



SOL-JEL SPİN KAPLAMA YÖNTEMİYLE HAZIRLANMIŞ ZnO İNCE FİLMLEİN OPTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Tacettin Yıldırım^{1,*}, Aliye Çankaya, İlker Öcalan

¹Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Nevşehir,
yildirimt@nevsehir.edu.tr, aliyecankaya@hotmail.com, ilkerocalan@msn.com

ÖZET

Sol-jel spin kaplama yöntemi kullanılarak ZnO ve ZnO:N ince filmler kuartz altlık üzerine hazırlandı. ZnO ince filmlere hava ortamında 400 °C'de ZnO:N ince filmlere ise N ortamında 700 °C sıcaklıkta 2 saat tavlama işlemi yapıldı. Hazırlanan ZnO ve ZnO:N ince filmlerin başlangıç çözeltisindeki N oranına göre yapısal, yüzeysel ve optik özellikleri x-ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve optik soğurma ölçümleriyle incelendi. N oranı arttıkça örneklerin yapısal, yüzeysel ve optik özelliklerinde değişimler olduğu ve bant aralığı değerinin oda sıcaklığında 30 meV azaldığı görüldü.

Anahtar Kelimeler: ZnO ve ZnO:N ince filmler, Döndürerek kaplama, XRD, SEM, Optik özellikler

AN INVESTIGATION OF OPTICAL PROPERTIES OF ZnO THIN FILMS PREPARED USING SOL GEL SPIN COATING METHOD

ABSTRACT

ZnO and ZnO:N thin films were prepared on quartz glass using the sol gel spin coating methods. ZnO thin films at 400 °C in air atmosphere and ZnO:N thin films in Nitrogen Atmosphere at temperature of 700 °C were annealed for 2 h. The effect of nitrogen rate in precursor on structural, morphological and optical properties of the ZnO thin films was investigated by X-ray diffraction (XRD), Scanning Electron Microscope (SEM) and Optical Absorption Measurements. It has been observed that the structural, morphological and optical properties of the ZnO thin films change as N rate increases, and bandgap energy of thin films decreases by 30 meV at room temperature.

Key words: ZnO and ZnO:N thin films, Sol-gel spin coating, XRD, SEM, Optical properties

1. GİRİŞ

Geniş bant aralığına sahip ($E_g=3.37$ eV) II-VI grubuna ait bileşik yarıiletken ZnO, mikroelektronikte ve görünür/morötesi bölgede ışık yayan optoelektronik devre aygıtı yapımında çok önemlidir [1-6]. Yaygın olarak kullanılan diğer geniş bant aralıklı yarıiletkenler arasında en önemli bir üstünlüğü geniş eksiton bağlanma enerjisine (60 meV) sahip olmasıdır. Bu değer emsali yarıiletkenlerinkinden yaklaşık 3 kat daha büyüktür [7-8]. ZnO, güneş pilleri, sıvı kristal ekranlar, ısı aynaları, yarıiletken çoklu katmanlar, fototermal dönüştürme sistemleri, gaz sensörleri ve optik sensörlerde kullanılır [9-13].

Optoelektronik aygıtların performansı üzerine kusurların etkisi iyi bilinen bir konudur. Kusurlar, ışık yayan diyot ve lazer gibi optoelektronik devre aygıtlarında ışımali olmayan yeniden birleşim merkezleri olarak davranabilir. Böylece devre aygıtının verimini azaltır hatta ışık üretimini imkansız hale getirebilir. Bu durumda kusurlar taşıyıcı mobilitesini azaltan merkezler olarak ve devre aygıtının yüksek frekanslarda çalışmasını engelleyen merkezler olarak davranabilir. Tanecik boyutu ve kristal morfolojisi daha iyi devre yapımında önemli rol oynar. Bu nedenle pek çok ince film büyütme yöntemi geliştirilmiştir. Burada sol jel ve döndürerek kaplama yöntemi kullanılarak ince filmler hazırlanmıştır [14].

ZnO' i kullanarak lazer diyot ve ışık yayan diyot yapmak için iki önemli kritik konu vardır: Bunlardan biri p-tipi katkılamının yapılması; diğeri de, bant aralığının değiştirilmesidir. Bu çalışmada, bant aralığı değiştirilmeye çalışılmış ve optik haberleşme malzemelerinin araştırılmasında optik sabitler önemli olduğundan kuartz üzerine hazırlanan ince filmlerin optik özellikleri incelenmiştir.

