

## FARKLI MOLARİTELİ ZnO İNCE FİMLERİN OPTİK ÖZELLİKLERİ

Aykut NALBANT, İbrahim OKUR

Sakarya Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü 54187, Sakarya

### ÖZET

*Bu çalışmada, farklı molaritede mikroskop cam taban üzerinde spin kaplama yöntemiyle üretilmiş kristal formulu ZnO ince filmlerin üretim aşaması ve bu filmlere ait optik özellikler verilmişlerdir. 0,3-2 M aralığındaki bütün molaritelerde ZnO ince filmlerin kristalleştikleri gözlenmiş ve artan molariteyle film kalınlığının üstel biçimde arttığı ve nanoyapıların da bu bağlamda fiziksel özelliklerini değiştirdikleri gözlenmiştir. Molarite artışıyla 370 nm civarında gözlenen ZnO soğurma pikininin 0.7 M'a kadarlık numunelerde varlığını sürdürdüğü ve bundan sonraki molarite değerlerinde, kalınlıktaki artış sebebiyle yok olduğu gözlenmiştir. Bu çalışmalardan hareketle optik süreçlerde kullanılacak ZnO ince filmlere ait ideal molarite değerinin 0.5 M civarında olduğu sonucuna varılmıştır.*

*Anahtar Kelimeler:* ZnO, spin kaplama, optik spektrum, XRD, SEM.

## OPTICAL PROPERTIES OF ZnO THIN FILMS PRODUCED BY SPIN COATING METHOD

### ABSTRACT

*In this study, ZnO thin films in various molarities (0.3 to 2 M) have been produced on microscope glasses by using spin coating method and optical properties of the films have been determined by using XRD, SEM and UV-Vis spectrometry. It has been found that for all molarity values crystal phases of ZnO has been attained and increasing the molarity values increases the film thicknesses exponentially. Resonance absorption peak at about 370 nm stayed up to 0.7M values and then diminished and this gave the insight that the optimal molarity value for ZnO thin films was determined to be 0.5M.*

*Key Words:* ZnO, spin coating, optical spectra, XRD, SEM.

## 1. GİRİŞ

ZnO nanoyapılar gösterdikleri boyut-bağımlı özellikler sebebiyle günümüzde oldukça geniş bir biçimde çalışılmaktadırlar (5000 yayın/yıl). Bu yapılar boyut bağımlı özellikleriyle beraber [1], iyi elektriksel iletkenlik, yüksek lüminesans verimi [2-3] ve düşük maliyetlidirler [4]. Bu ZnO ince filmleri aynı zamanda fotokatalizör, alan etkili transistor, sensor gibi uygulamalarda da kullanılmaktadır [5-6]. Çinko oksit doğrudan bant aralığına sahip bir yarıiletken yapı olup (~3.37 eV), kararlı bir ZnS kristal yapısına sahiptir ( $a = 0.325$  nm ve  $c = 0.521$  nm).

Çinko oksit filmler değişik ıslak ve kuru kimyasal/fiziksel tekniklerle üretilebilmektedir. Bunlar arasında en öne çıkan yöntemler metal organik kimyasal buhar biriktirme (MOCVD), atma lazerli biriktirme (PLD), moleküler demet katmansal büyütmesi (MBE), elektriki kimyasal biriktirme ve magnetron püskürtmesi gibi yöntemlerdir [7-9]. Hidrotermal film üretim teknikleri de bu tip oksit film üretiminde sıklıkla kullanılmaktadır. Spin kaplama tekniği sol-jel üretim teknikleri arasında, uygulamadaki kolaylığı ve ekonomik olmasıyla öne çıkmaktadır ve bu teknikle oldukça geniş kaplama alanları üretilebilmekte; üretilen kristalin kalitesi klasik tavlama teknikleriyle geliştirilebilmektedir [10].

Bu çalışmada değişik molaritede ZnO ince film, spin kaplama yöntemiyle mikroskop camlar üzerinde üretilmiş ve bu filmler tavlandıktan sonra kristal özellikleri, nanoyapıları ve optik özellikleri incelenmiştir.

