



Yüksek Kaliteli ZnO Filmin Üretimi için Çözeltilerin Hazırlanmasında Ultrasesin Etkisi

Gökhan SAVAROĞLU*¹, Saliha ILICAN²

¹Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, 26480, Eskişehir

²Eskişehir Teknik Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, 26470, Eskişehir

(İlk Gönderim / Received: 31.10.2018, Kabul / Accepted: 31.12.2018, Online Yayın / Published Online: 31.12.2018)

Anahtar Kelimeler

Ultrases,
Parçacık dağılımı,
Optik özellikler

Özet: Çinko oksit (ZnO) filmler, gaz sensörü ve güneş pili uygulamalarında ve UV-fotodetektörde yaygın olarak kullanılmaktadır. Filmlerin üretiminde çözelti başlangıçlı metotlar, düşük maliyetli sistemler olması nedeniyle tercih edilmektedir. Bununla birlikte, elde edilen filmlerin kalitesi zayıftır. Çözeltinin özellikleri, yüksek kaliteli ZnO filmi elde edilebilmesi için çok önemlidir. Bu çalışmada, çözeltinin hazırlanma aşamasında, sırasıyla ZnO kaynağı, çözücü ve sabitleyici olarak çinko asetat dihidrat, 2-metoksietanol ve monoetanolin (MEA) kullanılmıştır. Berrak ve homojen bir çözelti hazırlanmıştır. Hazırlanan bu çözeltiye, %50 genlikte farklı sürelerde (0, 15, 30, 45, 60 dakika) ultrases (20kHz; 350W) uygulanmıştır. Bu çalışmada, ultrases uygulanmış ve uygulanmamış çözeltilerin parçacık dağılımı ve optik özellikleri gibi özelliklerine, ultrases uygulama süresinin etkisi araştırılmıştır. Hazırlanan çözeltilerin ultrasona maruz kalmasının bir sonucu olarak, çözeltide agregasyon olduğu düşünülmektedir.

Effect of Ultrasound on Preparation of Solutions for Grown of High Quality ZnO Film

Keywords:

Ultrasound,
Particle distribution,
Optical properties

Abstract: ZnO film widely have been used as antireflection layer in solar cells, gas sensors, UV-photodetectors. Solution methods have been preferred for deposition of films because of low-cost system. However, the quality of the films is poor. The properties of the solution are very important for obtaining high quality ZnO film. For this study, in preparation step of the solution, zinc acetate dihydrate, 2-methoxyethanol and monoethanolamine (MEA) were used as a ZnO source, solvent and stabilizer, respectively. A clear and homogeneous solution was prepared. The prepared solution was exposed with ultrasound (20kHz; 350W) for different times (0, 15, 30, 45, 60 min). In this work, it was investigated effect of ultrasound expose time on the solution properties such as optical properties and particle distributions of solution which are exposed and unexposed ultrasound. As a result of exposure of the prepared solutions to ultrasound, it is thought to be aggregation in solution.

*İlgili yazar: gsavarog@ogu.edu.tr

1. GİRİŞ

Çinko oksit (ZnO) yarıiletkeni, yüksek optik geçirgenliğe, elektriksel iletkenliğe ve geniş optik bant aralığına sahip olması yanında, çevreye dost ve ucuz bir malzeme olması nedeniyle son yıllarda ilgi çekmektedir (Özgür ve Morkoç, 2006). Bu üstün özellikleri nedeniyle de kendine hem endüstriyel alanda hem de teknolojik alanda oldukça geniş bir yelpazede kullanım alanı bulmaktadır. ZnO toz ya da film formunda üretilebilen; pişik kremleri ve güneş kremleri başta olmak üzere kozmetik alanda, güneş pili, gaz algılama sensörleri, UV-fotodetektörler, piezoelektrikler, varistörler, transistörler ve süperkapasitör gibi farklı optoelektronik ve elektronik alanlarda kullanılabilen üstün özellikli bir malzemedir (Morkoç ve Özgür, 2009; Çağlar ve ark., 2015; Sathya ve ark., 2012; Zhu ve Zeng, 2017; Raj ve ark., 2017; Liu ve ark., 2010; Levinson ve Philipp, 1986).

