

ZnS Nanoparçacıklar İçeren Langmuir-Blodgett İnce Filmlerin Elektriksel Özellikleri

Tayfun UZUNOĞLU¹, Hüseyin SARI, Rifat ÇAPAN*, Çelik TARIMCI, Tülay SERİN, Necmi SERİN, Hilmi NAMLI**, ve Onur TURHAN**

Ankara Üniv., Müh. Fak., Fizik Mühendisliği Bölümü, 06100 Tandoğan, ANKARA

*Balıkesir Üniv. Fen Edeb. Fak. Fizik Bölümü, 10145 Çağış, BALIKESİR

**Balıkesir Üniv. Fen Edeb. Fak. Kimya Bölümü, 10145 Çağış, BALIKESİR

Özet: $C_{23}H_{16}N_2O_4$ kimyasal formül ile verilen organik molekül (1,3-bis-(*p*-iminobenzoik asit) indan) Langmuir-Blodgett (LB) film tekniği ile cam alt taş üzerinde büyütüldü. Değişik kalınlıklarda büyütülen $ZnCl_2$ katkılı filmler büyütme sonrasında H_2S gazına maruz bırakılarak film içerisinde ZnS yarıiletken nanoparçacıklar oluşturuldu. LB film transferinin gerçekleştiği UV spektrumu ile doğrulandı. Aynı koşullar altında benzer LB filmler metal kaplı cam yüzey üzerine büyütüldü ve elektriksel özelliklerini araştırmak için metal-organik ince film-metal yapısı şeklinde üretildi. Farklı tabakalardaki filmlerin elektriksel özellikleri H_2S gazına maruz kalma aşamasından önce ve sonra ölçüldü. Nanoparçacıkların oluşumunun akım değerinde azalmaya sebep olduğu gözlemlendi.

Anahtar Kelimeler: Langmuir-Blodgett ince film, 1,3-bis-(*p*-iminobenzoik asit) indan, ZnS yarıiletken nanoparçacıklar.

Electrical Characterization of Langmuir-Blodgett Thin Films Containing ZnS Nanoparticles

Abstract: Organic material which has a $C_{23}H_{16}N_2O_4$ chemical formula (1,3-bis-(*p*-iminobenzoic acid) indane) was grown on glass substrates by LB film technique. The films were grown in various layer thicknesses and some of them were doped with $ZnCl_2$ solution to create ZnS semiconductor nanoparticles inside the films after exposing to H_2S gas. Quality of the transferred LB films was verified by measuring the UV transmission spectrum. Under the same growth condition similar LB films were also grown on metal coated glass substrates and then upper electrodes were fabricated in the form of a metal-organic thin film-metal structure to investigate the electrical properties of the films. Electrical properties of the different layered films as well as the films exposed to H_2S gas for different time periods were measured. It was observed that formation of the nanoparticles in the films cause a decreased in current values.

Key words: Langmuir-Blodgett thin films, 1,3-bis-(*p*-iminobenzoic acid) indane, ZnS semiconductor nanoparticles.

