

ZnO İnce Film Kaplamaların Kıvrımlı Ağ Morfolojisinin İncelenmesi

Examination of Wrinkle Network Morphology of ZnO Thin Film Coatings

Deniz GÜLTEKİN^{1*}, Fuat KAYIŞ², Hatem AKBULUT³

Özet. Bu çalışmada ZnO ince film kaplamalar sol-jel yöntemi ile üretilmiş, SEM ve XRD analiz cihazları ile karakterize edilmiştir. Üretim sonrası ince film kaplamada görülen kıvrımlı ağ morfolojisi üzerine incelemeler gerçekleştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler- ZnO, İnce film, Nanoyapı, Sol-jel, Kıvrımlı ağ

Abstract. In this work, ZnO thin film coatings have been synthesized by sol-gel method and characterized by SEM and XRD analysis devices. Wrinkled morphologies of thin films which seen after the production procedure have been examined.

Keywords- ZnO, Thin film, Nanostructure, Sol-gel, Wrinkled network

I. GİRİŞ

ZnO, yüksek kimyasal- ve foto-kararlılık, yüksek eksiton bağlanma enerjisi (60 meV) ve geniş bant aralığı (3.37eV) gibi eşsiz fiziksel ve kimyasal özellikleri ile yaygın çalışma alanına sahip ilgi çekici bir yarıiletken malzemedir [1]. Nanoyapılı ZnO çok farklı üretim yöntemleri ile üretilebilmektedir. Özellikle sol-jel metodu düşük sıcaklıklarda işlem yapabileme, kolay kompozisyon kontrolü, düşük maliyet, homojen ve kolay üretim gibi özellikleri ile yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [2]. Sol jel yöntemi diğer kaplama tekniklerine nazaran uygulaması kolay bir yöntem olması ile birlikte dikkat edilmesi ve araştırılması gereken noktalar mevcuttur. Sol konsantrasyonu, ön ısıtma sıcaklığı, ısıtma işlem sıcaklığı, yaşlandırma süresi gibi üretim parametreleri, kaplama kalitesini önemli ölçüde etkileyen faktörlerdir.

Bu çalışmada ZnO ince film kaplamaların sol-jel yöntemi ile üretimi gerçekleştirildikten sonra SEM ve XRD analiz cihazları ile karakterizasyonu yapılmıştır. Üretim sonrası ince film kaplamada görülen kıvrımlı ağ morfolojisi üzerine incelemeler gerçekleştirilmiştir.

II. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

ZnO ince filmlerin üretiminde altlık malzemesi olarak 2,2 mm kalınlıkta, bir yüzeyi flor katkı kalayoksit (SnO₂:F) ile kaplı (FTO) soda camı kullanılmıştır. Kaplama öncesi cam altlık malzemeler çift destile su ve etanol ile yıkanarak temizlenmiş ve 5x5 cm boyutlarında kesilmiştir. ZnO ince film kaplamaların üretilmesi amacıyla sol-jel yöntemi ile elde edilen solüsyonlar, daldırma kaplama tekniği kullanılarak cam altlıklar üzerine biriktirilmiştir. Çinko kaynağı olarak çinko asetat dihidrat (Zn(CH₃COO)₂.2H₂O) ve çözücü olarak etanol (C₂H₅OH) kullanılmıştır.

Çinko kaynağı olarak kullanılacak başlangıç kimyasalları çok çeşitlidir: nitratlar, klorürler, perkloratlar ve etoksit, propoksit gibi alkoksitler. Ama en yaygın kullanım alanı olan başlangıç malzemesi asetat dihidrattır. Düşük maliyet, kolay kullanım ve ticari olarak yaygın bulunma gibi özellikleriyle metal tuzları geniş uygulama alanı bulan önemli başlangıç malzemelerindedir. pH dengeleyici olarak solüsyon içerisine belirli oranlarda monoetanolamine (MEA = H₂N-CH₂CH₂OH) katılmıştır. Asetat, nitrat gibi hidratlı çinko tuzları

^{1*}Sorumlu yazar iletişimi: dkurt@sakarya.edu.tr

^{1*,2,3}Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Sakarya Üniversitesi, Esentepe Kampüsü, Sakarya

