

## ZnO Yarıiletken Filmlerinin Optik, Elektrik ve Yüzey Özellikleri Üzerine Isıl Tavlama İşleminin Etkileri

Olca GENÇYILMAZ<sup>\*1,2</sup>, Ferhunde ATAY<sup>1</sup>, İdris AKYÜZ<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü / ESKİŞEHİR

<sup>2</sup>Çankırı Karatekin Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü / ÇANKIRI

Alınış Tarihi:02.03.2011, Kabul Tarihi:06.05.2012

**Özet:** Bu çalışmada, ZnO yarıiletken filmleri ultrasonik kimyasal püskürtme tekniği (UKP) kullanılarak cam tabanlar üzerine depolanmıştır. Üretilen filmlerin bazı fiziksel özelliklerini iyileştirmek için farklı sıcaklıklarda ısıl tavlama işlemi yapılmış ve filmlerin optik, elektrik ve yüzey özellikleri üzerine tavlama sıcaklığının etkisi araştırılmıştır. ZnO filmlerinin elemental analizleri yapılarak filmlerin stokiometrisi belirlenmiştir. Geçirgenlik ve soğurma spektrumları UV-VIS spektrofotometre kullanılarak alınmıştır ve yasak enerji aralıkları optik metot ile belirlenmiştir. Ayrıca filmlerin kalınlıkları, kırılma indisi ( $n$ ) ve sönmü katsayısı ( $k$ ) değerleri spektroskopik elipsometre (SE) cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Filmlerin yüzey görüntüleri ve yüzey pürüzlülük değerleri atomik kuvvet mikroskobu (AKM) kullanılarak incelenmiş ve elektriksel özdirençleri dört uç metodu ile belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, ZnO filmlerinin bazı fiziksel özelliklerinin ısıl tavlama işlemi ile iyileştiği belirlenmiş ve ZnO filmlerinin çeşitli teknolojik alanlarda kullanım potansiyeli araştırılmıştır.

**Anahtar sözcükler:** Ultrasonik kimyasal püskürtme, ZnO, Spektroskopik elipsometre, Atomik kuvvet mikroskobu,

## Effects of Thermal Annealing Process on Optical, Electrical and Surface Properties of ZnO Semiconductor Films

**Abstract:** In this study, ZnO semiconductor films were deposited on the glass substrates by ultrasonic spray pyrolysis (USP). All of the films were annealed at different temperatures to improve the physical properties and the effect of annealing on the electrical, optical and surface properties was investigated. Transmittance and absorbance spectra of ZnO films were examined using UV-VIS spectrophotometer. Band gap values of the films were determined by optical method. Also, thicknesses, refractive index ( $n$ ) and extinction coefficient ( $k$ ) values of the films were determined by spectroscopic ellipsometry (SE). The surface topography and roughness values of ZnO films were investigated by Atomic Force Microscopy (AFM). Electrical resistivities of the films were determined using four probe technique. According to results; some physical properties of ZnO films were improved with annealing process and potential the of ZnO films was searched in various technological area.

**Keywords:** Ultrasonic chemical spray pyrolysis, ZnO, Spectroscopic ellipsometry, Atomic force microscopy

### Giriş

Son yıllarda yapılan çalışmalarda ZnO; yüksek iletken, yüksek geçirgen ve geniş bant aralığına (3.36 eV) sahip olmasından dolayı saydam iletken oksit materyaller arasında en çok dikkat çeken malzemelerden biridir (Golshahi vd., 2009; Zhang vd., 2007; Zhao vd., 2005; Ma ve Shim, 2002). Ayrıca ZnO; ışık emici diyotlar, gaz sensörleri, fotodedektörler gibi geniş teknolojik uygulama alanına sahip bir malzemedir (Kavasoglu vd., 2008; Ma ve Shim., 2002). ZnO filmleri; kimyasal buhar depolama, sol-gel, manyetik saçtırma gibi birçok teknik ile üretilmektedir (Zhao vd., 2005; Kaushal vd., 2009; Lee ve Park, 2004). Diğer teknikler arasında, kimyasal püskürtme tekniği kullanışlı ve ekonomik olması, tekrarlanabilir ve yüksek vakum gerektirmemesi gibi özellikleri ile tercih edilen bir tekniktir (Lee ve Park, 2004; Ergin vd., 2008). Isıl tavlama işlemi, malzemedeki kusurları azaltarak elektriksel, optiksel ve yüzey özelliklerinin iyileştirilmesinde yaygın olarak kullanılır. Tavlama işlemi süresince, özellikle malzemenin yüzey bölgesindeki yapısal özellikler değişebilir.

