



# Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi

Araştırma Makalesi

## Flor Katkılı ZnO İnce Filmlerin Üretimi ve Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi

S. Kerli<sup>a</sup>, U. Alver<sup>a, b</sup>, H. Yaykaslı<sup>b</sup>, S. Tekerek<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Kahramanmaraş Sutcu Imam University, Department of Physics, 46100 K. Maras-Turkey

<sup>b</sup>Kahramanmaraş Sutcu Imam University, Research and Development Center for University-Industry, Public Relations (ÜSKİM), 46100 K. Maras-Turkey

<sup>c</sup>İnönü Üniversitesi Darende Bekir Ilıcak Meslek Yüksekokulu

\* Sorumlu yazarın e-posta adresi: [suleymankerli@yahoo.com](mailto:suleymankerli@yahoo.com)

### ÖZET

Bu çalışmada, kimyasal püskürtme yöntemi ile katkısız ve flor katkı ZnO filmler üretilmiştir. Kimyasal Püskürtme Yöntemi ile 450 °C taban sıcaklığında cam altlıklar üzerine ZnO ve Flor katkı ZnO ince filmleri ZnCl<sub>2</sub> tuzu kullanılarak elde edilmiş ve elde edilen bu ince filmlerin fiziksel özellikleri incelenmiştir. Filmlerin X- ışını toz kırınım deseninden, ince filmlerin kristal yapısının hekzagonal würtzit yapıda olduğu belirlenmiştir. Optik yöntemlerle ince filmlerin yasak enerji aralıkları bulunmuştur. Filmlerin özdirençleri dört nokta yöntemi ile bulunmuştur. SEM görüntülerinden flor katkısının filmlerin morfolojik yapısını değiştirdiği görülmüştür.

**Anahtar Kelimeler:** ZnO, Kimyasal Püskürtme Yöntemi, Flor

## Fabrication and Investigation About Physical Properties of Fluorine Doped ZnO Thin Films

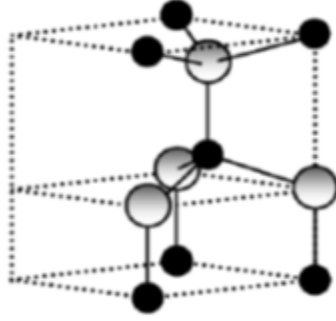
### ABSTRACT

In this work undoped, fluorine doped ZnO films were produced by chemical spray pyrolysis method, respectively. ZnO and Fluorine doped ZnO films were obtained onto glass substrates at 450 °C using ZnCl<sub>2</sub> precursor by spray pyrolysis method and the physical properties of those films were examined. The X-ray diffraction pattern show that the crystal structures of the films are hexagonal wurtzite structure. Energy gaps of the films were obtained by using optical measurements. Resistances of the films were determined by four point method. From SEM images it is observed that fluorine contribution changes the morphologies of the films

**Keywords:** ZnO, Chemical spray pyrolysis, Fluorine

## I. GİRİŞ

ZnO geniş bir eksiton bağlanma enerjisi (60 meV) ve yaklaşık 3,3 eV'luk direk enerji bant aralığına sahip n-tipi yarıiletken bir madde olduğundan optoelektronik uygulamalarda geniş bir yer bulmaktadır [1-2]. ZnO bileşiği hekzagonal würtzit, kübik çinko blend ve kübik kayatuzu şeklinde kristalleşir [3]. IIB-VIA bileşiklerinin çoğu ya kübik, ya “çinko blend” ya da “hekzagonal würtzit” yapısına sahiptir. Şekil 1’de gösterilen würtzit yapı  $a$  ve  $c$  olmak üzere iki örgü parametresiyle beraber hekzagonal birim hücreye sahiptir.



**Şekil 1.** Hekzagonal würtzit yapı. (Küçük siyah küreler oksijen atomunu, büyük gri küreler ise Zn atomlarını göstermektedir.)