ZnO filmleri, yüksek maliyetli sistemler yanında, püskürtme, kimyasal banyo depolama (CBD) ve sol jel gibi oldukça basit ve ucuz çözelti yöntemleri kullanılarak da üretilebilir (Ilican ve ark., 2017; Ilgu ve ark., 2014; Aryanto ve ark., 2017; Imai ve ark., 2018). Ancak çözelti başlangıçlı yöntemler kullanılarak üretilen filmlerin kalitesi genellikle zayıf olmakta ve sonuçta istenilen fiziksel özelliklere sahip filmler her zaman elde edilememektedir. Film üretiminde yönteme bağlı film depolama parametreleri kadar, çözelti parametreleri de film kalitesinde önemli bir role sahiptir. Bu nedenle, kullanılan çözeltinin özellikleri yüksek kaliteli ZnO filmi üretiminde oldukça önemlidir.

Ultrases, insan duyma eşiği sınırları dışında frekansa (20kHz-1GHz) sahip ses dalgalarıdır. Canlı dokuya zarar vermemesi ve uygulanan bölgede ısı ve basınç oluşturması nedeniyle, medikal alanda hem teşhis hem de tedavi alanlarında oldukça fazla kullanılmaktadır. Endüstriyel alanda ise, metalleri toz haline getirmede, kemirici hayvanları ortamdaki uzaklaştırmada, çok ince tanecikli çözeltiler hazırlamada, gıdaların kurutulmasında, sütü sterilize etmede ve daha pek çok alanda kullanılmaktadır (Ulusoy ve

Karakaya, 2011; Kurt, 2013; Tüfekçi ve Özkal, 2015). Yüksek şiddetli ultrases bir sıvıya uygulanırsa, uygulanan ultrases dalgasının genliğine ve frekansına bağlı olarak ilerlediği ortamda fiziksel, kimyasal ve biyokimyasal etkiler meydana getirir (Mason ve ark., 1996; Got ve ark., 1999; Knorr ve ark., 2004). Düşük frekansta (20kHz-100kHz) ve yüksek şiddetli güç ultrasesi bir ortam içinde ilerlerken kavitasyon oluşturur. Kavitasyon, ultrases dalgaları ortamdaki partiküllerde seyrelme meydana getirdiği anda boşluk biçiminde bir kesilme olur. Bu boşluk ise ortam sıvısının doymuş buharı ile doludur. Sıkıştırma esnasında buhar yoğunlaşır ve boşluk artan basıncın etkisi ile bozulur. Sıkışma son bulduğunda ortamda hızla buharlaşan etrafı çevrili sıvı içinde, saniyelik şok dalgaları oluşur. “Kavitasyon” olarak adlandırılan bu olay sonucunda 1000 atm'nin üzerinde basınç ve büyük bir enerji açığa çıkar. Bu enerji, kabarcıkların bulunduğu bölgeyi ısıtır ve kimyasal reaksiyonlara neden olur. Kavitasyon baloncuklarında, patlama anında yapılarında çok yüksek derecede sıcaklık (yaklaşık olarak 5000 K) ve basınç (tahminen 500 MPa) oluşur. Sıcaklık, frekans ve genlik kavitasyonu etkileyen en önemli parametrelerdir. Ultrases bir ortamda ilerlerken sıkışıp gevşemeler oluşturarak ilerlemektedir. Birkaç akustik devirde baloncuklar oluşur, gelişir ve yükselir. Bu baloncuk yükselmesi ise, mümkün olan en erken sürede çekirdeklenme sürecinin oluşumuna enerji sağlamaktadır. Süspansiyon içinde yeniden çözünmenin gerçekleştiği kristalleşmenin meydana geldiği en düşük süper satürasyondaki çekirdeklenme meydana gelir.

Film üretiminin ilk aşaması olan başlangıç çözeltilerinin hazırlanmasında kullanılan kimyasallar ve hazırlama reçetesi, kullanılacak yönteme göre değişiklik göstermektedir.