Bu çalışmada amacımız; ultrasonik kimyasal püskürtme tekniği ile üretilen ZnO filmlerinin optik, elektrik ve yüzey özellikleri üzerine ısıl tavlama işleminin etkisini araştırmaktır.

\* [ogencyilmaz@ogu.edu.tr](mailto:ogencyilmaz@ogu.edu.tr)

### Materyal ve Metot

ZnO filmleri  $300 \pm 5$  °C taban sıcaklığındaki cam tabanlar ( $10 \times 10$  mm<sup>2</sup>) üzerine ultrasonik kimyasal püskürtme tekniği kullanılarak depolanmıştır. Zn ve O kaynağı olarak çinko asetat [ $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ , 0.1 M] kimyasallarının sulu çözeltileri kullanılmıştır. Başlangıç püskürtme çözelti miktarı toplam 100 ml olarak hazırlanmıştır. Çözelti akış hızı 5 ml.dk<sup>-1</sup> olarak ayarlanmış ve 20 dk süre ile cam tabanlar üzerine püskürtülerek ZnO filmleri üretilmiştir. Elde edilen ZnO filmleri farklı sıcaklıklarda (450-500-550 °C) 2 saat süreyle tavlansmıştır. ZnO filmlerine ait malzeme kodları Çizelge 1'de verilmektedir.

**Çizelge 1.** Tavllanmış ve tavlansmamış ZnO filmlerine ait malzeme kodları

Malzeme	Malzeme Kodu
Tavlansmamış ZnO	Z0
450 °C'de tavlansmış ZnO	Z1
500 °C'de tavlansmış ZnO	Z2
550 °C'de tavlansmış ZnO	Z3

ZnO filmlerinin elemental analizleri Zeiss Ultra Plus Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu cihazı kullanılarak yapılmıştır. Optik geçirgenlik ve soğurma spektrumları, dalgaboyu aralığı 300-900 nm olan UV-VIS

spektrofotometresiyle (Shimadzu-SolidSpec-3700 UV-VIS-NIR) alınmıştır. Optik sabitler (kırılma indisi ( $n$ ) ve sönüm katsayısı( $k$ )) ve filmlerin kalınlıkları spektroskopik elipsometre (PHE 102 spektroskopik elipsometre) cihazı kullanılarak elde edilmiştir. Elipsometrik ölçümler 1200-1600 nm spektral aralıkta  $70^\circ$ 'lik açıda yapılmıştır. Yüzey morfolojileri Park System XE 70 model atomik kuvvet mikroskobu kullanılarak incelenmiştir. Filmlerin elektriksel öz dirençleri dört uç metodu (Keithley 2601A System SourceMeter) ile belirlenmiştir.

### Teori

ZnO filmlerinin kalınlıklarını, kırılma indislerini ve sönüm katsayılarını belirlemek için spektroskopik elipsometri (SE) tekniği kullanılmıştır. SE; malzeme yüzeyine gelen lineer polarize ışık demetinin polarizasyon durumundaki değişimi ölçerek ve elipsometrik parametreler olarak bilinen  $\Psi$  ve  $\Delta$  değerlerinden yararlanılarak filmlerin kalınlıklarının ve optik sabitlerinin belirlenebildiği bir tekniktir. Bu değerler, gelme düzlemine paralel ve dik polarize olan kompleks yansıma katsayılarına aşağıda verilen ifade ile bağlıdır.