Film iletkenliği katkılama ile kontrol edilebilir. Buna örnek kullanım alanları piezoelektrik aygıtlar, kimyasal sensörler, spin elektronığı, ince film transistörler, UV ışık yayıcı kaynaklar yüzey ve katı akustik dalga filtreleri vb, sayılabilir. [4-11].

ZnO filmler çeşitli metodlarla hazırlanabilirler. Bu metodlar arasında puls-laser depolama, Rf magnetron sputtering (mıknatıssal sıçratma), kimyasal buhar çöktürme, spray pyrolysis, sol-gel, hidrotermal metot sayılabilir [12]. Bu yöntemler arasında spray pyrolysis metod yöntemi basit ve ucuz olması, düşük büyütme sıcaklığında çalışılabilir olması ve geniş yüzey alanlarının kaplanması gibi avantajlara sahiptir [13].

Bu çalışmada, kimyasal püskürtme yöntemi ile katkısız ZnO, flor katkılı ZnO filmler üretilmiştir. Elde edilen filmlerin fiziksel özellikleri incelenmiştir.

## II. DENEY

Çinko tabanlı filmler son yıllarda çok çalışılan ve uygulama alanı geniş olan yarıiletken materyallerden biridir. Bu çalışmada flor (F) katkısının çinko oksit (ZnO) filmlere fiziksel etkisi incelenmiştir. Deneylede  $ZnCl_2$  (merck, % $\geq 98$ ),  $NH_4F$  (fluka, % $\geq 98$ ), HCl (merck, %37), kimyasalları kullanılmıştır. 0,1M  $NH_4F$  ve 0,1M  $ZnCl_2$  (çinko klorür) tuzu belirli oranlarda hazırlanarak 50 ml saf suda çözülmüştür. Çözeltideki tuzların tamamen çözünmesi için çözelti içerisine 2 damla HCl damlatılmıştır. Daha önce temizlenen cam altlıklar 450 °C'ye ayarlanan ısıtıcı üzerine yerleştirilmiş ve çözeltiler cam altlıklar üzerine airbrush ile püskürtülmüştür.

İnce filmlerin kırınım deseni Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünün XRD laboratuvarında kullanılan Philips X'Pert PRO marka XRD cihazı kullanılarak

ölçülmüştür. Üretilen filmlerin morfolojik özellikleri Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi ÜSKİM (Üniversite Sanayi Kamu İş Birliği, Araştırma ve Geliştirme Merkezi)'de bulunan, ZEISS EVO LS10 taramalı elektron mikroskobu (Scanning Electron Microscope), optiksel özellikleri Shimadzu UV-1800 UV-VIS spektrofotometre cihazı kullanılarak incelenmiştir. Üretilen filmlerin direnç ölçümleri Four probe (dört nokta) yöntemi ile Keithley 2400 multimetre cihazı kullanılarak ölçülmüştür.

### III. BULGULAR ve TARTIŞMA

ZnO, flor katkılı (%1'den %5'e kadar) ZnO filmlerin XRD analizleri çizelge 1'de gösterilmiştir. Elde edilen filmlere ait tane boyutu (grain size) Debye-Scherrer formülü;

$$D = \frac{0,9\lambda}{B \cos \theta} \quad (1)$$

kullanılarak hesaplanmıştır. Burada,  $D$ ; tane boyutu,  $\lambda$ ; x-ışınlarının dalga boyu (1.541 Å),  $B$ ; kırınım deseninde gözlenen maksimum piklerin yarı maksimumdaki genişliklerinin (FWHM) radyan cinsinden değeri,  $\theta$ ; Bragg kırınım açısını tanımlamaktadır. Üretilen filmlerin örgü parametreleri XRD sonuçlarından elde edilen  $d_{(hkl)}$  değerleri kullanılarak  $a$  ve  $c$ ,