¹ E-mail: utayfun@gmail.com

Giriş

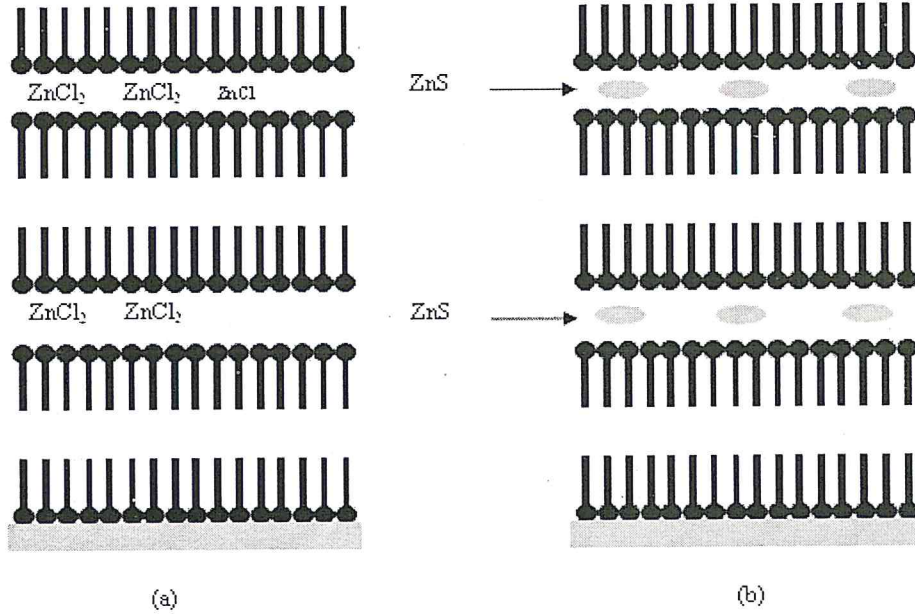
Su-hava ara yüzeyinde yüzen organik moleküllerin katı bir yüzeye transfer edilmesiyle üretilen ince filmlere Langmuir-Blodgett (LB) filmler, kullanılan tekniğe ise Langmuir-Blodgett ince film üretim tekniği adı verilir. Bu teknik yardımıyla düzenli yapıya sahip, simetrik veya simetrik olmayan organik ince filmlerin üretimi mümkündür. Üretilen filmlerin kalınlıkları nanometre mertebesinde olup, moleküler mimarisi kolayca kontrol edilebilir [1].

Son zamanlarda II-VI grubu yarıiletken nanoyapılar, nanoelektronik aletlerin endüstride yerini almasıyla kapsamlı olarak çalışılmaya başlanmıştır. Langmuir-Blodgett filmler içinde II-VI grubu yarıiletken nanoparçacıkların nasıl oluşturulacağı farklı araştırmacılar tarafından önerilmiştir [2, 3]. Son yıllarda grup II atomları (Cd^{+2} , Zn^{+2}) ile katkılanmış değişik organik LB filmler H_2S gazına maruz bırakılarak CdS ve ZnS gibi nanoparçacıklar film içinde başarılı bir şekilde oluşturulmuştur [4, 5]. Ancak literatürde II-VI yarıiletken nanoparçacıkların üretilmesi ve elektriksel karakterizasyonuna yönelik çalışma oldukça sınırlıdır.

Bu çalışmada, $ZnCl_2$ ile katkılanan 1,3-bis-(*p*-iminobenzoik asit) indan (IBI), $C_{23}H_{16}N_2O_4$ kapalı formüllü organik molekül LB tekniği ile ilk kez büyütüldü. $ZnCl_2$ katkılanmış IBI filmlerde çinko iyonları (Zn^{+2}) karboksilik asit baş gruplarıyla etkileşir ve böylece Langmuir-Blodgett ince filmi içerisine çinko iyonları kolayca yerleşebilir. Çok tabakalı LB film H_2S gazına maruz bırakılarak ZnS çinko sülfür parçacıkları film içerisinde aşağıdaki reaksiyona göre oluşur [2].



Film içinde oluşan bu ZnS nanoparçacıklar, Şekil 1b'de görüldüğü gibi tabakalar arası bölgede oluşmaktadır [2, 4]. Bu nanoparçacıkların büyüklüklerine bağlı olarak organik filmin elektriksel özelliklerini değiştirdiğine ilişkin çalışmalar bulunmaktadır [5].



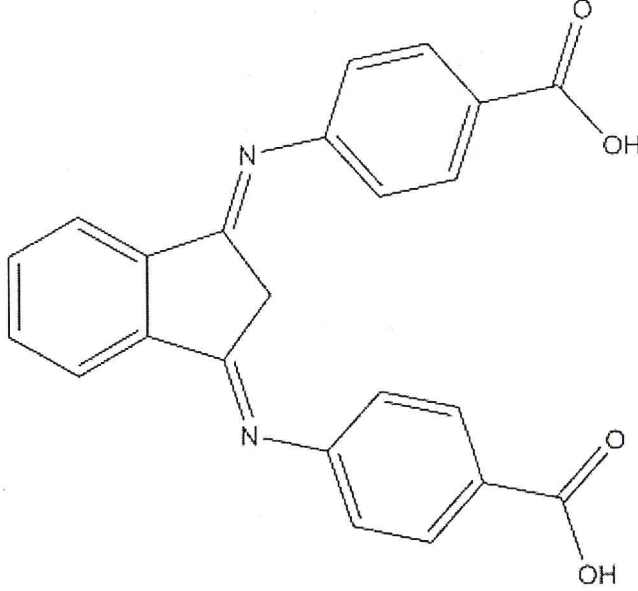
Şekil 1. (a) $ZnCl_2$ katkılanmış IBI, (b) H_2S gazına maruz kaldıktan sonra IBI içinde oluşan ZnS.

