CCS' lerin ferromanyetik özellikleri üzerinde CCS'in muazzam spinel manyetokapasite davranışı gösterdiğini gözlemlemişlerdir [11]. CCS' in kristal oluşumu ve kristalindeki yapısal kusurların, kristalin sahip olduğu fiziksel özellikleri üzerindeki etkileri literatürde bir çalışma ile ayrıca rapor edilmiştir [12].

Bu çalışmaların yanısıra, silisyum altlıklar üzerinde oluşturulan CCS ince filmlerin, çözelti molaritesine bağlı yapısal ve optiksel özellikleri üzerinde yapılan çalışmalar sınırlı sayıda olup yasak band enerji aralığının çözelti konsantrasyon miktarına bağlılığı gözlenmiş ve kuantum kafesleme etkisinden dolayı band aralığının çözeltinin konsantrasyon miktarı arttıkça kırmızı ışığın enerji aralığına doğru kaydığı gözlenmiştir. [4, 13]. Bu çalışmada, kimyasal banyolama yöntemiyle (CBD), cam (BK7) altlık üzerine biriktirilen CCS nano-boyutlu ince filmlerin yapısal ve optiksel özelliklerinin kuvvetli bir şekilde molarite ve katkılama konsantrasyonuna bağlılığı detaylı olarak incelenmiştir.

2. Malzeme ve Yöntem

Malzeme kimyasalları Merck marka, % 99,99 saflıkta metal tuzları ve metalik asit karışımı kullanılarak, kimyasal banyo yöntemi (CBD) ile CCS ince filmleri cam yüzeyler üzerine kaplanmıştır. İnce filmleri elde etmek için, oda sıcaklığında, (0,1; 0,2; 0,3 ve 0,4 M) eşit molar oranlara sahip CdCl₂, CrO₃ ve (NH₂)₂CS kimyasalları Tablo 1'de verilen miktar oranlarında karıştırılarak reaksiyon banyosu hazırlanmıştır.

Farklı molaritedeki karışımları oluşturmak için kullanılan kimyasal miktarları Tablo 1'de verilmiştir. İki damla hidrazin hidrat, çözelti içine katılarak çözeltinin cam yüzeyine tutunma oranının artması sağlanmıştır. Dijital su banyosu kullanılarak, reaksiyon sıcaklığı kademeli olarak oda sıcaklığından 90 °C sıcaklığa kadar artırılmıştır. Reaksiyon banyosundaki çözeltiye NH₄ ilavesiyle çözeltinin pH değeri bazik 10 değerinde ve 90 °C sıcaklığında reaksiyon süresince tutulmuştur.

Cam altlıklar reaksiyon banyosuna yerleştirilmeden önce ultrasonik ses banyosunda 10 dk 'lık sürede sırasıyla seyreltik hidroklorik asit metil alkol, etil alkol, izopropil alkol ve distile su gibi kimyasalların kullanılmasıyla cam altlıkların yüzeyinde ince filmin oluşabilmesi için önceden temizlenmişlerdir. Temizlenen camlar 90 °C' de 30 dakika kurumaya maruz bırakılmıştır. Ve sonrasında camlar dakikada

sabit 70 devir sayısında adım motoru ile kontrollü bir şekilde hazırlanan çözeltinin içine doğru yerleştirilmiştir. Bir saatlik bekleme süresinden sonra, film kaplı cam altlıklar reaksiyon banyosundan dışarı çıkarılmış ve 90 °C' de 30 dakika boyunca ısı muameleye tutulmuştur. Son işlem basamağında cam yüzeyde homojen dağılımlı saydam film oluşumu ile birlikte filmlerin renginin sarımtırak bir renge sahip olduğu gözlenmiştir.

Oluşan filmlerin yüzey kesit kalınlıklarını belirlemek ve elemental bileşik analizi için, ince filmlerin SEM ve EDS ölçümleri Philips Marka XL30 Model cihazı kullanılarak alınmıştır. Yüzeyde oluşan atomik düzeni ve yüzey pürüzlülüğünü belirlemek için ayrıca AFM ölçümleri alınmıştır. Yapısal özelliklerde son olarak yüzeyde oluşmasını arzu ettiğimiz kristal yapının analizi için XRD ölçümleri (Rigaku Smartlab X-ray Diffraction) kullanılarak alınmıştır. İnce filmlerin optiksel özelliklerini belirlemek için ayrıca Shimadzu UV-1800 spektral analiz ölçüm cihazı kullanılmıştır.

Tablo 1. Farklı molaritedeki malzeme kimyasallarının miktarları.