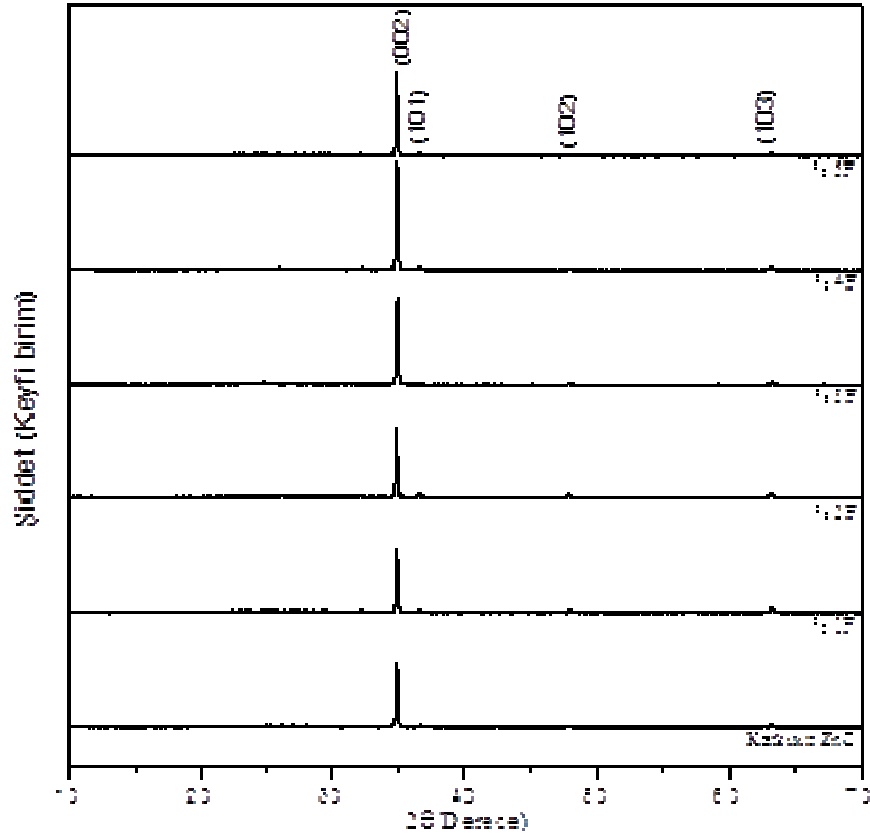
$$\frac{1}{d_{(hkl)}^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (2)$$

eşitliğinden elde edilmiştir. Bu eşitlikte  $d_{hkl}$  ( $hkl$ ) düzlemleri arasındaki mesafe,  $a$  ve  $c$  örgü parametreleri ve ( $hkl$ ) miller indislerini temsil etmektedir. Ayrıca filmlerin X-ışını kırınım desenlerinde, piklerin üzerinde parantez içinde ilgili düzlemlerin Miller indisleri belirtilmiştir. Bu indislerin belirlenmesinde Philips X'Pert Pro XRD cihazının kütüphanesindeki PDF-2 reference code: 01-079-2205 adlı dosya dikkate alınmıştır. Bu düzlemlere karşılık gelen  $2\theta$  değerleri ve bu açı değerlerine karşılık gelen parametreler Çizelge 1'de verilmiştir. XRD analizlerinden görüldüğü gibi tüm filmler ZnO würtzit yapıda kristalleşmiş ve tercihli (002) düzlemi boyunca büyümüştür.