Bu çalışmada organik ince film içinde ZnS nanoparçacık oluşturarak bu nanoparçacıkların filmin elektriksel özelliklerine etkisi incelenmiştir.

Deneysel Çalışma

Bu çalışmada kullanılan LB filmler NIMA 622 model LB teknesi kullanılarak üretildi. Açık formu Şekil 2'de gösterilen IBI moleküllerini içeren çözelti 8,5 ml kloroform ve 1,5 ml metanol içerisinde çözüldü. 10 ml saf su içerisinde çözülen $ZnCl_2$, saf su ile doldurulmuş LB teknesine damlatılarak homojen şekilde karışması sağlandı. LB teknesinin yüzeyine IBI

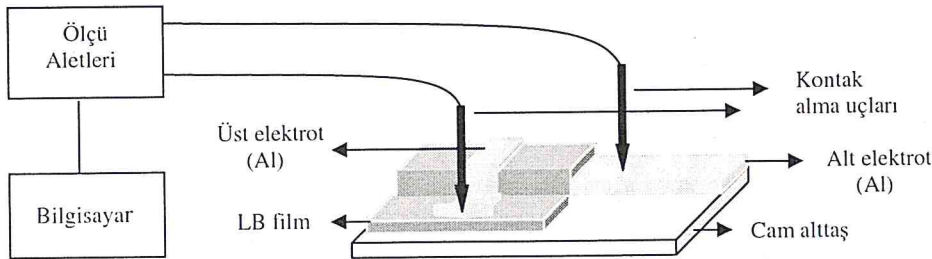
molekülü mikrolitrelik enjektörle damlatıldı. Çözeltinin katı yüzeye transfer işlemine geçmeden önce çözeltinin izoterm eğrileri elde edilerek buradan katı yüzeye transfer için en uygun basınç değeri 20 mN/m olarak belirlendi. Bu basınç değeri transfer için gerekli olan katı faz durumuna karşı gelmektedir.



Şekil 2. Kullanılan IBI ($C_{23}H_{16}N_2O_4$) organik malzemenin açık şekli

Elektriksel ölçümlerin yapılabilmesi için LB filmler, metal/LB film/metal sandviç yapı oluşturacak şekilde metal alt elektrot içeren altaş üzerinde büyütüldü. Bunun için 76x26 mm boyutlarındaki mikroskop cam altaşlar, büyütme işleminden önce etil alkol ve saf su ile laboratuvarımızda uyguladığımız standart temizleme prosedürüne göre temizlendi. Alüminyum alt elektrot, uygun maske kullanılarak cam altaşın yarısını kaplayacak şekilde 8×10^{-7} mbar vakum altında termal buharlaştırıcı ile oluşturuldu (Şekil 3). Yarısı alüminyum kaplı altaşlar üzerine 5, 15 ve 25 tabaka olmak üzere değişik kalınlıkta hem IBI hem de $ZnCl_2$ katkılı IBI filmler 20 mN/m basınç değerinde transfer edildi. Büyütülen filmlerin optik ölçümlerinin yapılabilmesi için aynı büyütme şartlarında ve aynı kalınlıklarda filmler ayrıca cam altaşlar üzerinde de büyütüldü.