$$\rho = \frac{\tilde{R}_p}{\tilde{R}_s} = \tan \Psi e^{i\Delta} \quad (1)$$

Burada  $\tilde{R}_p$  ve  $\tilde{R}_s$  sırası ile gelme düzlemine paralel ve dik polarize olan kompleks yansıma katsayılarıdır. Ayrıca ZnO filmlerinin optik sabitlerinin ve kalınlıklarının belirlenmesinde elde edilen elipsometrik veriler Cauchy-Urbach eksponansiyel modeline göre fitlenmiştir. Malzemenin geçirgen olduğu bölgede sağlıklı sonuçlar veren Cauchy denklemi elipsometrik veri analizinde yaygın olarak kullanılan bir optik modeldir. Kırılma indisi için Cauchy denklemi;

$$n(\lambda) = A_n + \frac{B_n}{\lambda^2} + \frac{C_n}{\lambda^4} \quad (2)$$

şeklinde verilir. Burada  $A_n$ ,  $B_n$  ve  $C_n$  Cauchy parametreleridir. Sönüm katsayısının sıfır olduğu bölgelerde Cauchy modelinin kullanımı uygundur. Ancak, spektrumda sönüm katsayısının sıfır olmadığı ve az da olsa soğurmanın olduğu bölgeler bulunabilir. Bu durumda Cauchy modeline sönüm katsayısını tanımlayan bir denklem eklemek gerekir. Bu denklem Urbach denklemi olarak bilinir ve

$$k(\lambda) = A_k e^{B_k(E-E_b)} \quad (3)$$

ifadesi ile verilir (Kruns vd., 1995).

### Bulgular

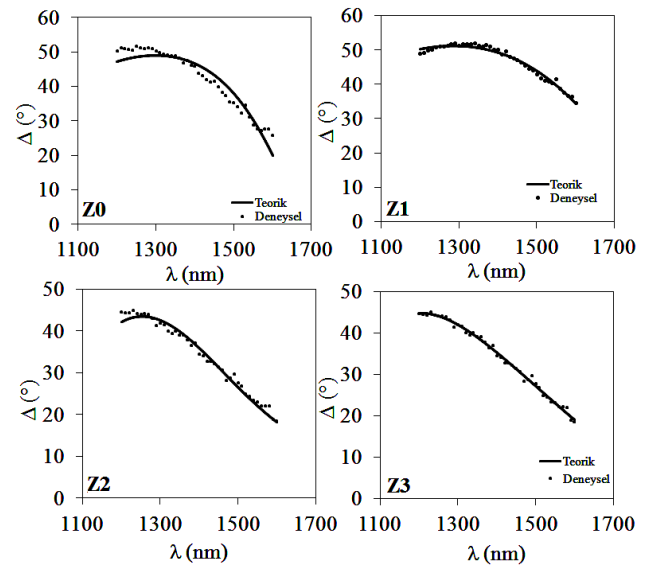
ZnO filmlerinde hava ortamında ısıl tavlama işleminin etkisi ile olası bir oksitlenme durumunu değerlendirmek amacıyla her bir film için elemental analiz (EDX) gerçekleştirilmiştir. Yapılan inceleme sonucunda katı filmler içerisinde beklenen Zn ve O elementlerinin yapıda bulunduğu ve filmlerde katyon eksikliği olduğu

belirlenmiştir. EDX analizi ile filmlerin stokiyometrisi belirlenmiştir ve Zn/O atomik yüzde oranları Çizelge 2' de verilmektedir. Bu çizelgeden özellikle yüksek sıcaklıklarda tavlanan Z2 ve Z3 filmlerinde oksijen miktarında artış olduğu ve filmlerin stokiyometrisinde belirgin bir sapma olduğu dikkat çekmektedir. Bu durum, daha önce yüzeyde muhtemel ara durum olarak bulunan metalik Zn atomlarının atmosfer ortamındaki veya tane sınırlarındaki oksijen ile reaksiyona girerek filmlerin oksitlendiğini göstermektedir.