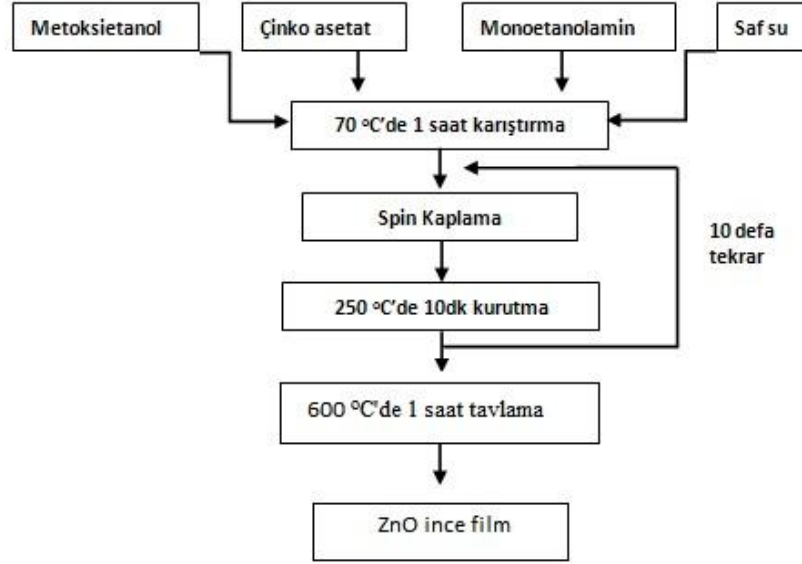
## 2. SOL-JEL VE NUMUNE HAZIRLIĞI

Öncelikle yapılması planlanan ZnO ince filmler için hacmi 30 ml olan çözeltiler hazırlanmasına karar verilmiştir. Tartma işlemleri Ohaus Pioneer TM marka hassas terazide gerçekleştirilmiştir. Bu çerçevede, manyetik karıştırıcıda (Wisestir, MSH-20A), 0,3 molarlık çözelti için;

1,975 gr, 0,5 molar için; 3,292 gr, 0,7 molar için; 4,609 gr, 1 molar için; 6,585 gr, 1,5 molar için; 9,877 gr, 2 molar için; 13,170 gr çinkoasetatın ( $C_4H_{10}O_6Zn$ ), her bir molarite için, 9,930 gr metoksietanol ( $C_3H_8O_2$ ) içerisinde çözünmesi sağlanmıştır. Ardından içine çözünürlüğü artırmak için 9,930 gr monoetanolamin ve 9,930 gr saf su ilavesi yapılarak homojenliğin sağlanması için 70 °C'de 1 saat manyetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra çözeltinin oda sıcaklığına gelmesi beklenmiştir.

Sonica Mod.1200M markalı ultrasonik temizleyicide aseton içerisinde 12 dk süre ile temizliği sağlanmış olan mikroskop camı spin kaplama cihazına yerleştirilmiştir. Altlık üzerine belli kalınlıkta film oluşturmak üzere 500 mikrolitre hacimlerde çözelti damlatılarak 500 tur/s'de (rpm) çalışan spin kaplama cihazının (1.aşama 30s, 2.aşama 10s, 3. aşama 10s alınarak) kullanılmasıyla 3 aşamada süreç tamamlanmıştır. Her bir aşamanın ardından bu katmanın kurutulması ve kimyasal atıkların yüzeyden uzaklaştırılması amacıyla fırında 250 °C'de 10 dk tutulmuşlardır. 10 kat film tamamlandıktan sonra hazırlanan ince film, 600 °C'de 1 saat süreyle Nabetherm marka fırında tavlansmıştır. İşlemin basamakları Şekil 1'deki akış diyagramında gösterilmiştir. . Bu işlemler her bir molarite için tekrarlanmıştır.