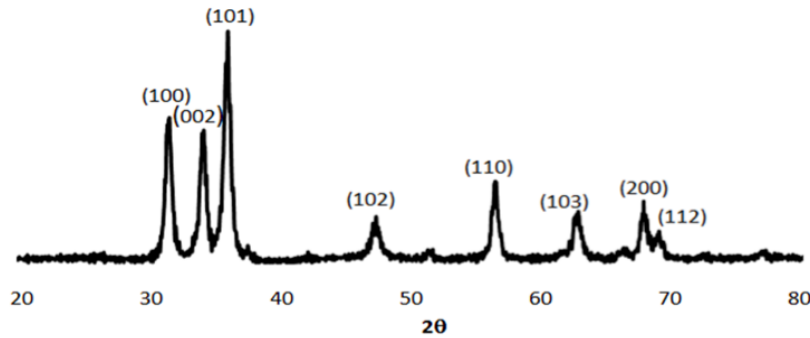
^{2,3}İletişim: fkayis@sakarya.edu.tr, Akbulut@sakarya.edu.tr

Monoetanolamine mevcudiyetinde etanol içerisinde çözümler [3]. Üretim aşamasında MEA, farklı molar oranlarda hazırlanan solüsyonlar homojen, berrak ve geçirgen bir hale gelene kadar bir şırınga yardımı ile kontrollü bir şekilde ilave edilmiştir.

Konsantrasyonun etkisinin araştırılması amacıyla başlangıç malzemeleri uygun oranlarda ölçülerek nihai solüsyonlar 0,5 M konsantrasyona sahip olacak şekilde beher içerisinde manyetik karıştırıcı yardımı ile karıştırmaya başlanmış, bu esnada MEA ilavesi yapılarak karıştırmaya devam edilmiştir. Karıştırma süresi 1 saat, sıcaklık ise 60 °C olarak belirlenmiştir. Bir saat sonunda oda sıcaklığına soğutulan solüsyonların homojen ve saydam oldukları, herhangi bir topaklanma ya da çökelmenin olmadığı gözlemlenmiştir. 24 saat süre ile yaşlandırma işlemine tabi tutulduktan sonra 5 kat kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Her bir kaplama adımından sonra numuneler etüvde 100 °C'de 10 dakika bekletilerek kurutulmuş, daha sonra oda sıcaklığına soğutularak bir diğer kaplama işlemi uygulanmıştır. Son kaplama adımından sonra yine etüvde kurutulmuş numuneler 400 °C'de açık atmosfer şartlarında fırın içerisinde 1 saat nihai ısıl işleme tabi tutulmuştur. Kaplama morfolojileri ve detaylı yapısal analizler SEM ve XRD cihazları ile analiz edilmiştir.

III. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

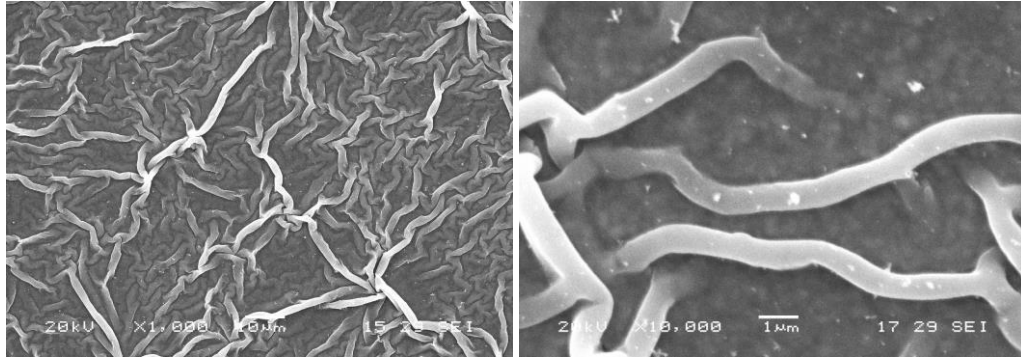
ZnO ince film kaplama üretimi gerçekleştirildikten sonra yapılan X-ışınları analiz sonuç grafiği Şekil 1'de verilmiştir. Grafik genel olarak incelendiğinde, üretilen tüm ince filmin çok kristalli yapıda olduğu, ZnO vürtzit yapısının karakteristik pikleri (JCPDS kart no: 01-076-0704) olan (100), (002), (101), (102), (110), (103) ve (201) düzlemlerinin varlığı görülmektedir. ZnO ince film kaplamaların kalitesi ve tercihli kristal yönelmeleri sol konsantrasyonu, ısıl işlem sıcaklığı, film kalınlığı ve kullanılan altlık malzemesi ve benzeri üretim parametrelerine bağlı olarak değişmektedir [4-8]. Üretilen ince film kaplamada (100) ve (101) düzlemlerinde tercihli yönelme görülmektedir.