Molarite (M) mol/litre	CdCl ₂ (g)	CrO ₃ (g)	(NH ₂) ₂ CS(g)
0,1	0,76	1,83	0,99
0,2	1,52	3,66	1,98
0,3	2,28	5,49	2,97
0,4	3,04	7,32	3,96

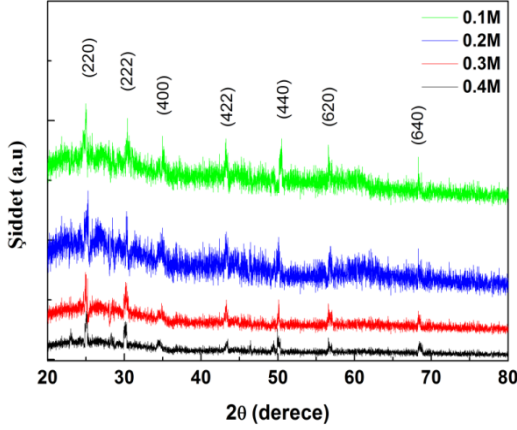
3. Bulgular

3.1. Yapısal özellikler

Şekil 1, cam altlık üzerine kaplanmış ve farklı katkı oranlarından elde edilmiş CCS ince filmlerinin X-ışınımı kırınım desenlerini göstermektedir. CCS ince filmleri örgü sabiti $a = 10,27 \text{ Å}$ olup, çoklu kristal yapıdadır. X-ışını deseninde $20^\circ - 30^\circ$ derece açısız değerleri arasında cam filmde kaynaklanan desende küçük bir artım görülmektedir. Bu artış cam altlığın amorf olma özelliğinin bir etkisidir. $20^\circ - 80^\circ$ derece açısız değerleri arasında alınan $\theta-2\theta$ taramasında (220) piki diğer piklere göre en belirgin olarak görülmektedir. 0,1 M ve 0,2 M oranlarında elde edilmiş CCS filmlerinin X-ışını desenleri nispeten birbirine yakın sonuçlar veririrken, molar oran arttığında, 0,3 ve 0,4 M oranlarında kaplanmış filmlerin pik şiddetlerinde bir azalma ile sonuçlanmıştır. Bunun sonucu olarak, 0,1 ve 0,2 mol oranlarında kaplanmış ince filmlerin film kalitesinin, 0,3 ve 0,4 mol oranlarında hazırlanmış ince filmlerine kıyasla iyi olduğunun bir göstergesidir.

Şöyleki 0,3 ve 0,4 mol oranlarında kaplanmış ince filmlerde düşük kalitede olmasının bir sebebi, sabit kaplama süresi içinde, özellikle yüksek yoğunluklu çözeltilerde yüzeye tutunmanın artması beklenirken kopma oluşma ihtimalini yada düzgün CCS katmanlarının oluşmayarak yüzeye rastgele

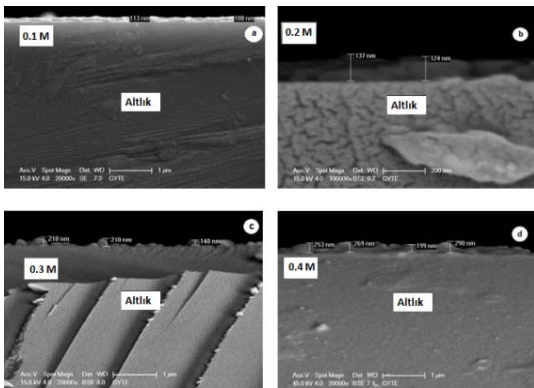
tutunmalar olduğunu ortaya koymaktadır. Bundan dolayı, molarite ile filmlerin kristalleşmesindeki oranının ters olduğunu söyleyebiliriz. Molarite 0,1 M' dan 0,4 M'a artış gösterirken kristalleşme oranı azalmaktadır. Bu sonuçtan yola çıkarak, çözelti molaritesinin filmlerin yapısal özellikleri üzerinde etkin bir rol üstlendiği görülmektedir.



Şekil 1. Cam altlık üzerine kaplanmış 0,1; 0,2; 0,3 ve 0,4 M oranlarındaki çözeltilerle kaplanmış CCS ince filmlerinin X ışınları kırınım desenleri

Molaritenin film kalınlığı üzerindeki etkisinin anlaşılması ve kaplama kalınlığını kontrol etmek için kaplama hızı ve süresi sabit tutulmuştur. Şekil 2 (a), (b), (c) ve (d) sırasıyla 0,1; 0,2; 0,3 ve 0,4 M oranında elde edilmiş çözeltilerle hazırlanmış ince filmlerin kalınlıklarını belirlemek için taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yanal kesit bölgelerinden çekilen 1 µm ve 200 nm büyütmedeki görüntülerini göstermektedir.