2. MATERİYAL VE METOT

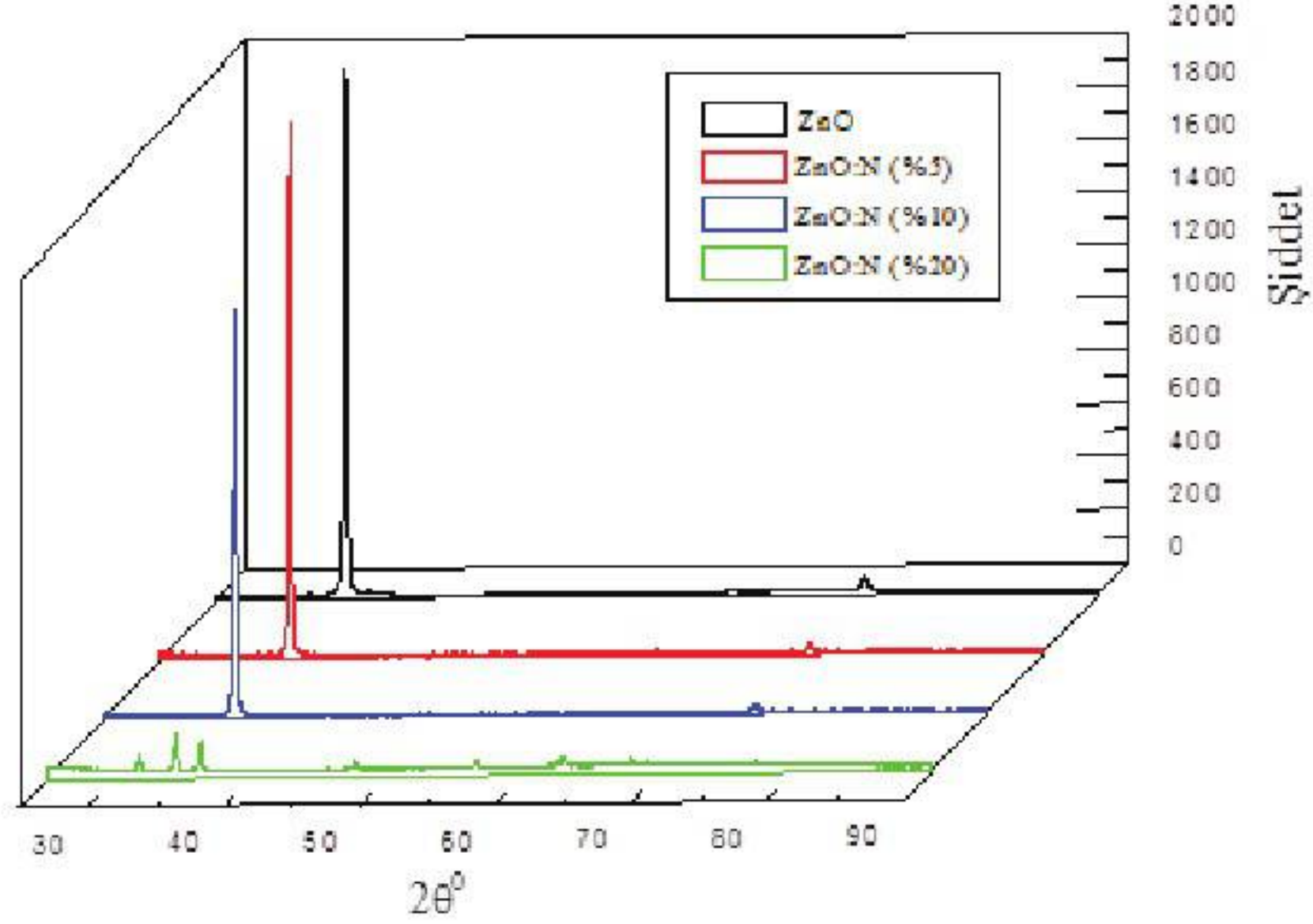
Kuartz taban malzemesi üzerine büyütülecek ZnO ve ZnO:N ince filmleri hazırlamak için $(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (çinko asetat dihidrat), $C_2H_7NO_2$ (amonyum asetat) bileşikleri seçildi. Çözücü kimyasal olarak C_2H_7NO (monoetonolamin) ve stabilizatör olarak $C_3H_8O_2$ (etilen glikol mono metil eter) kullanıldı. Çözelti hazırlanırken çinko asetat'ın monoethanol amin'e oranı 1/1 olarak tutuldu. Hazırlanan çözelti 0.5 molar'dı. N' un katkılamadaki etkisini anlayabilmek için ZnO ve çözücü kimyasalların çözeltideki miktarları sabit tutularak $C_2H_7NO_2$ 'ın mol oranları değiştirildi, ZnO çözeltisine sırayla N mol oranları %0, %5, %10, %15, %20, olacak şekilde $C_2H_7NO_2$ eklenerek yeni çözeltiler hazırlandı. Hazırlanan çözelti 2 saat süreyle 80 °C sıcaklıkta manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı sonra 2 gün boyunca beklemeye alındı. ZnO ve ZnO:N ince filmlerini hazırlamak için kuartz taşıyıcılar vakum yardımıyla döner tablaya tutturuldu. Bütün ince filmleri kaplama süresince tablanın dönme hızı 2000 rpm ve dönme süresi 20 s olarak seçildi ve bu işlem 5 kez tekrarlandı. ZnO ince filmlere hava ortamında 400 °C sıcaklıkta; ZnO:N ince filmlerde 700 °C sıcaklıkta azot ortamında 2 saat süreyle tavlama işlemi yapıldı.

X-ışını kırınımı ölçümleri için Bruker AXS D8 Advance model difraktometre, Yüzey analizi için LEO 440 Computer Controlled Digital Taramalı elektron mikroskopu ve optik soğurma ölçümü için Perkin Elmer lambda 25 UV/VIS spektrometresi kullanılmıştır.