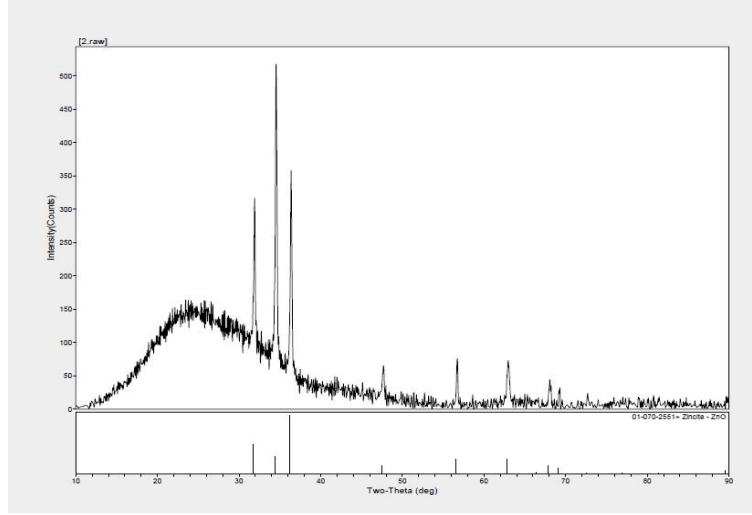
Film kaplama aşamalarından sonra hazırlanan ZnO ince filmler, UV soğurma, XRD ve EDS spektrumları ile SEM görüntüleri alınacak hale getirilmişlerdir.



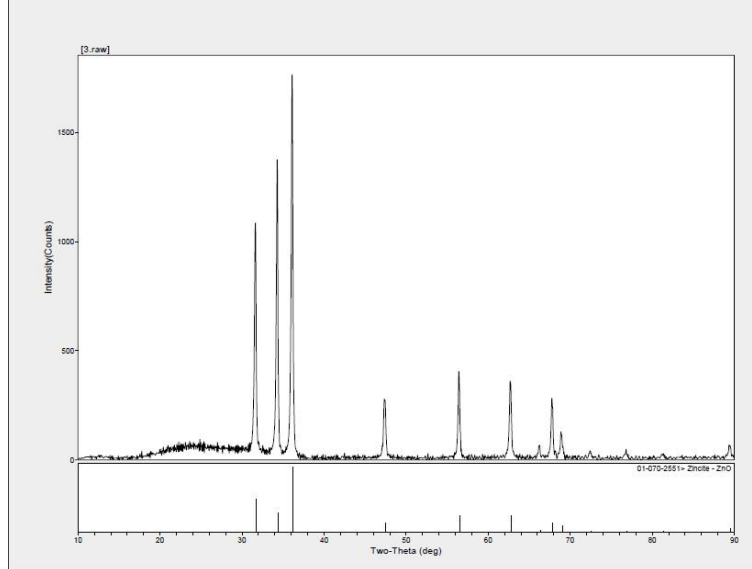
Şekil 1. ZnO ince film üretimi akış diyagramı.

### 3. XRD SONUÇLARI

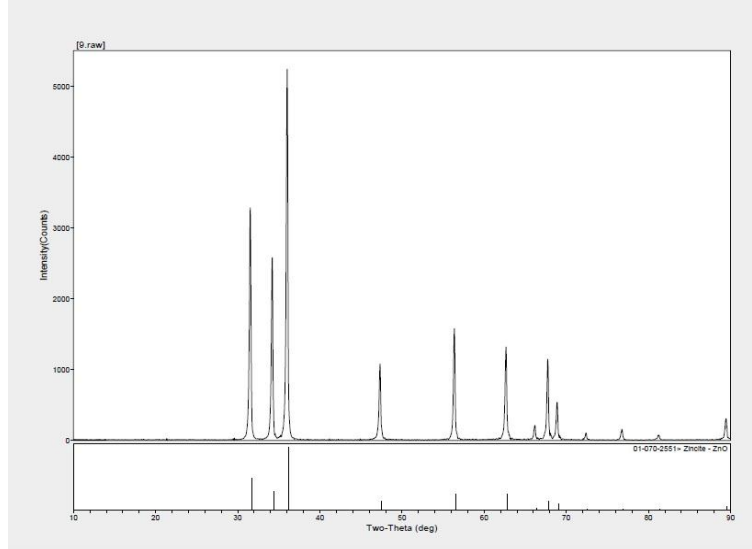
Numunelerin (ince filmlerin) kristalleşip kristalleşmedikleri ilk olarak XRD sonuçları gözlenerek değerlendirilmiştir. Bu çerçevede Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji-Malzeme Mühendisliği Bölümündeki araştırma laboratuvarında RIGAKU D/Max 2200 PC markalı XRD spektrometrede Cu K $\alpha$  bandı kullanılarak ince filmlerin XRD spektrumuna bakılmıştır (Şekil 2-4).