Çizelge 2. ZnO filmlerinin EDX sonuçları

Malzeme	Zn (Atomik %)	O (Atomik %)	Zn/O
Z0	54	46	0.85
Z1	52	48	0.92
Z2	56	44	0.79
Z3	59	41	0.69

Şekil 1'de ZnO filmlerine ait 1200-1600 nm dalgaboyu aralığında elde edilen teorik ve deneysel  $\Delta$  spektrumları verilmektedir.  $\Delta$  spektrumlarına göre deneysel ve teorik model arasında iyi bir uyum olmasına rağmen, her dört filmde de deneysel  $\Delta$  değerlerinde küçük sapmalar vardır. Bu sapmaların, ZnO filmlerinin elde edilmesinde kullanılan üretim tekniğinden, filmlerin yüzey morfolojisinden, tane sınırlarından ve taban olarak kullanılan cam tabanlardan olan geri yansımalarından kaynaklanabileceğini düşünmekteyiz. Ayrıca tavlama ZnO filmlerinde uyumun daha iyi olduğu dikkati çekmektedir. Bu durumun ısı etkisi ile filmlerin yüzey pürüzlülüklerinin azalması ile ilgili olabileceğini düşünmekteyiz. ZnO filmlerinin kalınlıkları ( $d$ ) ile elipsometrik modelleme parametreleri Çizelge 3' de verilmektedir. Bu çizelgeden, ZnO filmlerinin kalınlıklarının tavlama işlemine bağlı olarak azaldığı belirlenmiştir.

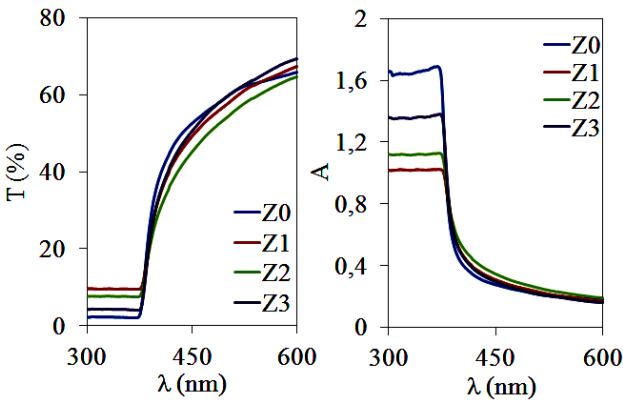


Şekil 1. ZnO filmlerinin  $\Delta$  spektrumları

**Çizelge 3.** Kalınlık ( $d$ ) değerleri ve elipsometrik modelleme parametreleri

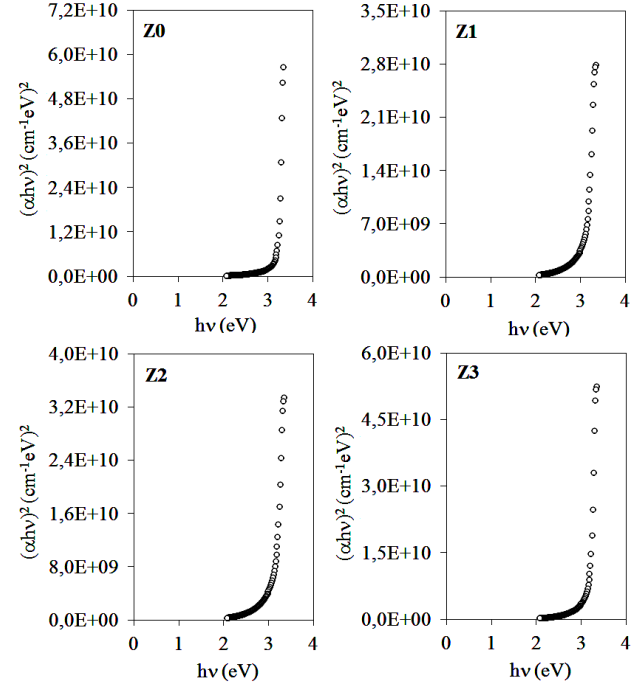
Film	$d$ nm	$A_n$	$B_n$ $\times 10^{-2}$ nm <sup>2</sup>	$C_n$ $\times 10^{-2}$ nm <sup>4</sup>	$A_k$ $\times 10^{-2}$	$B_k$ $\times 10^{-2}$ (eV) <sup>-1</sup>
Z0	235	2.01	1	1	37	38
Z1	204	2.04	2	1	34	36
Z2	206	2.05	9	2	25	22
Z3	201	2.00	1	2	51	66