Şekil 1. ZnO ince film kaplamasının XRD analiz sonuç grafiği

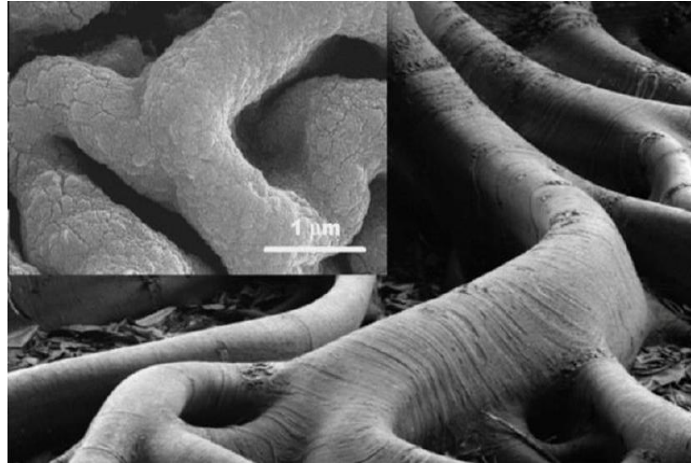
ZnO ince film kaplamasının SEM analiz görüntüleri Şekil 2'de verilmiştir. Film morfolojisi genel olarak incelendiğinde kaplamanın homojen olarak tüm altlık yüzeyini kapladığı, herhangi bir çatlak, deformasyon ya da kaplanmamış bir bölgenin bulunmadığı görülmektedir. İnce film kaplamasının uniform boyut dağılımlı ağaç dalları ya da dağlar gibi kıvrımlı yapıya sahip olduğu görülmektedir. Bu yer yer kısmi silindirik dallar, birbirleriyle bağlı küresel ve eş eksenli nano partiküllerin bir araya gelerek dar ya da geniş sırtlı kıvrımlarla poroz ZnO ağı oluşturması sonucu meydana gelmektedir. Nano-duvarlar [9] olarak da adlandırılabilen bu yapılara benzer yüzey görüntülerine sahip çalışmalar literatürde mevcuttur [10, 11]. Bu tür bir nanoyapılı yüzey morfolojisinin Zn-asetat, etanolik çözücü ve monoetanolamine başlangıç malzemelerinin kombinasyonundan da etkilenmektedir [10].

Üretilen filmde kıvrımlı desene sahip yüzey morfolojisinin görülmesinin izahı esas olarak ısıl proses esnasında uçucu bileşenlerin uzaklaşması ile kaplama yapısında meydana gelen gerilimin gevşemesi ile ortaya çıktığı şeklindedir. Gerilim gevşemesi sebebiyle ince filmlerde desen oluşumu doğada ve teknolojiye sıklıkla karşılaşılan bir durumdur. Bu desenlerden biri de kırışıklık ya da kıvrım (wrinkle) olarak adlandırılan yüzey desenleridir. Bu kıvrımlı desenler aynı zamanda baskın izotropik dalgalanmalar şeklinde de görülebilmektedir [11].



Şekil 2. Kıvrımlı ağ morfolojisine sahip ZnO ince film kaplamasının SEM analiz görüntüsü

Sol-jel yöntemi ile üretilen ince filmlerde, film ve altlık malzemenin termal genleşme katsayıları arasındaki farktan meydana gelen basma gerilimi de kuruma prosesi boyunca meydana gelmektedir ki bu da jelleşen ince filmin kıvrılması-kırışması ya da bükülmesine sebep olabilmektedir [11]. Kuruma prosesi boyunca çözücünün uzaklaşması sebebiyle meydana gelen gerilim gevşemesi ile kaplama yapısı Şekil 3’de verilen ağaç köklerinin kıvrımlarına benzer bir yapı şeklinde ya da iskelet dalları formunda izotropik dalgalı uniform olmayan nano-desenlere sebep olmaktadır. Desenlerin, kalınlığın dörtte üçü boyunda olacak şekilde bir ilişki oluşturan baskın bir dalga boyu düzeni vardır [4].



Şekil 3. Literatürde ZnO kıvrımlı kaplama yapısının ağaç kök dallarının yapısı ile karşılaştırılması [12].