Bu çalışmada sol jel yöntemi için çözelti hazırlanmıştır. Daha kaliteli ZnO film üretmek için kullanılmak üzere hazırlanan çözeltilere farklı sürelerde ultrases uygulanmıştır. Bu sürelerin çözeltinin parçacık dağılımı ve optik özelliklerine etkisi araştırılmıştır.

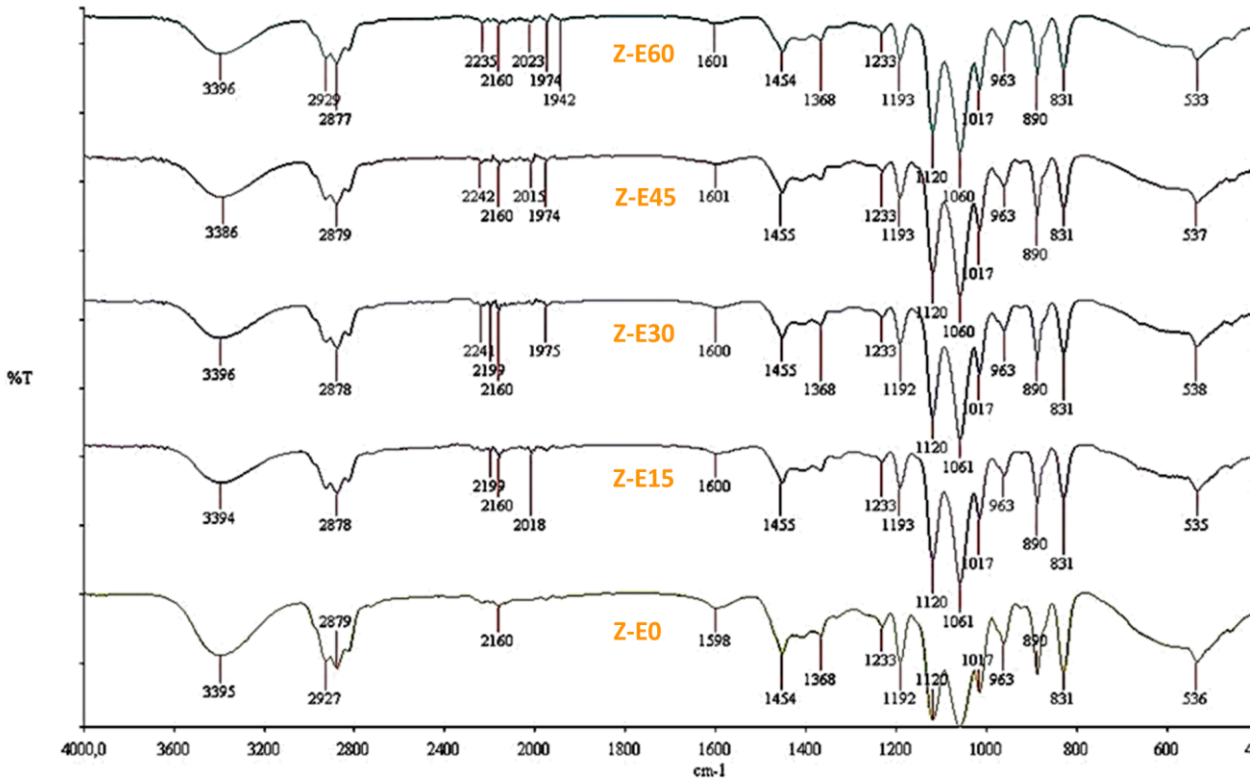
2. MATERYAL VE METOT

Çözelti başlangıç tuzu, çözücü ve sabitleyici olarak sırasıyla, çinko asetat dihidrat ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$; ZnAc; 99,999% saflıkta; Sigma-Aldrich), 2-metoksietanol ($C_3H_8O_2$; $\geq 99,9\%$ saflıkta; Sigma-Aldrich) ve monoetanolin ($NH_2(CH_2)_2OH$; MEA; $\geq 99\%$ saflıkta; Merck) kullanılmıştır. Çözelti 0,2M hazırlanmıştır. MEA/ZnAc molar oranı 1,0 olarak sabit tutulmuştur. Berrak ve homojen bir çözelti elde etmek amacıyla, $60^\circ C$ sıcaklığa ayarlanan manyetik karıştırıcıda 2 saat karıştırılmıştır. Hazırlanan çözelti ultrases uygulanmadan önce, bir gün karanlık ortamda ve oda sıcaklığında bekletilmiştir. Son aşamada hazırlanan çözeltilere, farklı sürelerde (0, 15, 30, 45, 60 dakika) ultrases dalgası (20kHz; 350W) QSONICA marka Q700 model sonikatör kullanılarak uygulanmıştır. Çözeltiler, uygulanan ultrases süresine göre Z-E0, Z-E15, Z-E30, Z-E45 ve Z-E60 olarak kodlanmıştır.

Hazırlanan çözeltilerin Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektrumları Perkin Elmer Spectrum 100 FTIR Spektrometre kullanılarak, $4000-400\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde KBr pelet tekniği kullanılarak sıvı fazda alınmıştır. Parçacık dağılımı ve Zeta potansiyeli Malvern Zetasizer kullanılarak oda sıcaklığında ölçülmüştür. Kuvartz küvetlere konulan çözeltilerin absorbanans spektrumları Shimadzu-2550 spektrofotometre yardımıyla 300-800 nm dalgaboyu aralığında alınmıştır. Ultrases uygulanmış ve uygulanmamış çözeltilerin özellikleri birbirleri ile kıyaslanmıştır.