Çizelge 1. Flor katkılı ZnO ince filmlerinin XRD analizi değerleri

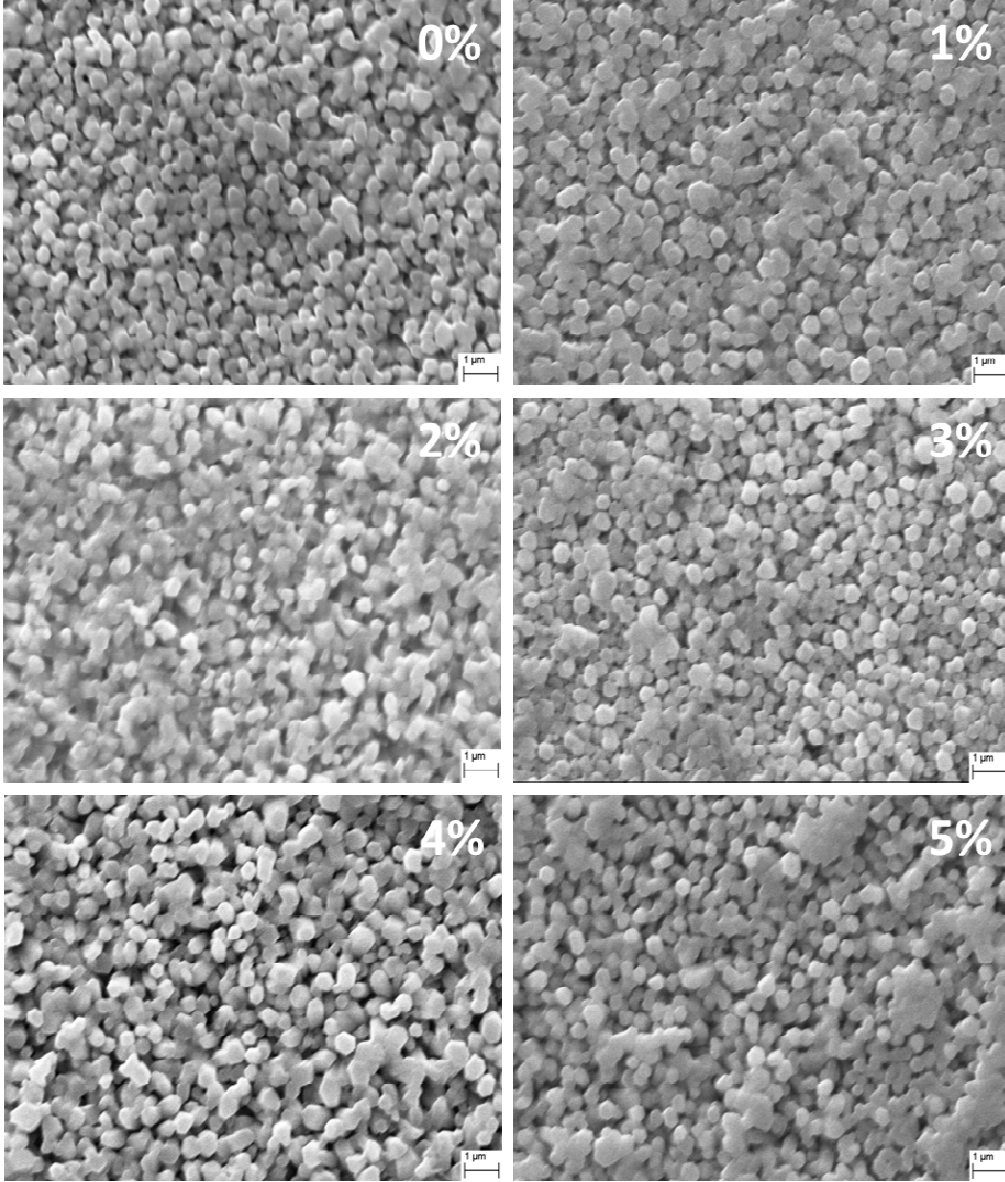
F (at%)	(002) düzlemi için $2\theta$ (°)	$d_{002}$ değeri (Å)	c (002) değerleri (Å)	(002) düzlemi için FWHM (°)	D(002) Tane boyutu (nm)	(101) düzlemi için $2\theta$ (°)	$d_{101}$ değer (Å)	(101) düzlemi için FWHM (°)
0	34,8533	2,57421	5,14842	0,1378	60,4	36,6078	2,45477	0,3149
1	34,8405	2,57513	5,15026	0,0984	84,6	36,7110	2,44810	0,1968
2	34,8041	2,57774	5,15548	0,1181	70,5	36,5944	2,45564	0,1181
3	34,8862	2,57186	5,14372	0,0984	84,6	36,6904	2,44943	0,1574
4	34,8699	2,57302	5,14604	0,0787	105,8	36,6783	2,45021	0,1574
5	34,8376	2,57321	5,14642	0,0960	86,7	36,6711	2,44864	0,2880