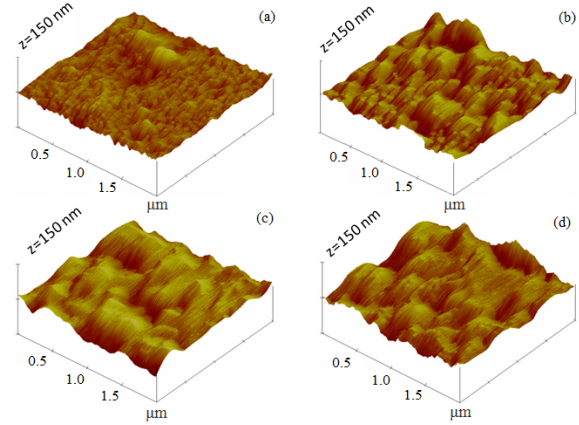
Şekil 2'den görüldüğü gibi 0,1; 0,2; 0,3 ve 0,4 M oranındaki çözeltiler ile kaplanan CCS ince filmlerinin görüntülerinden belirlenen ortalama film kalınlıklarının sırasıyla, 112, 131, 200 ve 250 nm olarak çözelti konsantrasyonuna bağlı olarak arttığı gözlenmiştir. CCS kristalinin ayrıca Elektron Dağılım Spektroskopisi (EDS) kullanılarak detaylı elemental analizinden ince filmlerin yüzeylerinde Cd, Cr ve S elementlerinin varlıkları gözlenmiştir.



Şekil 2. Cam altlık üzerine kaplanmış (a) 0,1, (b) 0,2, (c) 0,3 ve (d) 0,4M oranlarındaki çözeltilerle oluşturulan CCS ince filmlerinin farklı büyütmedeki film kalınlıkları.

İnce film örneklerin yüzeylerindeki morfolojik özellikleri gerek homojenliğin bir ölçüsü, gerekse cam yüzeyde kristalleşen ortalama parçacık büyüklüğünü belirlemek için örneklerin 3B AFM görüntüleri alınmıştır.

Tüm CCS filmlerinde düşey ölçeklendirmeler 150 nm olarak ayarlanmıştır. 0,1; 0,2; 0,3 ve 0,4 M çözeltilerle elde edilen CCS ince filmlerinin pürüzlülük değerleri sırasıyla 18,77; 29,30; 37,46 ve 40,15 nm' dir.



Şekil 3. (a) 0,1M, (b) 0,2M, (c) 0,3M ve (d) 0,4 M çözeltilerde cam üzerine kaplanmış CCS ince filmlerinin AFM görüntüleri.

Şekil 3' de düşük konsantrasyonlarda yüzeyde neredeyse homojen bir dağılım sergilemekle birlikte küçük parçacık oluşumları gözlenirken yüksek konsantrasyonda yüzeydeki homojenliğin bozulduğu ve rastgele istiflenmiş bir yapının olduğu ve bunun sonucu olarak parçacıkların ortalama büyüklüklerinde artış olduğu gözlenmiştir. AFM görüntülerinin sonucunda, 0,1 ve 0,2 M CCS ince filmleri 2B tabakalarda yani atomik yüzeyleri daha düz olan tabakalarda büyürken 0,3 ve 0,4 M doymuş çözeltileri ile elde edilen CCS ince filmleri cam altlık üzerine 3B ada modunda büyüme özelliği göstermiştir. Bu bulguların ışığı altında, Şekil 4' de çözelti molaritesinin yüzey pürüzlülüğü ile birlikte artış gösterdiği ve 0,4 M için pürüzlülüğün yavaş yavaş bir doyuma ulaştığı ortaya çıkmıştır. Pürüzlülükteki bu artış, çözelti konsantrasyonuna bağlıdır. Şekil 4' teki kırmızı kesikli çizgiler deneysel siyah renkli noktasal verilere çizilmiş fit eğrisidir ve deneysel verilerle uyum içerisinde olduğu görülmektedir.