ZnO filmlerinin geçirgenlik ve soğurma spektrumları Şekil 2’ de verilmektedir. Geçirgenlik spektrumlarından, tavlamanın etkisi ile filmlerin geçirgenliklerinin çok az miktarda azaldığı ve bant kenarının bozulduğu belirlenmiştir. Geçirgenlik değerlerindeki azalışın tavlama işleminin etkisi ile film yüzeylerinin düzgünlüğünün artmasından dolayı yansıma şeklindeki kayıplardan kaynaklanabileceğini düşünmekteyiz. Bu sonuç, filmlerin yüzey pürüzlülük değerlerinin azalması (Çizelge 5) ile desteklenmektedir. Absorbans spektrumları incelendiğinde ise, tüm filmlerin kısa dalga boylarında yüksek soğurma özelliklerinden dolayı opak malzemeler olarak davrandıkları dikkat çekmektedir. Filmlerin absorbans değerleri yaklaşık 400 nm’ den daha kısa dalga boylarında filmlerin soğurma özelliklerinin artmasından dolayı keskin bir şekilde artmaktadır. Absorbans değerlerinde keskin artışın gözlemlendiği bu bölgeler, filmlerin temel soğurma bölgeleridir.

**Şekil 2.** ZnO filmlerinin geçirgenlik ve absorbans spektrumları

ZnO filmlerinin yasak enerji aralıklarının belirlenebilmesi için optik metot kullanılmıştır. Filmlerin absorbans spektrumlarından faydalanılarak  $\alpha=A/d$  ifadesinden her bir film için lineer soğurma katsayıları hesaplanıp,  $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$  değişim grafikleri çizilmiştir. Bu grafiklerin lineer kısımlarının doğrultularının  $h\nu$  eksenini  $(\alpha h\nu)^2=0$ ’ da kestiği noktaların enerji değerleri filmlerin yasak enerji aralıkları olarak belirlenmiştir. ZnO filmlerinin  $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$  değişim grafikleri Şekil 3’ de verilmektedir. Elde edilen grafiklerden filmlerin direkt bant aralıklı malzemeler oldukları, yasak enerji aralıklarının 3.21, 3.13, 3.15 ve 3.18 eV olarak değiştiği ve güneş pili uygulamaları için elverişli oldukları belirlenmiştir. Ayrıca tavlama işlemi ile

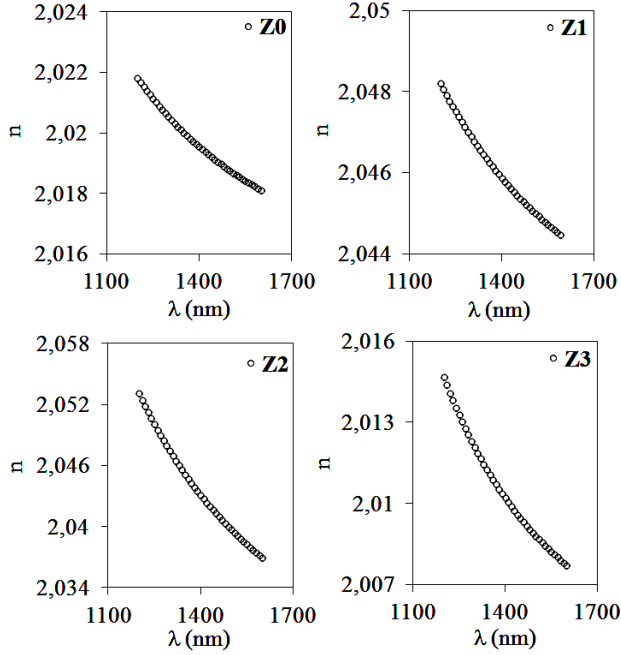
birlikte ZnO filmlerinin yasak enerji aralıklarında azalma olduğu gözlenmiştir. Bant aralığı değerlerindeki düşmenin, stokiyometriye bağlı olarak yapıdaki deformasyonlardan oluşan bant sarkmalarından kaynaklanabileceğini düşünmekteyiz (Pankove, 1975). Bant kenarlarındaki bozulma geçirgenlik ve soğurma spektrumlarından da açıkça görülmektedir.