Filmler içinde ZnS nanoparçacıklar oluşturabilmek için büyütülen $ZnCl_2$ katkılı IBI örnekler büyütme sonrasında ortadan ikiye bölünerek yarısının kapalı hacimde 24 saat süre ile H_2S gazına maruz bırakıldı. H_2S gazına maruz bırakılan ve bırakılmayan örnekler için üst elektrotlar, alt elektrotun kaplandığı vakum düzeneğinde ve aynı şartlarda özel maske kullanılarak alüminyum ile kaplandı (Şekil 3). Üst elektrot kaplanırken, LB filmlerin buharlaşma sırasında ısıdan etkilenmelerini en aza indirebilmek için gerekli özen gösterildi.



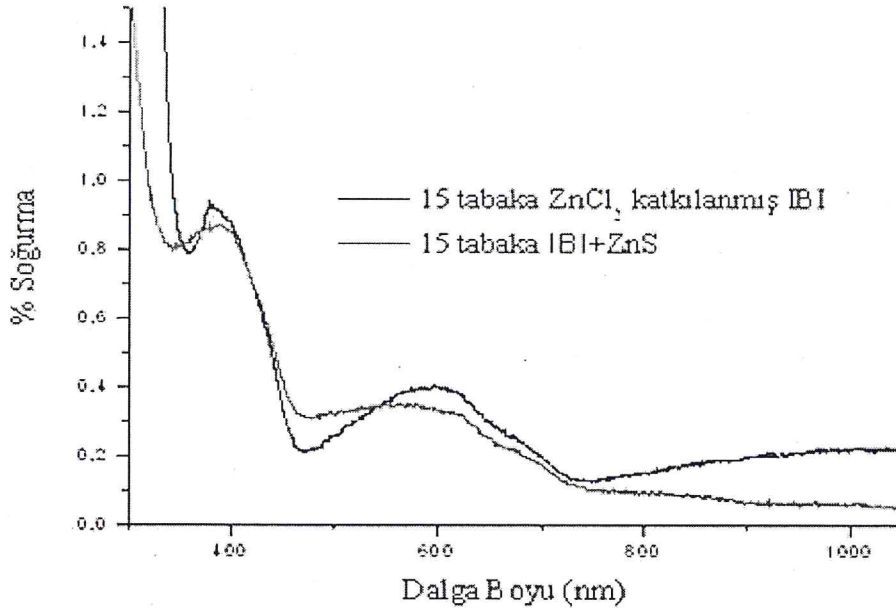
Şekil 3. Elektriksel ölçümlerin şematik gösterimi

Üretilen filmlerin optik özellikleri Perkin Elmer Lambda 2 UV/VIS spektrometresi ile ölçüldü. Sığa ölçümleri HP 4192A empedans analizörü ile; elektriksel ölçümler ise Keithley

228A güç kaynağı, Keithley 6514 voltmetre ve Keithley 485 ampermetre ile LABVIEW programı kullanılarak tam otomatik olarak yapıldı (Şekil 3).