3.2. Optik özellikler

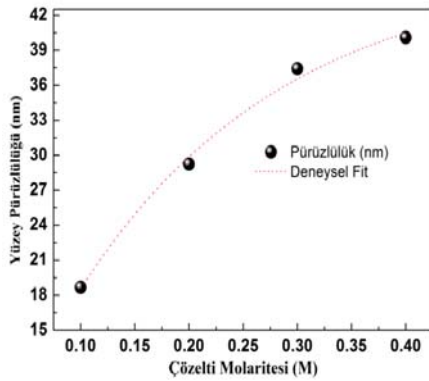
CCS ince filmlerinin enerji bant aralığını belirlemek için filmlerin geçirme spektrumları oda sıcaklığında 300-800 nm dalga boyu aralığında alınmıştır. Spektrum verilerinden E_g yasak bant aralığı Denklem 1'e göre hesaplanmıştır.

$$ahv = An(hv - E_g) \quad (1)$$

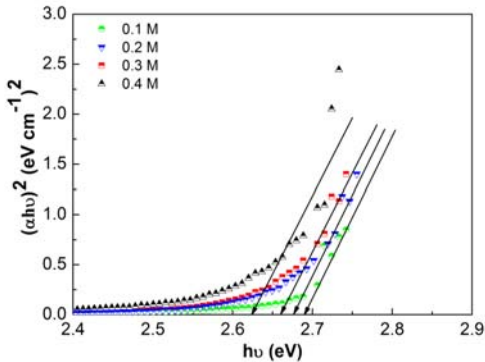
Denklem 1'de, α , birimi cm^{-1} olarak verilen soğurma katsayısını, $h\nu$ foton enerjisini, A ise enerjiye bağlı sabit bir katsayıyı ve n ise $\frac{1}{2}$ veya 2 değerlerini

alabilen ve sırasıyla doğrudan veya dolaylı yoldan izinli geçişlere karşı gelen sabit bir terimdir. Şekil 4 ince filmlerin molar oranlarına göre hesaplanmış olan ve E_g yasak bant aralığının filmler için apsis eksenini kestiği değerleri göstermektedir. Şekil 4 den görüleceği gibi ince film örneklerin yasak bant aralıkları literatür sonuçlarıyla uyumlu olarak [14], örneklerin artan konsantrasyon oranına bağlı kalarak sırasıyla 2,69; 2,68; 2,66 ve 2,62 eV değerleri arasında kalmıştır. Bunun sonucu olarak yasak bant aralığı konsantrasyon azaldıkça spektrumun mavi dalga boylu enerji aralığına kaydığı gözlenmiştir. Bu durum nano parçacıkların optiksel özellikleri üzerindeki kuantum sınırlama etkisinin bir göstergesi olabilir.

Şöyleki, nanoparçacıklarda, özellikle yarı-iletken özellik gösteren nanokristal malzemelerde, tanecik boyutu küçüldükçe parçacıkların yasak enerji aralıkları, düşük enerjiden (kırmızı dalga boyu), yüksek enerjiye (mavi dalga boyu) doğru kaydığı bilinmektedir [15]. Söz konusu, çalışmamızdaki ince film örneklerin AFM görüntülerinde, çözelti konsantrasyonundaki artış ince filmlerin tanecik boyutlarında artış olarak gözlenmiş ve 0,1M konsantrasyon oranına sahip olan ince film örneğinde diğer konsantrasyon oranlarına nispeten tanecik boyutlarının yaklaşık 10-15 nm arasında değiştiği gözlenmiştir.



Şekil 4. 0.1-0.4 M çözelti molariteleri ile elde edilmiş CCS ince filmlerinde molarite değişiminin yüzey pürüzlülüğüne karşı grafiği.



Şekil 5. 0,1-0,4 M çözelti molariteleri ile elde edilmiş CCS ince filmlerinde molarite değişiminin yasak optik enerji bant aralığı ile değişimi.

4. Tartışma ve Sonuç

Farklı molaritelerde çözeltiler, kimyasal banyo yöntemi kullanılarak cam altlık üzerine, CCS ince filmlerinin oluşumu sağlanmıştır. XRD ölçümlerinden en baskın pikin (220) yöneliminde kristalleşme oluşumu gösterdiği gözlenmiştir. İnce filmlerin SEM görüntülerinden kaplama süresinin sabit kalması halinde bile molarite artışı ile film kalınlığının arttığı görülmüştür. AFM ölçümlerinden, çözelti molaritesinin film kalitesinin kontrolü açısından önemli bir etken olduğu görülmektedir. Çözelti molaritesi 0,1 ve 0,2 iken 2B daha düz bir yüzey oluştururken, artan çözelti molaritesi (0,3 ve 0,4 M) 3B ada moleküllerinin oluşumunu ortaya çıkartmıştır.