3. DENEYS EL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

3.1. Yapısal Özellikler

Şekil 1'de ZnO ve ZnO:N ince filmlerden alınan x-ışını kırınımı spektrumu görülmektedir. X-ışını verilerinin analizinden hazırlanan ince filmlerin hekzagonal yapıya sahip (ICDD 01-073-8765) polikristaller olduğu ve tercihli yönelimin kuartz taban malzemesine dik c-ekseni yönünde olduğu görülmektedir. (002) piki ZnO'da $2\theta=34.44^\circ$ ye yerleşmiştir.

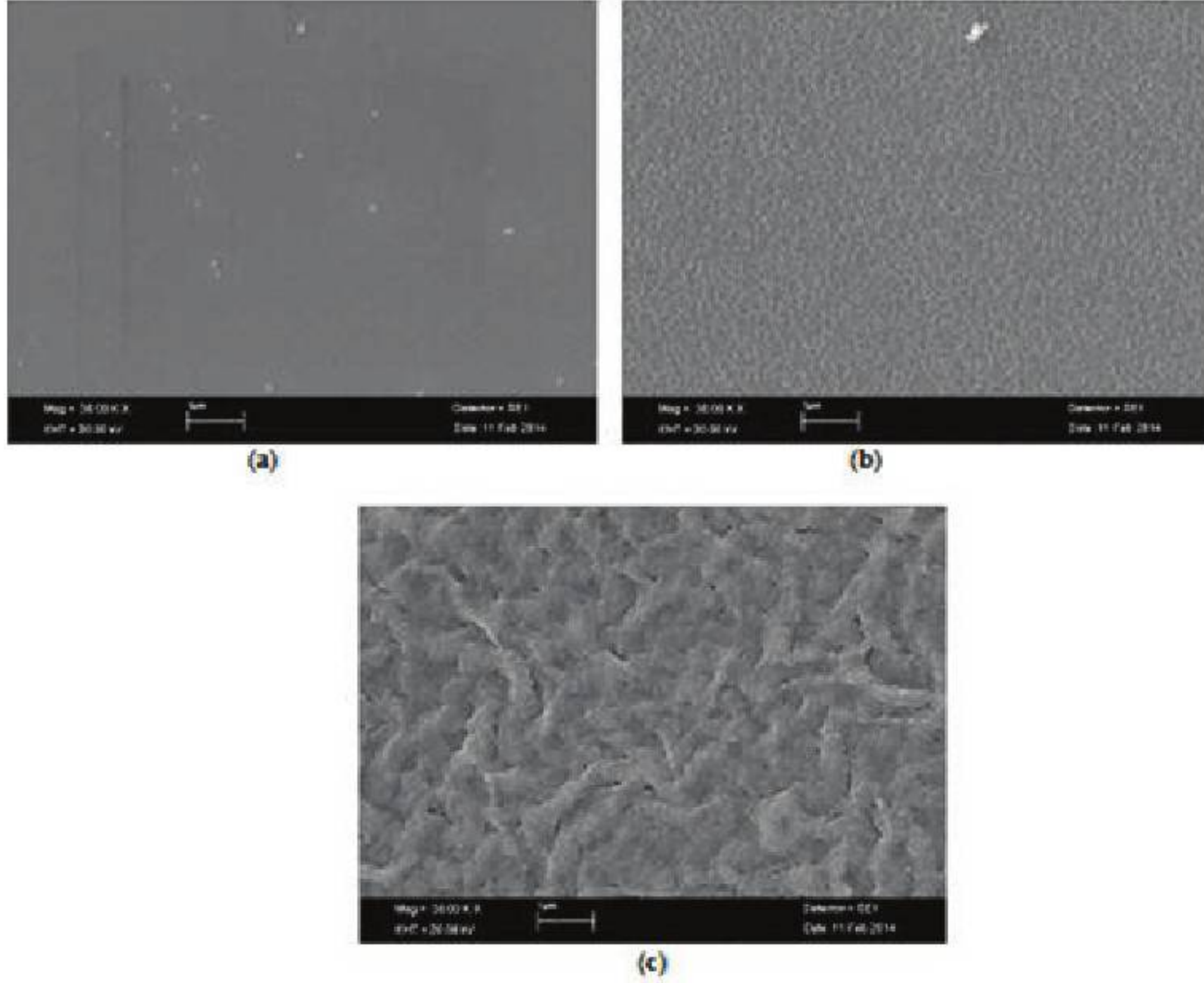


Şekil 1. ZnO ve ZnO:N ince filmlerin x-ışını kırınımı desenleri.

Diğer ince film örneklerinde pik konumlarındaki farklılığın örgü atomları ile katkı atomlarının yer değiştirmesinden ve pik şiddetlerindeki azalmanın da yer değiştiren Zn ve N atomlarının çapları arasındaki büyüklük farkının oluşturduğu kristal kalitesindeki azalma nedeniyle olduğu düşünülebilir [13,15]. ZnO'nun örgü sabitleri $a=b= 3.256 \text{ \AA}$ ve $c= 5.206 \text{ \AA}$ 'dur. Scherrer formülü kullanılarak tanecik büyüklükleri hesaplanmış ve tanecik büyüklükleri ZnO için 38.92 nm; ZnO:N (%5) için 35.10 nm; ZnO:N (%10) için 57.30 nm ve ZnO:N (%20) için 44.94 nm olarak bulunmuştur.