**Şekil 3.** ZnO filmlerinin  $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$  değişim grafikleri

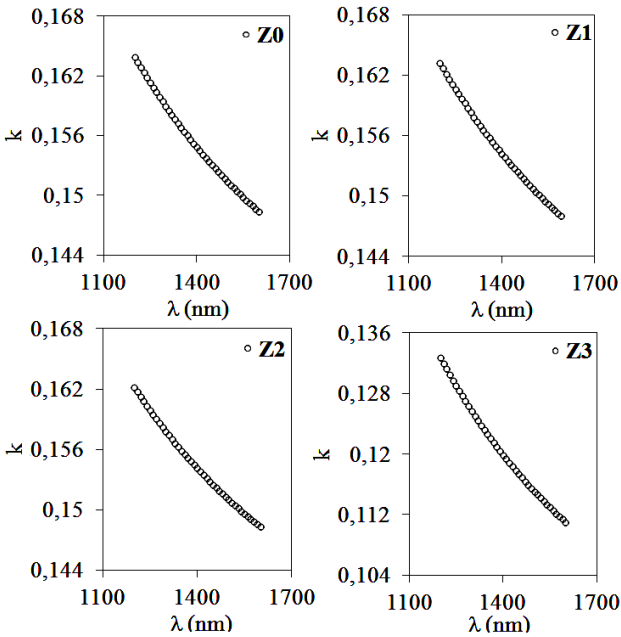
Spektroskopik elipsometri tekniği ile belirlenen ZnO filmlerine ait kırılma indisi ve sönüm katsayısı spektrumları Şekil 4 ve 5’ de verilmektedir. Tüm filmler için kırılma indisi değerleri dalgaboyuna zayıf bağlı bir değişim göstererek azalmıştır. Kırılma indisindeki bu değişim tüm filmlerde normal dispersiyon olayının gerçekleştiğini göstermektedir. Tavlama işlemi sonucunda, filmlerin kırılma indisi değerlerinde önemli bir değişim olmamıştır. Ayrıca soğurma kenarında kırılma indisi artma ya da azalma gibi değişken özellik gösterebilir. Fakat bu çalışmada uzun dalgaboylarında yani soğurmanın küçük olduğu yerlerde çalıştığımız için filmlerin kırılma indislerinin hemen hemen sabit olduğu görülmektedir. Bir malzemenin sönüm katsayısı direkt olarak malzemenin soğurma karakteristiğine bağlıdır. Bu yüzden elde edilen tüm filmler uzun dalgaboylarında yüksek geçirgen, düşük soğurma ve düşük sönüm katsayısı değerlerine sahiptir. Bu sonuçları filmlere ait geçirgenlik ve soğurma spektrumları da desteklemektedir.