3. BULGULAR

FTIR spektroskopisi, bir malzemenin kimyasal bağları hakkında bilgi edinmek için kullanılan bir teknik olup, o malzemenin elemental bileşenlerini tanımlamada kullanılmaktadır. Ultrases uygulanmış ve uygulanmamış çözeltilerin FTIR spektrumları Şekil 1' de verilmiştir.



Şekil 1. Çözeltilere ait FTIR spektrumları

Çözeltilere ait O-H ve Zn-O germe, H-O-H bükme titreşimlerine ait piklerin dalgasayıları Tablo 1’de verilmiştir. Bu tabloya göre, O-H germe ve H-O-H bükme titreşimlerine ait piklerin dalgasayısı değerleri uygulanan ultrases süresi ile artarken, Zn-O germe titreşimlerine ait piklerin dalgasayısı değerlerinin azalma eğiliminde olduğu görülmektedir.

Tablo 1. Çözeltilerin FTIR spektrumlarına ait pik değerleri

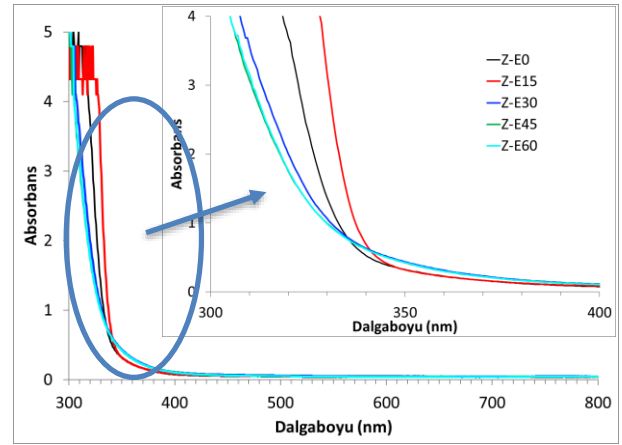
Çözelti kodu	Dalgasayısı (cm ⁻¹)		
	O-H germe	H-O-H bükme	Zn-O germe
Z-E0	3395	1598	536
Z-E15	3394	1600	535
Z-E30	3396	1600	538
Z-E45	3386	1601	537
Z-E60	3396	1601	533

Hazırlanan çözeltilerin morötesi-görünür (UV-vis) bölgede çekilen absorpsiyon spektrumları Şekil 2’de verilmiştir. Bütün çözeltilerin görünür bölgede (400-800 nm) çok düşük absorbansa sahip olduğu görülmektedir. Bu durum, çözeltilerin görünür bölgede çok yüksek optik geçirgenliğe sahip olması anlamına gelmektedir. Morötesi bölgede (300-400 nm) ise absorbans ani artış göstermiştir. Bu spektrum bölgesinde çözeltiler UV ışığa karşı opak davranmakta ve ışınları absorplamaktadır. Çözeltilerin absorpsiyon sınır değerleri 320-340 nm aralığında değişim göstermiş, en büyük sınıra 15 dakika ultrases dalgası uygulanan çözeltide ulaşılmıştır.