Flor katkılı ZnO ince filmlerin kırınım desenleri incelendiğinde (Şekil 1), (002) düzlemindeki pik şiddetinin flor oranına bağlı olarak % 4'e kadar arttığı, % 5 oranında bir miktar azalma olduğu görülmüştür. Bu azalmanın sebebi fazlalık flor atomlarının ZnO matrisinde birikmesi ve yapıyı bozması olarak açıklanabilir [14]. Flor konsantrasyonu arttıkça örgüdeki ara bölgeleri işgal edebilir. Bu da kristaldeki örgü kusurlarının artmasına neden olur [15]. Flor katkılı ZnO filmlerin XRD desenlerinde başka fazlara (Zn-F) ait piklerin görülmemesi F<sup>-</sup> iyonunun kristal yapıya girdiğini ve O<sup>2-</sup> iyonları ile yer değiştirdiğini göstermektedir. Ayrıca filmlerin *c* ekseninde boyunca büyüdüğü görülmektedir. Şekil 2'den görüldüğü gibi ZnO filmlerde flor konsantrasyonu arttıkça, (002) düzlemine ait pik şiddetleri de artmıştır. Elde edilen sonuçlar literatürdeki çalışmalar [16,17] ile de uyum içindedir. Çizelge 1'de görüldüğü gibi flor katkısıyla tane boyutu artmıştır.



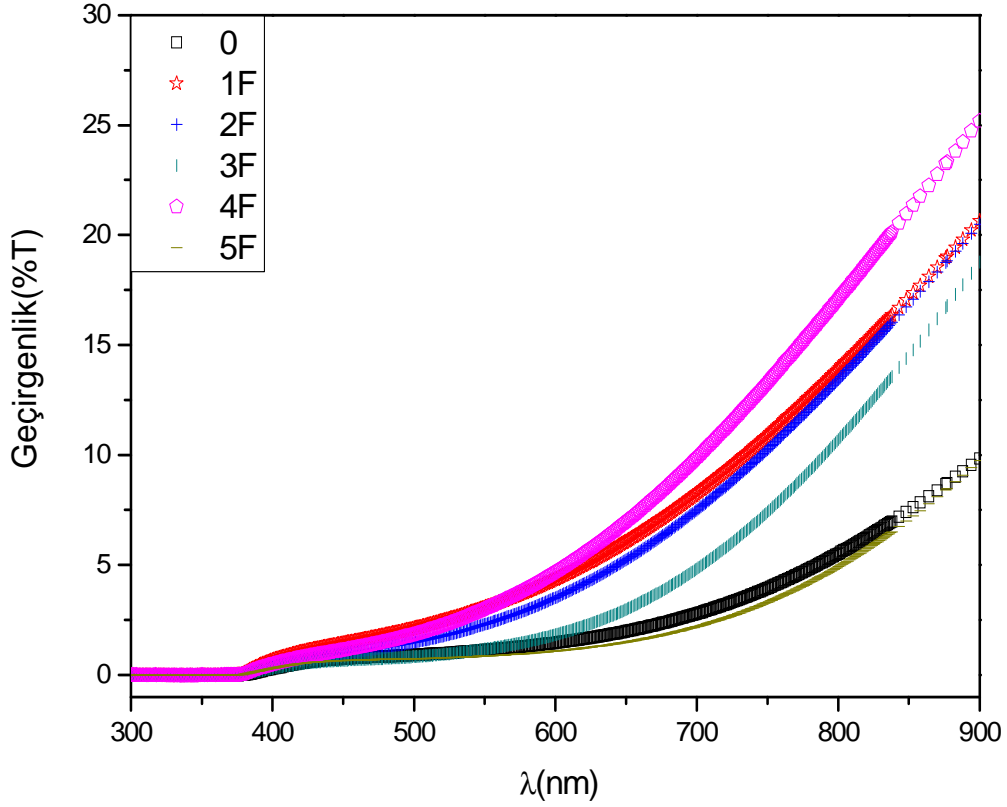
Şekil 2. Flor katkılı ZnO ince filmlerinin XRD desenleri