ZnO filmlerinin elektriksel özdirençleri dört uç metodu kullanılarak belirlenmiştir. Bu değerler Çizelge 4’de verilmektedir. Yapılan ölçümler sonucunda tavlama işlemi ile ZnO filmlerinin elektriksel özdirençlerinin arttığı belirlenmiştir. EDX analizlerinden, özellikle yüksek sıcaklıklarda tavlanan Z2 ve Z3 numunelerinde oksijen miktarında artış olduğu dikkat çekmiştir. Bu durum, daha önce yüzeyde muhtemel ara durum olarak bulunan metalik Zn atomlarının atmosfer veya tane

sınırlarındaki oksijen ile reaksiyona girerek filmlerin oksitlendiğini göstermektedir. Buradan yola çıkarak, elektriksel öz direnç değerlerindeki artışın filmlerin oksitlenmesinden kaynaklanabileceğini söyleyebiliriz. Çünkü daha önce donör olarak davranan Zn atom sayısı azalmış ve var olan bu atomlar elektronlarını oksijene vererek yani bağa katılarak oksitlenmeye neden olmuştur. Sonuç olarak azalan taşıyıcı yoğunluğunun öz direncin artmasına neden olduğunu düşünmekteyiz.



Şekil 4. ZnO filmlerinin kırılma indisi spektrumları

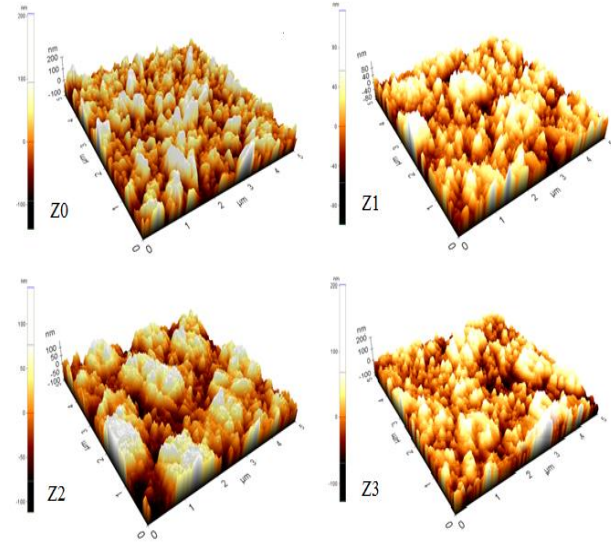


Şekil 5. ZnO filmlerinin sönüm katsayısı spektrumları

Çizelge 4. ZnO filmlerinin elektriksel öz direnç değerleri

Malzeme	$\rho$ ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )
Z0	$2.87 \times 10^4$
Z1	$3.39 \times 10^4$
Z2	$6.58 \times 10^5$
Z3	$8.42 \times 10^5$

ZnO filmlerinin atomik kuvvet mikroskobu kullanılarak elde edilen üç boyutlu yüzey görüntüleri Şekil 6'da verilmektedir. Bu görüntüler incelendiğinde, tüm filmlerde yüzey yapısının ada tipi büyüme şeklinde olduğu söylenebilir. Tüm filmlerde bazı bölgelerde farklı yükseklik ve büyüklüklerde yığılmaların olduğu dikkat çekmektedir. Yüzeyde belirlenen beyaz bölgeler atomların büyümeyi tercih ettiği yerleri koyu renkli bölgeler ise daha az film oluşumunun olduğu yerleri göstermektedir. Film oluşumu sırasında farklı bölgelerde yığılmanın nedeninin, kullanılan cam tabanların yüzey özellikleri ve taban ile film arasındaki ısı farklılıklar olabileceğini düşünmekteyiz.



Şekil 6. ZnO filmlerinin üç boyutlu AFM görüntüleri

Çizelge 5'de filmlerin yüzey pürüzlülük değerleri verilmiştir. Bu çizelgede  $R_a$  ortalama,  $R_q$  ise rms pürüzlülük değerleridir. Tavlamanın etkisi ile filmlerin yüzey pürüzlülüklerinin azaldığı dikkat çekmektedir. Bu durum ise film yüzeylerinin düzleştiğinin bir göstergesidir.