3.2. Yüzey Özellikleri

Şekil 2'de ZnO:N ince filmlerinden alınmış taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri verilmektedir. Bu resimlerden yüzey özellikleri incelendiğinde, ZnO:N ince filmlerinde N oranı arttıkça birbirine bağlı tanecik sınırları daha belirgin olmaya başlamakta ve hegzagonal şekilli tanecikler daha belirgin görülmektedir. SEM analizinden tanecik boyutlarının ZnO:N (%20) olan örnekte 100 nm ile 220 nm arasında değiştiği bulunmuştur. Bu değerlerin XRD spektrumundan hesaplanan tanecik boyutlarına göre daha büyük olduğu görülmektedir.



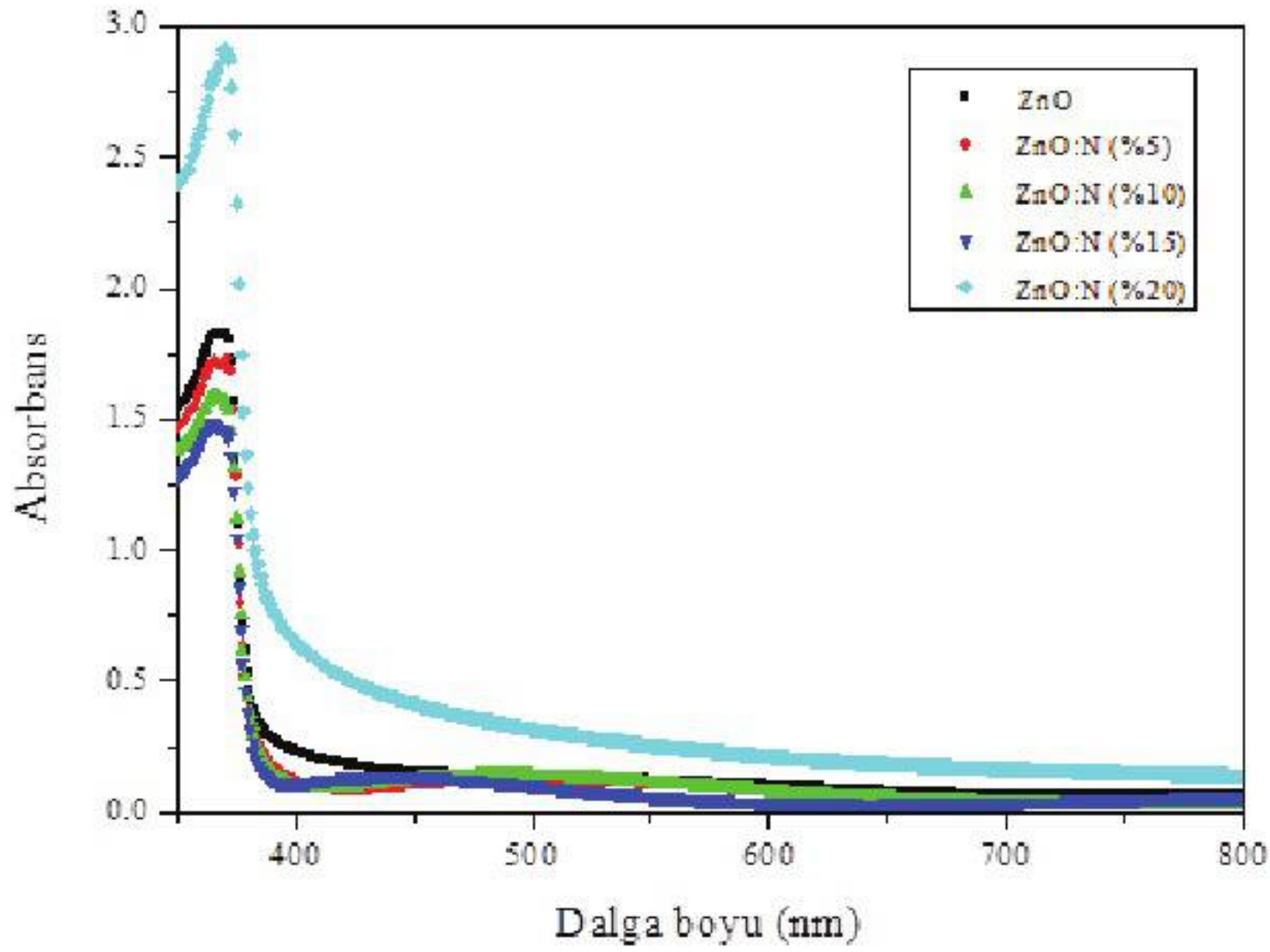
Şekil 2. a. ZnO:N (%5), b. ZnO:N (%10), c. ZnO:N (%20) ince filmlerden farklı büyütme oranlarında alınmış SEM görüntüleri.