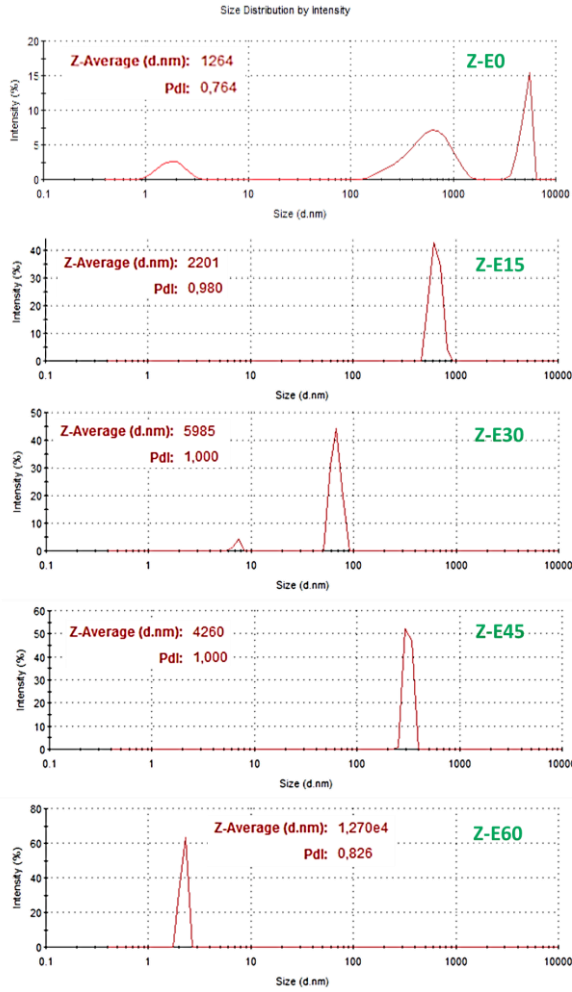
Çözeltideki parçacıkların agregasyonu üzerine ultrases dalgasının etkisini incelemek için parçacık dağılım eğrileri çizilmiştir. Hazırlanan çözeltilerin parçacık dağılım eğrileri

Şekil 3’te verilmiştir. Bu eğrilerden, parçacık büyüklüğü ve polidispersite indeksi (PDI) belirlenmiştir. Ortalama parçacık boyutlarının ultrases uygulama süresi ile artma eğiliminde olduğu ve 1,3 - 12,7 µm aralığında değiştiği belirlenmiştir. PDI değerlerinin de 0,76 değerinden büyük olması yine çözeltilerin mikron boyutlu parçacıklardan oluştuğunu doğrulamaktadır. Bu durum, beklenenin aksidir. Çünkü çözeltiye ultrases uygulamasıyla, çözeltideki parçacıkların boyutlarının daha da küçülerek nanoparçacıkların oluşması beklenmekteydi. Ancak, çözeltiye ultrases uygulanması sonucu, agregasyon olduğu düşünülmektedir.

Hazırlanan çözeltilerin Zeta potansiyel dağılım eğrileri Şekil 4’te verilmiştir. Ultrases uygulama süresinin, çözeltilerin parçacık agregasyonunda önemli bir rol oynadığı ve bu çalışmada, çözeltiyi oluşturan parçacıkların, daha fazla süre ultrases dalgasına maruz kalmasıyla, beklenenin aksine, parçacıkların bir araya toplanarak daha büyük mikron boyutlu parçacıkların oluştuğu belirlenmiştir.