Şekil 2. 0,3 molar ZnO ince filmin XRD spektrumu.



Şekil 3. 0,7 molar ZnO ince filmin XRD spektrumu.



Şekil 4. 2 molar ZnO ince filmin XRD spektrumu.

XRD spektrumları incelendiğinde, farklı molaritelere sahip çözeltilerden yola çıkılarak hazırlanmış ZnO ince filmlerin tamamının kristalleştikleri ve klasik ZnO piklerini sergiledikleri gözlenmiştir. Molaritenin 2 gibi yüksek bir değere ulaşması durumunda bile bu, varlığını korumuştur. Bu çerçevede

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

Scherrer formülü istihdam edilmiştir. Bu ifadede  $\lambda$  kullanılan X-ışınının dalga boyu,  $\beta$  kırınım pikinin yarı yüksekliğindeki tam genişliği (FWHM, rad cinsinden),  $\theta$  kırınım açısını göstermektedir. K ise değeri 0.9 ile 0.92 arasında alınan katsayıdır.

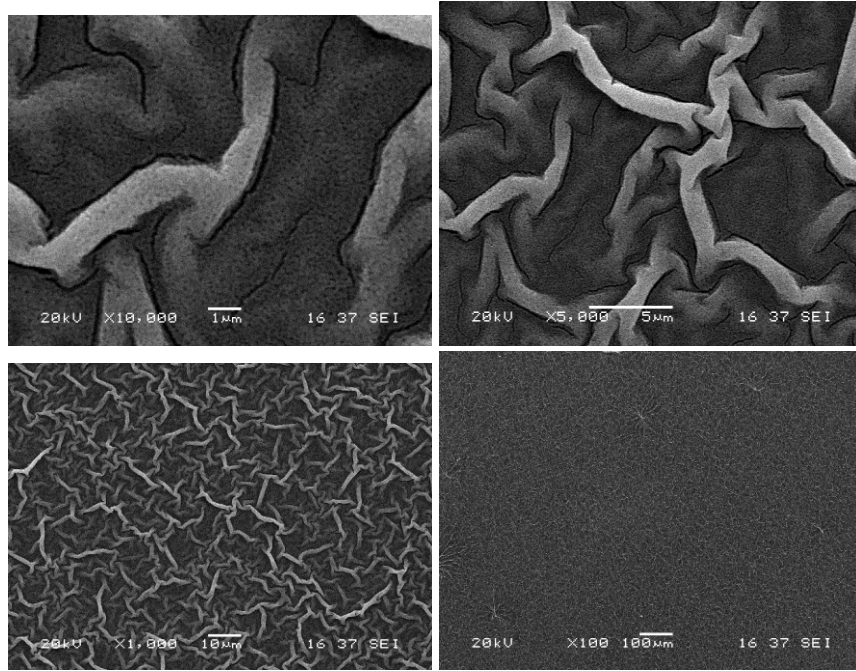
Spektrumlar bakırın  $K_{\alpha 1}$  X-ışını çizgisi ( $\lambda = 1.54059 \text{ \AA}$ ) ile alınmıştır. 0.3 M'lık numunede X-ışını piklerinin (002) yarı yüksekliğindeki tam genişlik değeri (FWHM)  $0.340^\circ$  yada  $0.00593 \text{ rad}$  olduğundan,  $2\theta$  değeri ( $34.298^\circ$ ) de istihdam edildiğinde ZnO öbeklerinin çapları yaklaşık olarak  $25 \text{ nm}$  ( $250 \text{ \AA}$ ) ve 2 M'lık numune için aynı pik değerine ait  $0.212^\circ$