3.3. Optik Özellikler

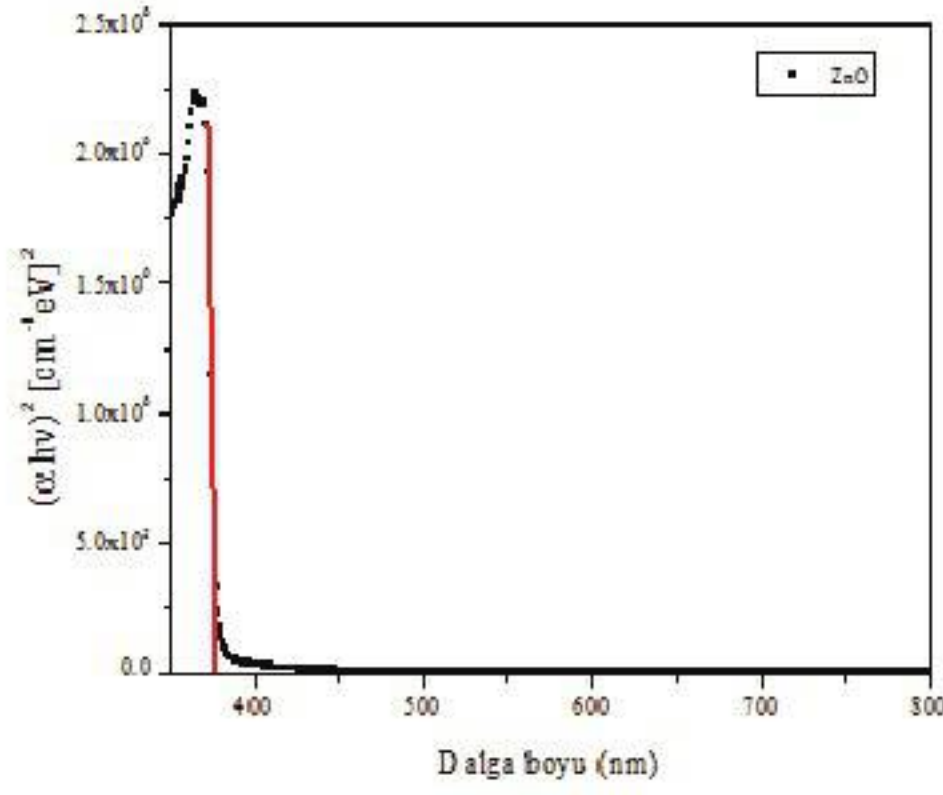
Optoelektronik uygulamalarda bant aralığı değişimi önemli bir konu olduğundan ince filmlerin bant aralığı değişimi incelenmiştir. Şekil 3 hazırlanan ZnO ve ZnO:N ince film örneklerinde absorpsiyon üzerine gelen ışığın dalga boyuna göre spektral değişimini göstermektedir. Absorpsiyon değerleri $\alpha = 2.303 \frac{\log(\frac{1}{T})}{d}$ eşitliği [16] yardımıyla soğurma katsayısı değerlerine dönüştürülmüştür. Bütün ince filmlerde N oranı arttıkça soğurma miktarıda artmıştır. ZnO:N ince filmlerin yakın bant kenarındaki optik soğurma artışı yarıiletken oksit filmlerin tipik bir özelliğidir. Tavlama işlemi esnasında, $(\text{CH}_3\text{COONH}_4)$ süblimleşir ve N_2 , NO , NO_2 ve O_2 'ye ayrılır. Azot düşük çözünürlüğü nedeniyle az verimli bir katkı elementidir ve ihmal edilebilir. Bu nedenle katkılama, donör kusuru olarak NO_2 moleküllerine akseptör kusuru olarak ta NO moleküllerine bağlıdır. Moleküler katkılama nedeniyle daha yüksek N kimyasal potansiyeli kusur oluşum enerjisine azalır [18-19].

Direkt yasak enerji aralığına sahip her bir ince filmin bant aralığı değeri $(\alpha h\nu)^2 = C(h\nu - E_g)$ eşitliği [17] kullanılarak Şekil 4 a, b, c ve d’de gösterildiği gibi bulunmuştur. Bant aralığının değişimi Tablo 1’de verilmiştir. Bu tablo incelendiğinde N konsantrasyonu arttıkça bant aralığı değerinin 3.29 eV’den 3.26 eV’ a 30 meV daraldığı görülmektedir.