Şekil 2. Çözeltilere ait absorbans spektrumları

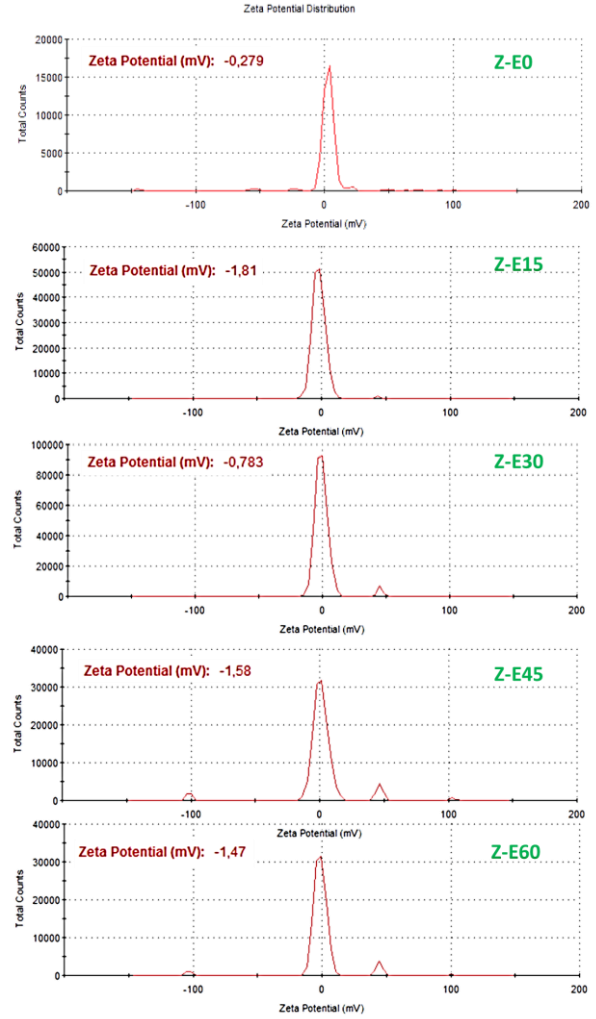


Şekil 3. Çözeltilere ait parçacık dağılım eğrileri.

4. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada, sol jel yöntemi ile ZnO filmi üretiminde kullanılan çözelti hazırlanarak, daha kaliteli film elde edebilmek için öngörülen çözeltilere farklı sürelerde ultrases dalgası uygulanmıştır. Sonrasında, FTIR ve absorpsiyon spektrumları alınmış ve Zeta potansiyel ölçümleri yapılmıştır. Ultrases uygulanan ve uygulanmayan çözeltiler arasında optik özellikleri açısından az da olsa bir değişim gözlenmiştir.

20 kHz ile 100 kHz arası frekansa sahip ultrases uygulanan çözeltilerde, fiziksel ve kimyasal değişimler meydana gelmektedir. Bu değişimlerden biri, çözeltideki parçacık



Şekil 4. Çözeltilere ait Zeta potansiyel dağılım eğrileri.

boyutlarının parçalanarak küçülmedir. Bunun sonucunda, çözelti sisteminde önemli değişiklikler gözlenecektir (Wu ve ark., 2013). Ancak yapılan bu çalışmada, beklenildiği gibi, ultrasese maruz kalan çözelti parçacıklarının küçülerek nanoparçacıklar haline dönüşmesi gibi bir durumun olmadığı; aksine, uygulanan ultrasesin çözeltide agregasyona neden olup, mikro boyutlarda parçacıkların topaklandığı belirlenmiştir. Bu durumun uygulanan ultrases dalgasının fazla enerjiye sahip olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca, çözeltideki agregasyonu engellemek için, çözelti hazırlanma aşamasında farklı bir reçete de kullanılabilir. Bu nedenle bir sonraki çalışmada, farklı şiddetlerde enerjili ultrases

dalgaları kullanılarak, çözeltinin parçacık boyutuna etkisinin değişimi araştırılması planlanmıştır.