Flor katkılı ZnO filmlerinin de hegzagonal çubuk şeklinde ve (002) doğrultusunda büyümüştür. XRD sonuçları da büyüme doğrultusunun (002) yönünde olduğunu doğrulamaktadır. Şekil 3'de SEM görüntülerinden flor katkılı ZnO filmlerinin hegzagonal çubukların çapının 200-500 nm arasında değiştiği gözlenmektedir. SEM fotoğraflarından flor konsantrasyonunun artması ile hegzagonal çubukların çapları bazı oranlarda azalsa da, bir miktar arttığı gözlemlenmiştir.



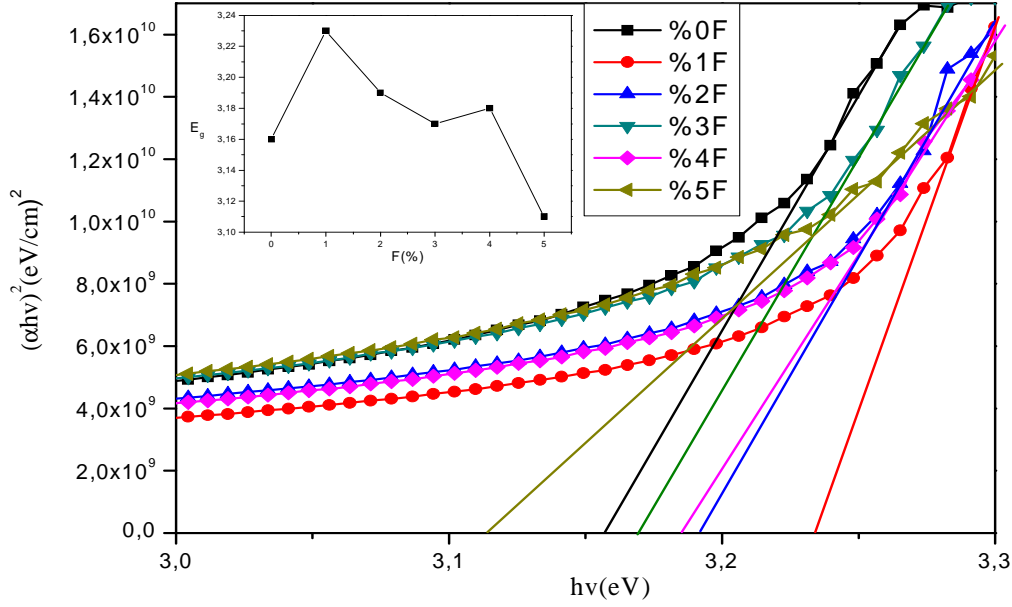
*Şekil 3. Flor katkılı ZnO ince filmlerinin SEM görüntüleri*

Şekil 4’de flor katkılı ve katkısız ZnO filmlerin optik geçirgenlikleri gösterilmiştir. Görünür bölgede en yüksek geçirgenliğe %4 flor katkılı ZnO film sahip iken en düşük geçirgenliğe %5 flor katkılı ZnO film sahiptir. Flor katkılı ZnO filmlerin geçirgenlik eğrileri keskin bir düşme göstermeyip, eğimli bir düşme göstermektedir. Grafiklerden görüldüğü gibi flor katkısı optik geçirgenliği %4 katkı oranına kadar giderek arttırmıştır. Flor katkısının ZnO filmlerde optik geçirgenliği arttırdığına dair çalışmalar literatürde mevcuttur [18].