(0.003698 rad) ve  $2\theta = 34.20^\circ$  değerlerinden hareketle 40 nm (400 Å) olarak elde edilmişlerdir.

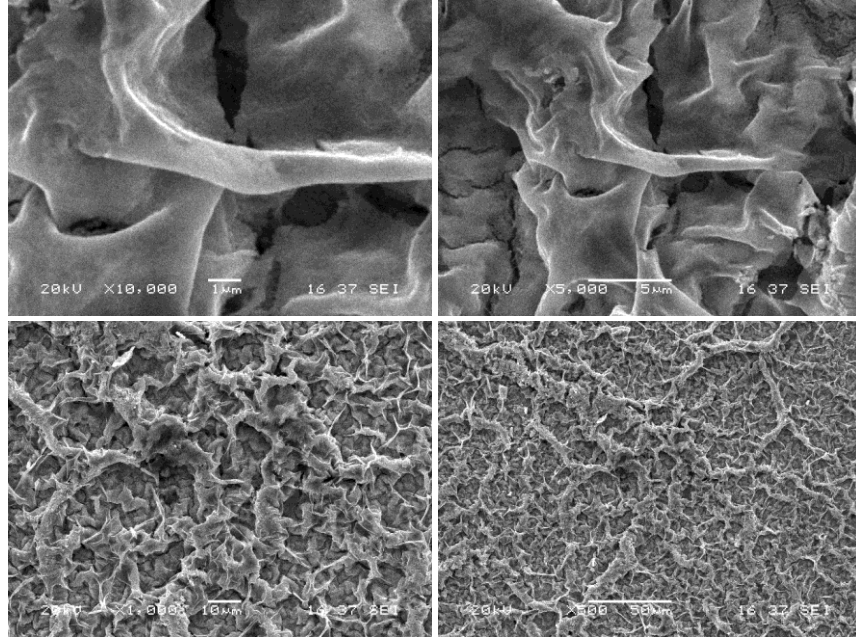
Molarite artışıyla SEM resimlerinden de doğrulanabileceği gibi film kalınlığı artmış ve bunun genel manada ZnO nanokristal tane boyutlarını artırdığı sonucuna varılmıştır.

#### 4. SEM SONUÇLARI

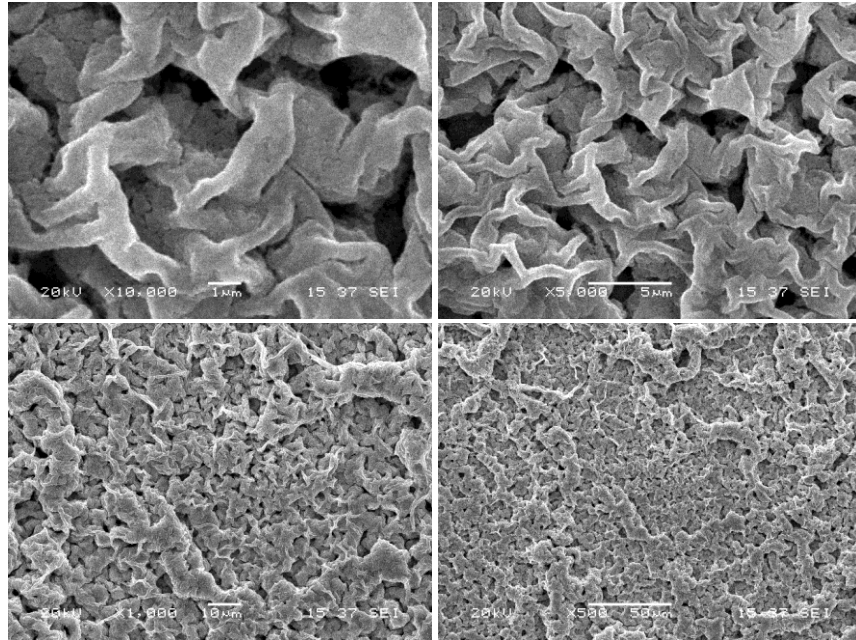
Elde edilen numunelere ait SEM mikrosesimlerinden bazıları Şekil 5-8'de verilmişlerdir.