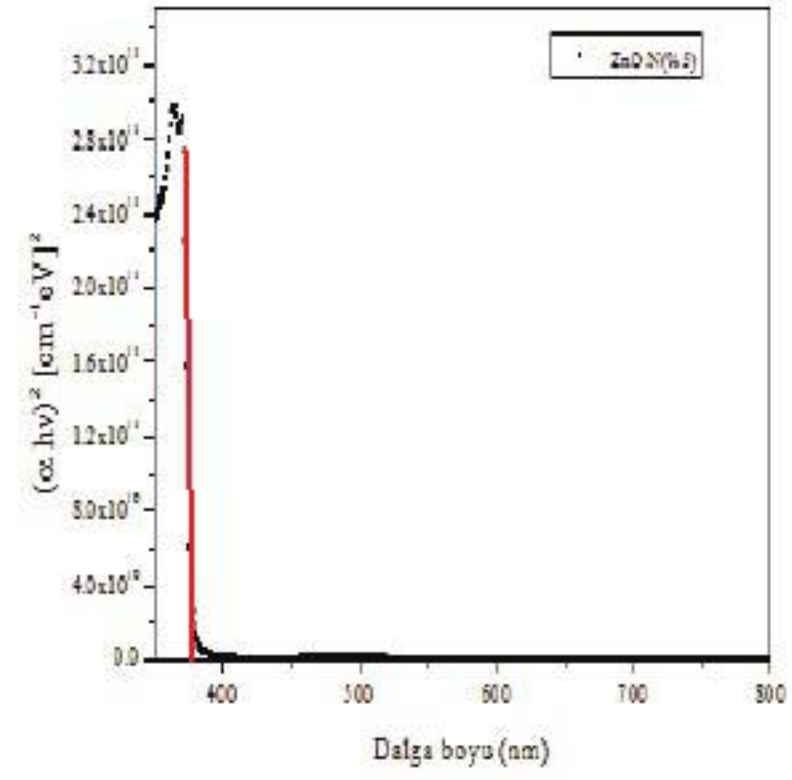
Optik haberleşme malzemelerinin araştırılmasında optik sabitler önemli kuartz üzerine hazırlanan ince filmlerin kırılma indisleri de hesaplanmıştır. ZnO’nun 400 nm’de kırılma indisi değeri 2.25 iken ZnO:N (%5) için 1.78; ZnO:N (%10) için 1.69, ZnO:N (%15) için 1.73 olarak bulunmuştur.



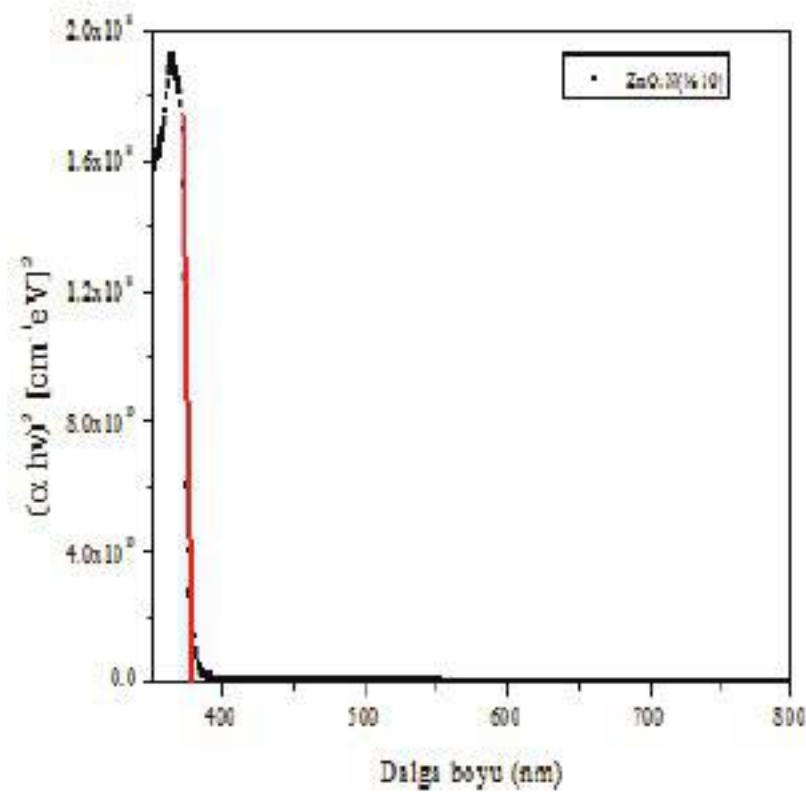
Şekil 3. ZnO ve ZnO:N ince filmlerinde örnek yüzeyine gelen ışığın dalga boyuna göre absorbanın spektral değişimi.



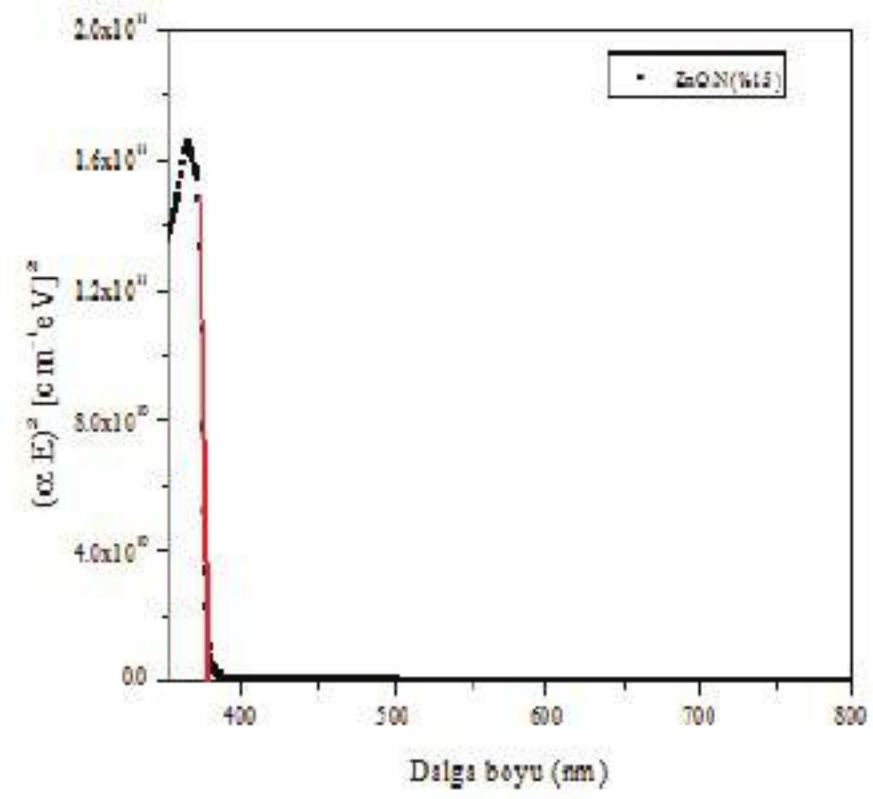
(a)