5. KAYNAKLAR

- Aryanto D., Jannah W. N., Masturi, Sudiro T., Wismogroho A. S., Sebayang P., Sugianto, Marwoto P. (2017). Preparation and structural characterization of ZnO thin films by sol-gel method. *Journal of Physics: Conference Series*, 817, 012025.
- Caglar Y., Caglar M., Ilican S., Aksoy S., Yakuphanoglu F. (2015). Effect of channel thickness on the field effect mobility of ZnO-TFT fabricated by sol gel process. *Journal of Alloys and Compounds*, 621, 189-193.
- Got F., Culioli J., Berge P., Vignon X., Astruc T., Quideau J. M., Lethiecq M. (1999). Effects of high-intensity high frequency ultrasound on ageing rate, ultrastructure and some physico-chemical properties of beef. *Meat Science*, 51, 35-42.
- Ilgu G., Caglar Y., Ilican S., Caglar M., Ruzgar S. (2014). The Effect of Sol Concentration on the Structural and Electrical Parameters of Nanostructure ZnO Films by Sol Gel Dip Coating. *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*, 9(5), 618-623.
- Ilican S., Gorgun K., Caglar Y., Caglar M. (2017). Influence of Irradiation Time on Structural, Morphological Properties of ZnO-NRs Films Deposited by MW-CBD and Their Photodiode Applications. *Journal of Nanomaterials*, 2017, 1-12.
- Imai M., Watanabe M., Tominaga H., Yoshino K., Ogomi Y., Shen Q., Toyoda T., Minemoto T., Hayase S. (2018). Growth Mechanism of ZnO Thin Films Grown by Spray Pyrolysis Using Diethylzinc Solution. *Physica status solidi (a)*, 215, 1700406.
- Knorr D., Zenker M., Heinz V., Lee D.-U. (2004). Applications and potential of ultrasonics in food processing. *Trends in Food Science Technology*, 15, 261-266.
- Kurt Ç. (2013). Yüksek Güçlü Ultrases İşleminin Fermente Süt İçeceğinin Fiziksel Özelliklerine Etkisi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Levinson L., Philipp H. R. (1986). Zinc Oxide Varistors - A Review. *American Ceramic Society Bulletin*, 65(4), 639-646.
- Liu K., Sakurai M., Aono M. (2010). ZnO-Based Ultraviolet Photodetectors. *Sensors*, 10, 8604-8634.
- Mason T. J., Paniwnyk L., Lorimer J. P. (1996). The uses of ultrasound in food technology. *Ultrasonics Sonochemistry*, 3, 253-260.
- Morkoç H., Özgür, Ü. (2009). Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology. Wiley Company, Germany, 488.
- Özgür Ü., Morkoç H. (2006). Optical Properties of ZnO and Related Alloys. In: Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures Processing, Properties and Applications, Jagadish C. and Pearton S. (eds), Elsevier Science, 175-239.
- Raj C. J., Rajesh M., Manikandan R., Sim J. Y., Yu K. H., Park S. Y., Song J. H., Kim B. C. (2017). Two - Dimensional Planar Supercapacitor Based on Zinc Oxide / Manganese Oxide Core / Shell Nano - architecture. *Electrochimica Acta*, 247, 949-957.
- Sathya M., Claude A., Govindasamy P., Sudha K. (2012). Growth of pure and doped ZnO thin films for solar cell applications. *Advances in Applied Science Research*, 3 (5):2591-2598.
- Tüfekçi S., Özkal S. G. (2015). Gıdaların Kurutulmasında Ultrases Kullanımı. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 21(9), 408-413.
- Ulusoy K., Karakaya M. (2011). Gıda Endüstrisinde Ultrasonik Ses Dalgalarının Kullanımı. *Gıda*, 36 (2), 113-120.
- Wu, T. Y., Guo, N., Teh, C. Y., Hay, J. X. W. (2013). Advances in Ultrasound Technology for Environmental Remediation, Springer, Netherlands.

Zhu L., Zeng W. (2017). Room-temperature gas sensing of ZnO-based gas sensor: A review. *Sensors and Actuators A*, 267, 242-261.