Şekil 5. 0,3 molar ZnO ince film kaplanmış mikroskop camının SEM görüntüleri.

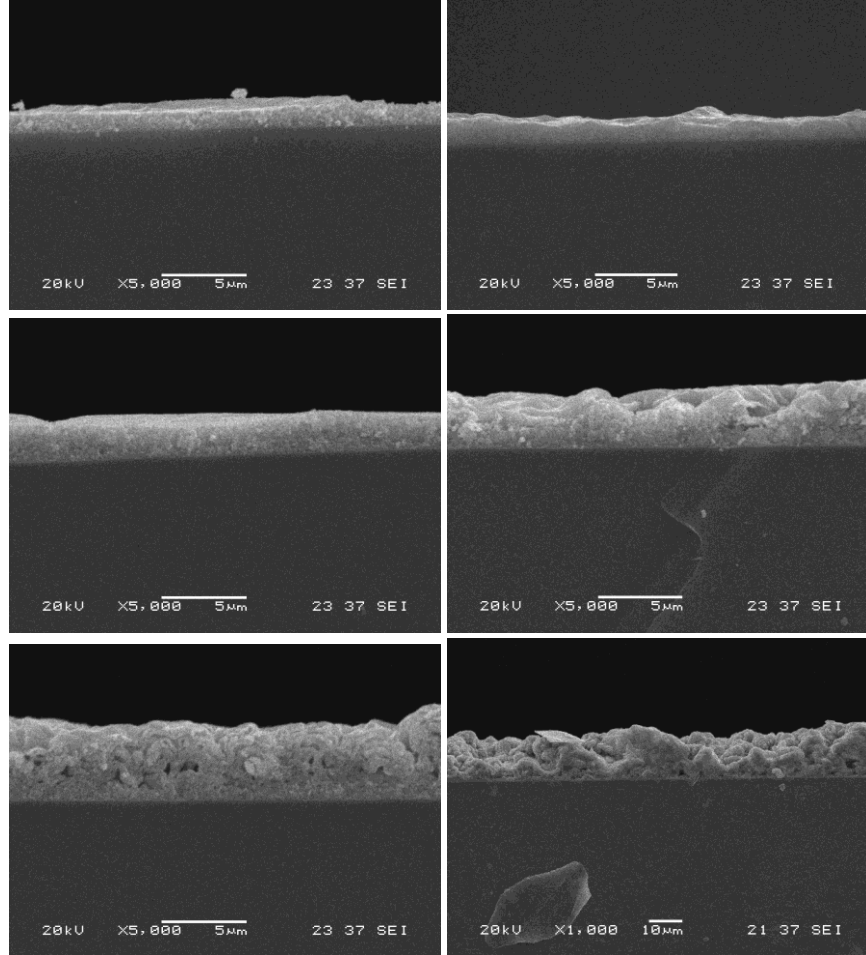


Şekil 6. 1 molar ZnO ince film kaplanmış mikroskop camının SEM görüntüleri.



Şekil 7. 1,5 molar ZnO ince film kaplanmış mikroskop camının SEM görüntüleri.