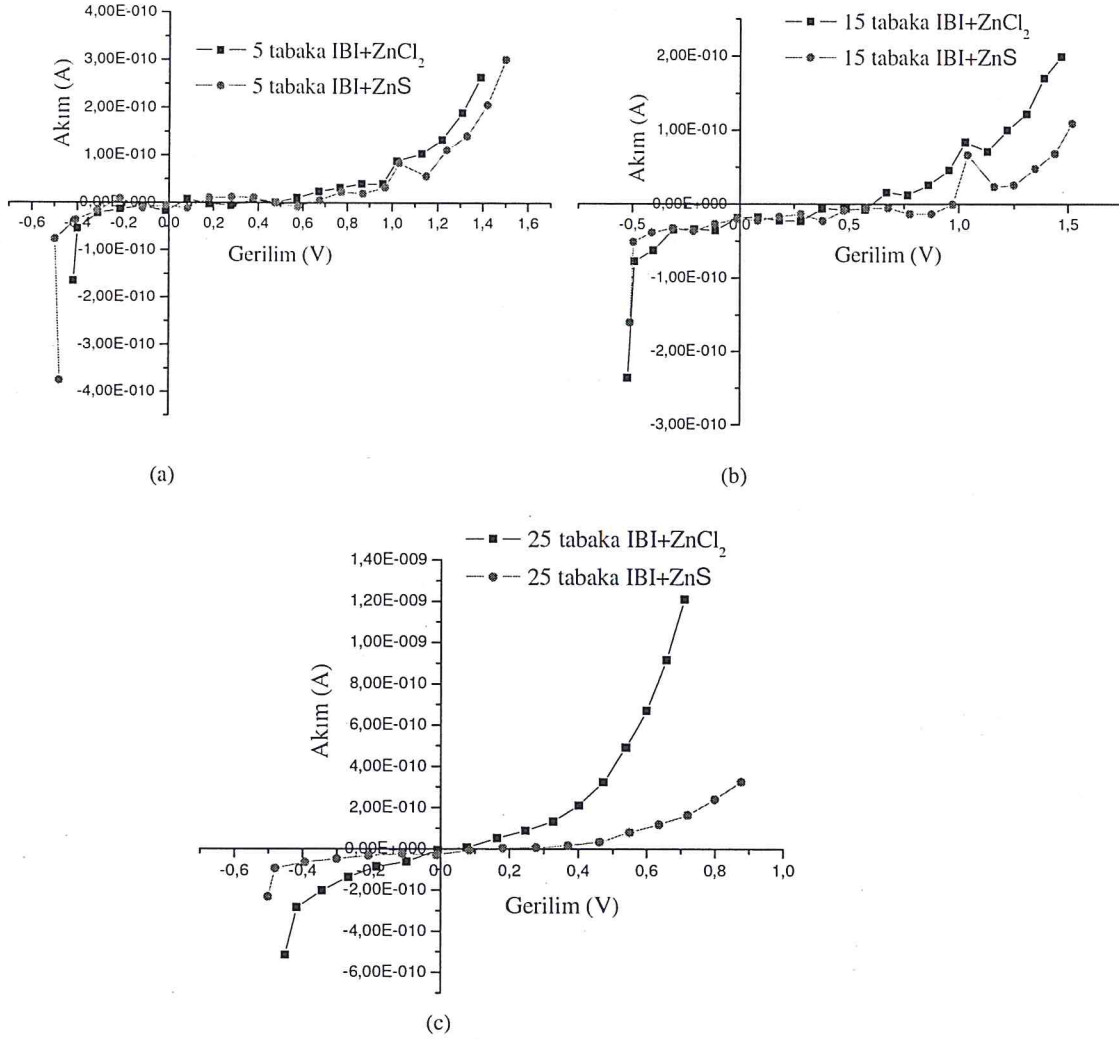
Deneysel Bulgular ve Tartışma

Şekil 4, 15 tabaka olarak büyütülen $ZnCl_2$ katkılanmış IBI filmin H_2S gazına maruz bırakılmadan önce ve sonraki UV spektrumunu göstermektedir. Benzer soğurma spektrumu 5 ve 25 tabakalı filmler için de gözlemlendi. Bu tabakaların soğurma spektrumları Şekil 4'deki karakteristiğe benzer olmasına rağmen tabaka sayısına bağlı olarak soğurma yüzdelерinin kalınlıkla orantılı olduğu gözlemlendi.



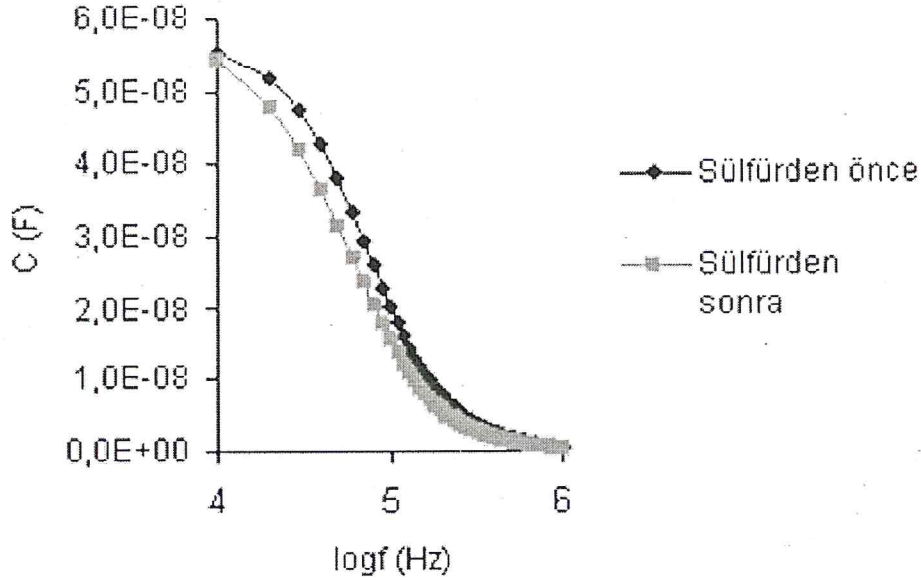
Şekil 4. IBI çözeltisi ve 15 tabaka IBI+ $ZnCl_2$ ve 15 tabaka IBI+ZnS filminin soğurma grafiği