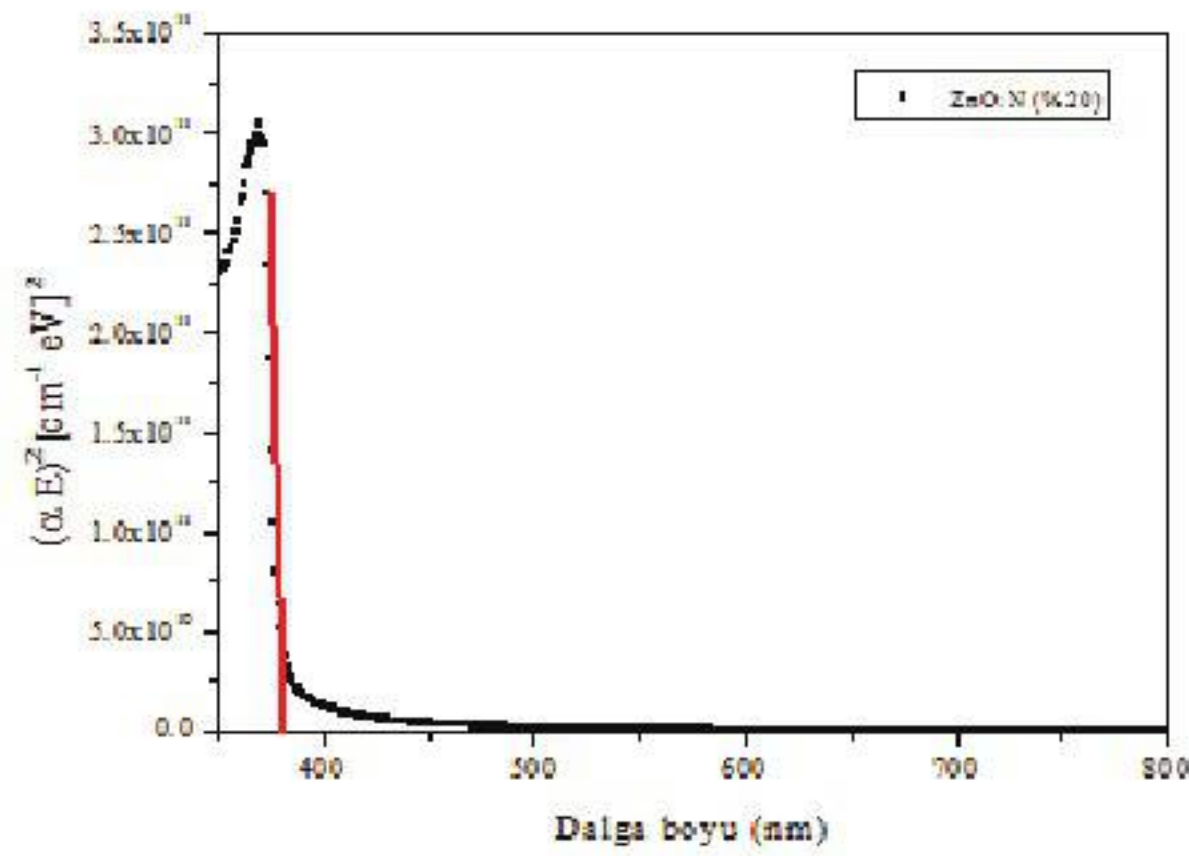
(b)



(c)



(d)



(e)

Şekil 4. ZnO:N ince filmlerinde (a. %0, b. %5, c. %10 d. %15 ve e. %20) $(\alpha E)^2$ 'nin örnek yüzeyine gelen ışığın dalga boyuna göre spektral değişimi.

Tablo 1. ZnO:N ince filmlerinde N yüzdesine göre bant aralığı enerjisinin (E_g) değişimi.