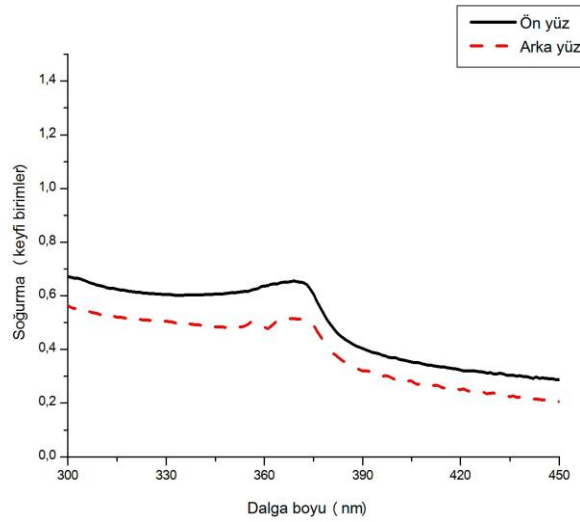
Şekil 8. Farklı molaritelerdeki ( sırasıyla 0.3, 0.5, 0.7, 1, 1.5, 2 ) ZnO ince filmlerin yandan SEM görüntüleri.

Genel olarak SEM sonuçları incelendiğinde, düz ova biçimli yapılarla birlikte nanoçubuk yada nanoörümcek diye nitelendirilebilecek ZnO yapıların oluştuğu, molarite artışıyla birlikte film kalınlığının arttığı ve tanelerin film kalınlığı artışıyla birlikte birbirine yapışıp daha büyük boyutlu ve homojen yapıları meydana getirdikleri gözlenmiştir. Örneğin 0.3 M'lık filmde homojen, net bir çubuklu yapı gözlenirken molarite artışıyla bu çubuklu yapıların birbirlerine yapıştıkları ve daha homojen

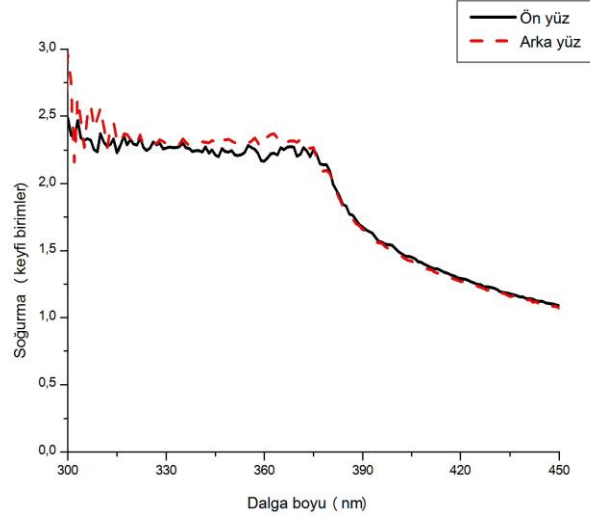
olmayan bir morfoloji sergiledikleri açık bir biçimde görülmektedir (bkz. Şekil 5-7) . Film kalınlıkları ortalama, 0.3 M film için 1.1  $\mu\text{m}$ , 0.5 M için 1.7  $\mu\text{m}$ , 0.7 M için 3.25  $\mu\text{m}$ , 1 M için 4  $\mu\text{m}$ , 1.5 M için 5  $\mu\text{m}$ , 2 M için 13.5  $\mu\text{m}$  olarak belirlenmişlerdir (bkz Şekil 8). XRD sonuçlarından elde edilen ZnO nanokristal yapıların oluştuğu ve Zn yoğunluğundaki artış bilgisi EDS ile de doğrulanmıştır.