Şekil 5a-c, sandviç yapıdaki 5, 15 ve 25 tabakalı filmlerin H_2S gazına maruz bırakılmadan önce ve sonraki oda sıcaklığında ölçülen I-V grafiklerini göstermektedir. Bütün I-V eğrilerinin ortak özelliği, hepsinde de ZnS nanoparçacıkları içeren filmlerin akım değerlerinin azalması şeklindedir. Nabok ve arkadaşlarının CdS nanoparçacıkları içeren LB filmlerde yaptıkları çalışmada da akım değerlerinde benzer bir azalma gözlemlenmiştir [5]. Akımdaki azalmanın II-VI nanoparçacıkların tabakalar arasında oluşmasından dolayı (Şekil 1) tabaka periyodikliğinin azalmasından kaynaklandığı sanılmaktadır. Akımdaki bu azalma nanoparçacıkların büyüklüğüne bağlı olarak değişmektedir. Örneğin, CdS nanoparçacık içeren sterik asitte elde edilen akım değeri CdS içeren kaliks(8)arene LB içinde oluşandan 4 mertebe daha büyük olduğu gözlemlenmiştir [5].



Şekil 5. ZnCl₂ katkılanmış IBI ve ZnS nanoparçacıklarının olduğu IBI (a) 5, (b) 15, (c) 25 tabaka için I-V grafikleri.

Şekil 6'da, 15 tabaka için H₂S gazından önce ve sonra oda sıcaklığında ölçülen sığa değerlerinin frekansa bağlı olarak değişimi verilmektedir. Görüldüğü gibi ZnS içeren filmin sığa değerinde küçük bir azalma olmasına rağmen frekans ile azalma eğilimi göstermektedir. Benzer davranışlar 5 ve 25 tabaka içeren filmler için de elde edilmiştir. ZnS içeren IBI ince filmlerin frekansa bağlı sığa değeri büyüklük olarak farklılık göstermesine rağmen diğer benzer çalışmalarla tutarlıdır [6].



Şekil 6. 15 tabaka IBI LB filmin H₂S gazına maruz bırakılmadan önce ve sonraki sığa-frekans grafiği

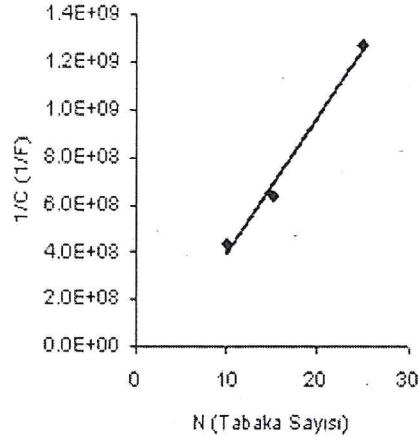
ZnS içeren filmlerin 600 kHz frekansda ölçülen sığa değerleri Şekil 7'de verilmektedir. Ölçülen filmlerin metal/film/metal sandviç yapısı göz önünde bulundurulduğunda yapının paralel plakalı kondansatör yapısında olduğu düşünülebilir. Buna göre LB filmlerin sığası