Molarite ile pürüzlülük karşılaştırıldığında, molarite artımı ile pürüzlülüğe belirli bir doyuma ulaşıldığı anlaşılmıştır. Yasak bant aralıklarının enerjileri 2,7 eV ile 2,6 eV değer aralığında artan konsantrasyon oranına bağlı olarak, dolayısıyla parçacık büyüklüğü arttıkça azaldığı gözlenmiştir. Bu durum özellikle yarıiletken nanoparçacıklarda gözlenen kuantum sınırlama etkisinin bir göstergesi olarak ortaya çıkmaktadır.

Teşekkür

Çalışmamızdaki katkılarından dolayı Sn. Doç. Dr. Mustafa Özdemir'e teşekkürlerimizi sunarız.

Kaynakça

- [1] Kale, S.S., Lokhande, C.D. 2000. Thickness-dependent properties of chemically deposited CdSe thin films. *Materials Chemistry and Physics* 62, 103.
- [2] Golik, L., Grigorovitch, S.M., Elinson, M.I., Kunkova, Z.E., Ukrainkys, V.M. 1975. *Proceedings of the 3rd Int. Conf. on Thin Films, Basic Problems, Applications and Trends* 25-29 August, Budapest, Hungary, P17.
- [3] Thanikaikarasan, S., Mahalingam, T., Sundaram, K., Kim, T., Kim, Y.D., Velumani, S. 2009. *Electrochemical Deposition and Characterization of Cd-Fe-Se Thin Films*. *Advanced Materials Research* 68, 69-76.
- [4] Boyraz, C., Urfa, Y. 2015. Effect of solution molarity on microstructural and optical properties of CdCr₂S₄ thin films. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 36, 1-6.
- [5] Thanikaikarasan, S., Mahalingam, T., Sundaram, K., Kathalingam, A., Kim, Y.D., Kim, T. 2009. Growth and characterization of electro synthesized iron selenide thin film. *Vacuum*, 83, 1066-1072.

- [6] Weber, S., Lunkenheimer, P., Fichtl, R., Hemberger, J., Tsurkan, V., Loidl, A. 2006. Colossal Magneto capacitance and Colossal Magnetoresistance in HgCr₂S₄. *Physical Review Letters*, 96, 157202.
- [7] Ramirez, A. P., Cava, R. C., Krajewski, J. 1997. Colossal magnetoresistance in Cr-based chalcogenide spinels. *Nature*, 386, 156-159.
- [8] Hemberger, J., Lunkenheimer, P., Fichtl, R., Krug von Nidda, H. A., Tsurkan, V., Loidl, A. 2005. Multiferroic behavior in CdCr₂X₄ (X = S, Se). *Nature*, 434, 364-367.
- [9] Krohns, S., Schrettle, F., Lunkenheimer, P., Tsurkan, V., Loidl, A. 2008. Colossal magneto capacitive effect in differently synthesized and doped CdCr₂S₄. *Physica B* 403, 4224-4227.
- [10] Sun, C. P., Lin, C. C., Her, J. L., Ho, J. C., Taran, S., Berger, H., Chaudhuri, B. K., Yang, H. D. 2009. Field-dependent dielectric and magnetic properties in multiferroic CdCr₂S₄ *Physical Review B*, 79, 214116.
- [11] Tsurkan, V., Ehlers, D., Felea, V., Krug von Nidda, H. A., Loidl, A. 2013. Critical magnetic behavior of ferromagnetic CdCr₂S₄. *Physical Review B*, 88, 144417.
- [12] Radautsan, S. I., Tezlevan, V. E., Nikiforov, K. G. 1980. Crystal growth and the influence of structural defects on the physical properties of CdCr₂S₄. *Journal of Crystal Growth*, 49, 67-70.
- [13] Hartmann, O., Kalvius, G. M., Wappling, R., Günther, A., Tsurkan, V. 2013. Magnetic properties of the multiferroic chromium thio-spinels CdCr₂S₄ and HgCr₂S₄. *European Physical Journal*, B86, 148.
- [14] Todkar, V. V., Mane, R. S., Lokhande, C. D., Pathan, H. M., Oh-Shim, J., Joo, Chung H., Yoon M. Y., Han, S. H. 2008. Structural and optical properties of chemically synthesized monodispersed CdCr₂S₄ films. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 69, 1802-1807.
- [15] Safdar, A., Islam, M., Iftikhar, A., Aftab, A., Mujahid, M., Khalid, Y., Zhu, Y. 2016. Quantum confinement and size effects in Cu₂ZnSnS₄ thin films produced using solution processed ultrafine nanoparticles. *Materials Science in Semiconductor Processing* 41, 420-427.