Çizelge 5. ZnO filmlerinin yüzey pürüzlülük değerleri

Malzeme	$R_q$ (nm)	$R_a$ (nm)
Z0	48	35
Z1	28	22
Z2	39	21
Z3	35	27

## Tartışma

Bu çalışmada, ultrasonik kimyasal püskürtme tekniği ile üretilen ZnO filmlerinin optik, yüzey ve elektrik özellikleri üzerine ısıl tavlama işleminin etkisi araştırılmıştır. ZnO filmleri ince film güneş pillerinde kullanım potansiyeline sahip malzemeler oldukları için, düşük maliyetle üretilebilmeleri çok önemlidir. Bundan dolayı bu çalışmada ZnO filmlerini üretmek için kullanışlı, düşük maliyetli, vakum gerektirmeyen ve geniş yüzeylere film kaplama imkanı sağlayan ultrasonik kimyasal püskürtme tekniği kullanılmıştır. Tavlama işlemi sonucunda ZnO filmlerinin kalınlıklarının azaldığı belirlenmiştir. Uzun dalga boylarında filmlerin kırılma indisi değerleri tavlamanın etkisi ile az da olsa azalma göstermiş ve hemen hemen sabit kalmıştır. Tavlama işleminin oksitlenmeye sebep olduğu ve bundan dolayı özellikle Z2 ve Z3 filmlerinin elektriksel öz direnç değerlerinin azaldığı belirlenmiştir. ZnO filmlerinin yüzey görüntüleri atomik kuvvet mikroskobu kullanılarak incelenmiştir. Tavlama işleminin etkisi ile ZnO filmlerinin yüzey pürüzlülüğünün azaldığı ve buna bağlı olarak yüzeylerin düzgünleştiği saptanmıştır. Bu durum fotovoltaik uygulamalarda kısa devre etkisini azaltacaktır. Sonuç olarak ZnO filmlerinin optiksel, elektriksel ve yüzey özelliklerinin ısıl tavlama işlemine bağlı olarak değişim sergilediği belirlenmiştir.

## Kaynaklar

- Ergin, B., Ketenci, E., Atay, F. 2008. Characterization of ZnO films obtained by ultrasonic spray pyrolysis technique. International journal of hydrogen energy, 34, 5249–5254.
- Golshahi, S., Rozati, S. M., Martins, R., Fortunato, E. 2009. P-type thin film deposited by spray pyrolysis technique. The effect of solution concentration. Thin Solid Films, 518, 1149-1152.
- Kaushal, A., Pathak, D., Bedi, R. K., Kaur, D. 2009. Structural, electrical and optical properties of transparent  $Zn_{1-x}Mg_xO$  nanocomposite thin films. Thin Solid Films, 518, 1394-1398.
- Kavasoğlu, N., Kavasoğlu, A. S. 2008. Metal-semiconductor transition in undoped ZnO films deposited by spray pyrolysis. Physica B, 403, 2807-2810.
- Kruns, M., Mellikov E. 1995. Zinc oxide thin films by the spray pyrolysis method. Thin Solid Films, 270, 33-36.
- Lee, J.H., Park, B. K. 2004. Characteristics of Al-doped ZnO thin films obtained by ultrasonic spray pyrolysis: effects of Al doping and an annealing treatment. Materials Science and Engineering, 106, 242–245.
- Ma, T. Y., Shim D. K. 2002. Effects of rapid thermal annealing on the morphology and electrical properties of ZnO/In films. Thin Solid Films, 410, 8–13.
- Pankove, J. I. 1975. Optical processes in semiconductors, Dover Publications, New York, A.B.D.
- Zhang, X., Fan, H., Sun, J., Zhao, Y. 2007. Structural and electrical properties of p-type ZnO films prepared by Ultrasonic Spray pyrolysis. Thin Solid Films, 515, 8789-8792.
- Zhao, J. L., Li, X.M., Bian, J. M., Yu, W. D., Zhang, C. Y. 2005. Growth of nitrogen-doped p-type ZnO films by spray pyrolysis and their electrical and optical properties. Journal of crystal Growth, 280, 495-501.