$$C_{LB} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_{LB} A}{Nd}$$

şeklinde verilebilir. Burada, ϵ_0 boş uzayın elektriksel geçirgenliği, ϵ_{LB} LB filmin dielektrik sabiti, A üst metal kontakın yüzey alanı, N tabaka sayısı, d ise tek bir tabakanın kalınlığıdır. Bu ifadeden tabaka sayısına (N) karşı $1/C_{LB}$ grafiği çizilecek olursa eğimi ($d/\epsilon_0 \epsilon_{LB} A$) olan doğrusal bir ilişki elde edilir. Şekil 7'de verilen deneysel sığa değerleri bu paralel plakalı sığa yaklaşımı ile tutarlıdır. Şekilden görüleceği gibi $1/C$ değeri tabaka sayısına bağlı olarak doğrusal bir artış göstermektedir. Metal kontaklar arasında olduğu bilinen alüminyum oksit tabakaların ölçülen sığaya katkısı ise, seri bağlı paralel plakalı kondansatörler olarak düşünülecek olursa

$$\frac{1}{C_T} = \frac{Nd}{\epsilon_0 \epsilon_{LB} A} + \frac{1}{C_{Oksit}}$$

şeklinde verilebileceğinden oksit tabakanın katkısı sadece $1/C$ eksenini keseceği yeri belirleyeceğinden eğimi değiştirmeyecektir [6]. $1/C$ sığa değerinin film kalınlığı ile doğrusal olarak artması aynı zamanda çok tabakalı filmlerin başarılı bir şekilde alttaş üzerine transferinin gerçekleştiğini de desteklemektedir.



Şekil 7. Oda sıcaklığında ve 600 kHz frekansda 5, 15 ve 25 tabaka ZnS içeren IBI LB filmlerin 1/C değerinin tabaka sayısına göre değişimi.

Sonuç

ZnCl₂ katkılanmış IBI organik molekül, Langmuir-Blodgett (LB) ince film üretim tekniği ile değişik kalınlıklarda üretildi. Film içinde ZnS nanoparçacıklar oluşturabilmek için filmler 24 saat süre ile H₂S gazına maruz bırakıldı. Film üretiminin farklı aşamalarında alınan UV spektrumları farklı tabakalı filmlerin cam alttaş üzerine transfer edildiğini göstermektedir. Film içindeki ZnS nanoparçacıkların filmin elektriksel özelliklerine etkisini görmek için ZnS içeren ve içermeyen ince filmlerin I-V ve sığa ölçümleri yapıldı. I-V grafiklerinden ZnS nanoparçacıkların akım değerlerinde azalmaya sebep olduğu gözlemlendi. Literatürdeki benzer çalışmalarla uyuşan bu sonuçlar, nanoparçacıkların film periyodikliğini değiştirmiş olduğuna sonucu ile açıklandı.

Teşekkür

Bu çalışma Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Projeleri (Proje Kodu: 2003-07-45-016) tarafından desteklenmiştir. A.Ü. Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nden S. Uzun, S. Durkut'a ve Balıkesir Üniversitesi Fizik Bölümü'nden M. Evyapan'a yardımlarından dolayı teşekkür ederiz.

Kaynaklar

1. Jones W. (Editor), **Organic Molecular Solids**. CRC Press, New York (1997)
2. Capan R., Hassan A. K., Nabok A. V., Ray A. K., Richardson T. H., Simmonds M. C. and Sammon C., **Formation of Nanocomposite Langmuir-Blodgett Alternate Multilayers**, IEE Proc-Circuits Devices Syst., Vol. 150, No. 4, August 2003.
3. Petty, M. C., **Langmuir-Blodgett Films An Introduction**. ISBN 0 521 41396 6 (1996)
4. Zhu B. L., Chen X., Xu L. M., Liu H-G., Sui Z. M., Liu J., **Fabrication of ZnS Semiconductor Nanodisks in Layered Organic-Inorganic Solid Templates**, Thin Solid Films 474 (2005) 114-118
5. Nabok A. V., Iwantono B., Hassan A. K., Ray A. K., Wilkop T., **Electrical Characterisation of LB Films Containing CdS Nanoparticlese**, Materials Science and Engineering C 895 (2002)
6. Capan R., Alp İ., Richardson T. H., Davis F., **Pyroelectric Figure of Merit for a Calix [4] Acid/Amine Alternate Layer Langmuir-Blodgett Film**, Materials Letters 59 (2005) 1945-1948.