Numune	Bant aralığı (E_g , eV)
ZnO	3.29
ZnO: N(%5)	3.28
ZnO: N(%10)	3.28
ZnO: N(%15)	3.27
ZnO: N(%20)	3.26

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Döndürerek kaplama yöntemiyle kuartz taban malzemeleri üzerine ZnO ve ZnO:N ince filmler büyütülerek yapısal, yüzeysel ve optik özellikleri incelenmiştir. Kristallerin örgü sabitleri ve tanecik büyüklükleri hesaplanmıştır. Taramalı elektron mikroskobu analizinden birbirine bağlı taneciklerin ince filmlerde N oranı arttıkça tanecik sınırlarının daha belirgin olmaya başladığı ve hekzagonal şekle sahip oldukları bulunmuştur.

ZnO kristallerinde bant aralığı değişimi incelenmiş ve N yüzdesi artarken bant aralığı 30 meV'a kadar daraldığı; hesaplanan kırılma indisi değerlerinde de azalma olduğu görülmüştür.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi 2012/14 nolu proje ile Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi (BAP) tarafından desteklenmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] T. Aoki, Y. Hatanaka, and D. C. Look, ZnO diode fabricated by excimer-laser doping, *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 3257, (2000).
- [2] X.-L. Guo, J.-H. Choi, H. Tabata, and T. Kawai, Fabrication and Optoelectronic Properties of a Transparent ZnO Homostructural Light-Emitting Diode, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2* **40**, L177, (2001).
- [3] H. Ohta, M. Orita, M. Hirano, and H. Hosono, Fabrication and characterization of ultraviolet-emitting diodes composed of transparent p-n heterojunction, p-SrCu₂O₂ and n-ZnO, *J. Appl. Phys.* **89**, 5720, (2001).
- [4] Ya. I. Alivov, J. E. Van Nostrand, D. C. Look, M. V. Chukichev, and B. M. Ataev, Observation of 430 nm electroluminescence from ZnO/GaN heterojunction light-emitting diodes, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 2943, (2003).
- [5] S. Tüzemen, E. Gür, T. Yıldırım, G. Xiong and R. T. Williams, An investigation of control mechanisms of the excitonic behavior in reactively sputtered ZnO on (0001) Al₂O₃, *J. Appl. Phys.*, **100**, 103513, (2006).
- [6] T. Yıldırım, E. Gür, S. Tüzemen, V. Bilgin, S. Köse, F. Atay and I. Akyüz, Wide-bandgap modification of polycrystalline ZnO using Sn component on the basis of developing quantum-well heterostructure, *Physica E*, **27**, 290, (2005).
- [7] D. C. Look, Recent advances in ZnO materials and devices, *Mater. Sci. Eng., B*, **80**, 383, 2001.
- [8] W. Y. Liang and A. D. Yoffe, Transmission Spectra of ZnO Single Crystals, *Phys. Rev. Lett.* **20**, 59, 1968.
- [9] B.J. Jin, S.H. Bae, S.Y. Lee, S. Im, Effects of native defects on optical and electrical properties of ZnO prepared by pulsed laser deposition. *Materials Science and Engineering B*, **71**, 301-305, 2000.
- [10] S.A. Studeniken, N. Golego, M. Cocivera, Optical and electrical properties of undoped ZnO films grown by spray pyrolysis of zinc nitrate solution. *J. Appl. Phys.*, **83**(4), 2104-2111, 1998.
- [11] A. Azam, F. Ahmed, N. Arshi, M. Chaman, A. H. Naqvi, Formation and characterization of ZnO nanopowder synthesized by sol-gel method, *J Alloy Compd*, **496**, 399-402, 2010.
- [12] L. Znaidi, Sol-gel-deposited ZnO films: A review, *Mater. Sci. Eng., B*, **174**, 18-30, 2010.
- [13] M. Sahal, B. Hartiti, A. Ridah, M. Mollar, B. Mari, Structural, electrical, and optical properties of ZnO thin films deposited by sol-gel, *Microelectron J*, **39**, 1425-1428, 2008.
- [14] J. Lee, A. J. Easteal, U. Pal, D. Bhattacharyya, Evolution of ZnO nanostructures in sol-gel synthesis, *current applied physics*, **9**, 792-796, 2009.

- [15] P. K. Nayak, J. Yang, J. Kim, S. Chung, J. Jaewook, L. Changhee, H. Yongtaek, Spin-coted Ga-doped znO transparent conducting thin films for organic light-emitting diodes, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 42, 035102, (2009).
- [16] M. Fox, , *Optical Properties of Solids*, Oxford University Press,, p. 4, 115, London, 2001.
- [17] N. Serpone , D. Lawless , R. Khairutdinov, Size Effects on the Photophysical Properties of Colloidal Anatase TiO₂ Particles: Size Quantization versus Direct Transitions in This Indirect Semiconductor? *J. Phys. Chem.*, 99 (45), 16646–16654, 1995.
- [18] L. G. Wang and A. Zunger, Cluster-Doping Approach for Wide-Gap Semiconductors: The Case of *p*-Type ZnO, *Phys. Rev. Lett.*, 90, 256401:1-4, 2003.
- [19] Y. Yan, S. B.Zhang, S. T. Pantelides, Control of Doping by Impurity Chemical Potentials: Predictions for *p*-Type ZnO, *Phys. Rev. Lett.*, 86, 5723, 2001.