## 5. SOĞURMA SPEKTRUMLARI

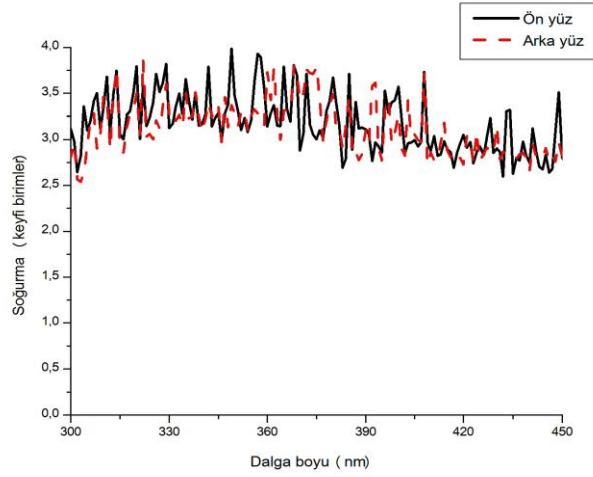
Numunelerin ön ve arka yüzlerinden beyaz ışık gönderilerek elde edilen soğurma spektrumlarından bazıları Şekil 9-11’de verilmişlerdir.



Şekil 9. 0,3 molar ZnO ince filmin soğurma spektrumu.



Şekil 10. 0,7 molar ZnO ince filmin soğurma spektrumu.



Şekil 11. 1 molar ZnO ince filmin soğurma spektrumu.

Numunelerin ön ve arka yüzlerinden beyaz ışık gönderilerek alınan UV-VIS soğurma spektrumlarında ZnO'ya ait klasik 370 nm'deki (3.36 eV) piki kendini göstermektedir. Molarite artırıldığında bu soğurma bandının 0.7 M'a kadarlık numunelerde varlığını sürdürdüğü ve bundan sonraki molarite değerlerinde, kalınlıktaki artış sebebiyle yok olduğu (yada gürültülü hale geldiği) gözlenmiştir. Bu çalışmalardan hareketle

optik süreçlerde kullanılabilir ZnO ince filmlere ait ideal molarite değerinin 0.5 M civarında (film kalınlığı 1.7 mikrometre) olduğu sonucuna varılmıştır.

## 6. SON NOTLAR

Bu çalışmada mikroskop cam üzerinde spin kaplama yöntemiyle farklı molaritelerde üretilmiş ZnO ince filmlerinin bazı mekanik ve optik özellikleri XRD, SEM ve UV-Vis spektrumları kullanılarak elde edilmiştir. Çalışmanın yürütülmesinde katkılarından dolayı, Uzm. Fuat KAYIŞ'a (SEM ve XRD spektrumları), Prof.Dr.Mehmet KANDAZ'a (UV-Vis) ve BAPK'ye (mali destek) teşekkürü bir borç biliriz.

## KAYNAKLAR

- [1]. FU. Ozgur, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reschikov, S. Dogan, V. Avrutin, S. J. Cho, H. Morkoc, J. Appl. Phys. 98(2005) 041301.
- [2]. N.D. Jayadev, S.R. Sainkor, R.N. Karekar, R.C. Aiyer, Thin Solid Films 325 (1998) 254-258.
- [3]. B. Baruwati, D.K. Kumar, S.V. Manorama, Sens. Actuators B: Chem. 119 (2) (2006) 676-682.
- [4]. Shen G., Chen D., Sci. Adv. Mater 2009;1:213-26.
- [5]. H. S. Kim, F. Lugo, S.J. Pearton, D. P. Norton, Y. L. Wang, F. Ren, Appl. Phys. Lett.92(2008) 112108.
- [6]. Jungil Lee, Byung- Yong Yu, Chul Ho Lee, Gyu-Chul Yi, Senug Hun Son, Gyu-Tae, Kim, Gerard Ghibaudo, Physica E 40 (2008) 2147.
- [7]. L. S. Mende and J. L. M. Driscoll, Materials Today, V.10, N.5, 2007, 40-48.
- [8]. D.P. Norton, Materials Science and Engineering, R43 (2004) 139-247.
- [9]. E. Comini, C. Baratto, G. Faglia, M. Ferroni, a. Vomiero, G. Sberveglieri, Progress in Materials Science, 54(2009) 1-67.
- [10]. Ferry Iskandar, Advanced Powder Technology, 20(2009) 283-292.