Kalıntı çözücünün filmde uzaklaşmasıyla meydana gelen hacimsel zorlanmadaki artış sebebiyle, jelleşen filmin yoğunlaşması da artar. Kuruma prosesi boyunca buharlaşmaya başlamasıyla birlikte kıvrım ağı yapısı da oluşmaya başlar. Bu proses boyunca kıvrım ağının, katı-sıvı arayüzeyi yerine katı-buhar arayüzeyi tarafından sağlanan geniş arayüzey enerjisi ile dış ortama maruz kalmasıyla çözücü yapıdan çekilir; ağ yapısının kendiliğinden daralmasına sebep olan ve Darcy kanununu sağlayan bir kitle taşıma durumu oluşturur. Elde edilen ağlar, solvent yapının içinden yapının yüzeyine doğru kapiler basınç gradyanı tarafından çekilirken genellikle altlığa tutunmuş birbirlerine bağlı iskelet dalları şeklinde bir yapı sergiler. Böylece iki tabaka arasındaki termal genleşme katsayıları arasındaki fark tarafından meydana gelen termal gerilim durumunda olduğu gibi, kuruma prosesi de iç gerilime sebep olur. İşte bu iç gerilim jelleşen ince filmin çatlamasına değil kıvrılmasına sebep olmaktadır [4]. Kıvrım desenli morfoloji, gerilim alanları tarafından kontrol edilmektedir. Bu kıvrımların kontrollü çekirdeklenmesi ve büyütülmesi ile morfolojinin gerilim alanlarından nasıl etkilendiği belirlenebilmektedir [13].

TEŞEKKÜR

Yazarlar, bu çalışmaya 2009-50-02-023 ve 2010-01-08-016 numaralı bilimsel araştırma projeleri ile destek sağlayan Sakarya Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonuna (BAPK) teşekkür eder.

KAYNAKLAR

- [1] Kołodziejczak-Radzimska, A., Jesionowski, T., “Zinc oxide—from synthesis to application: a review”,

Materials, vol. 7, pp. 2833-2881, 2014.

- [2] Kao, M. C., Chen, H. Z., Young S. L., “Effects of preannealing temperature of ZnO thin films on the performance of dye-sensitized solar cells”, *Applied Physics A*, vol. 98, no. 3, pp 595-599, March 2010.
- [3] Kanmani, S.S., Ramachandran, K., Umopathy, S., “Eosin yellowish dye-sensitized ZnO nanostructure-based solar cells employing solid redox couple electrolyte”, *International Journal of Photoenergy*, 267824, pp. 8 , 2012.
- [4] Dutta, M., Mridha, S., Basak, D., “Effect of sol concentration on the properties of ZnO thin films prepared by sol–gel technique”, *Applied Surface Science*, vol. 254, pp. 2743–2747, 2008.
- [5] Tsaya, C-Y., Fana, K-S., Chena, S-H., Tsai, C-H., “Preparation and characterization of ZnO transparent semiconductor thin films by sol–gel method”, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 495, pp. 126–130, 2010.
- [6] Lv, J., Liu, C., Gong, W., Zi, Z., Chen, X., Huang, K., Wang, T., He, G., Song, X., Sun, Z., “Effect of solution concentrations on crystal structure, surface topographies and photoluminescence properties of ZnO thin films”, *Superlattices and Microstructures*, vol. 51, no.6, pp. 886-892, 2012.
- [7] Kim, Y.-S., Tai, W.-P., Shu, S.-J. “Effect of preheating temperature on structural and optical properties of ZnO thin films by sol–gel process”, *Thin Solid Films*, vol. 491, no. 1–2, pp.153–160, 2005.
- [8] Fujihara, S., Sasaki, C., Kimura, T., “Crystallization behavior and origin of c- axis orientation in sol-gel-derived ZnO:Li thin films in glass substrates”, *Sci.Appl. Surf. Sci.*, vol. 180, pp. 341–350, 2001.
- [9] Tiwari, J.N., Kwang, R.N., Kim, S., K.S., “Zero-dimensional, one-dimensional, two-dimensional and three-dimensional nanostructured materials for advanced electrochemical energy devices”, *Progress in Materials Science*, vol. 57, pp. 724–803, 2012.
- [10] Bu, I.Y.Y., Cole, M.T., “A highly conductive and transparent solution processed AZO/MWCNT nanocomposite”, *Ceramics International*, vol. 40, no.1A, pp. 1099-1104, 2014.
- [11] Kwon, S.J., Park, J.-H., Park, J.-G., “Wrinkling of a sol-gel-derived thin film”, *Physical Review E.* , vol. 71, pp. 011604, 2005.
- [12] Raj, C.J., Karthick, S.N., Hemalatha, K.V., Kim, S.-K., Kim, B.C., Yu, K.-H., Kim, H.-J., “Synthesis of self-light-scattering wrinkle structured ZnO photoanode by sol–gel method for dye-sensitized solar cells”, *Appl. Phys. A.*, vol. 116, pp. 811–816, 2014.
- [13] Budrikis, Z., Sellerio, A.L., Bertalan, Z., Zapperi, S., “Wrinkle motifs in thin films”, *Sci. Rep.*, vol. 5, pp. 8938, 2015.