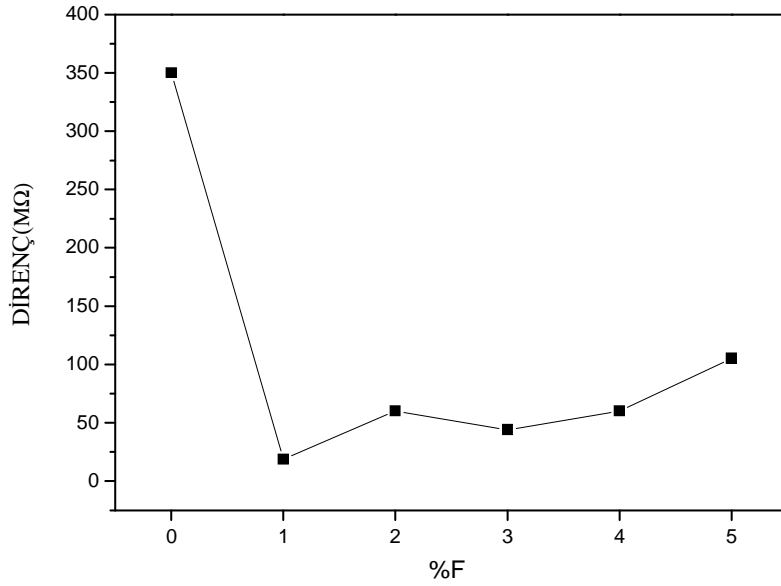
*Şekil 4. Flor katkılı ZnO filmlerinin optik geçirgenlik spektrumları*

Üretilen ince filmlerinin yasak enerji aralıklarının belirlenmesinde optik absorpsiyon yöntemi kullanılmıştır. Absorpsiyon yöntemiyle materyalin yasak enerji aralığı  $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$  değişim grafiğinden yararlanılarak elde edilmiştir. Burada  $\alpha$ , absorpsiyon katsayısının film kalınlığına oranı olup, lineer absorpsiyon katsayısı,  $h\nu$  foton enerjisi olarak tanımlanır. Optik metotla temel absorpsiyon spektrumundan elde edilen  $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$  değişiminin lineer kısmının doğrultusunun  $h\nu$  eksenini  $(\alpha h\nu)^2=0$  da kestiği noktanın enerji değeri, yarıiletkenin yasak enerji aralığının değerini vermektedir. İnce filmlerin  $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$  grafikleri Şekil 5’de görülmektedir. Flor katılmış ZnO filmlerde yasak enerji aralığının katkı oranına bağlı olarak arttığı (%5 flor katılanmış film hariç) gözlenmiştir. Benzer çalışma Kumar ve ark. [18] tarafından yapılmış flor katkısının ZnO filmlerin yasak enerji aralıklarının dalgalı bir şekilde değiştirdiğini gözlemişlerdir.



**Şekil 5.** Flor katkılı filmlerinin  $(\alpha hv)^2$  'nin  $hv$ 'ye göre değişim grafiği. İç grafik  $E_g$  yasak enerji aralığının flor konsantrasyonuna bağlı değişimini göstermektedir.

Kimyasal püskürtme yöntemi ile elde edilen ince filmlerin direnç ölçümleri dört nokta yöntemi ile yapılmıştır. Şekil 6' den flor katkısıyla ZnO filmlerle dirençlerinde azalma olduğu gözlenmektedir. Direncin en düşük çıktığı değer % 1 katkılı ZnO ince filmde olduğu görülmektedir. Direnç ölçümleri genel olarak yüksek çıkmasının sebeplerinden birinin kullanılan başlangıç çözeltisinin ( $ZnCl_2$ ) olduğu düşünülmektedir. Klorür içeren iyonlarla yapılan filmlerde direncin yüksek olduğu belirtilmiştir [19].



**Şekil 6.** Flor katkılı ZnO filmlerinin flor katkı oranına bağlı direnç değerleri

## IV. SONUÇ

Kimyasal püskürtme yöntemiyle üretilen ince filmlerin XRD incelenmesi sonucunda filmlerin polikristal yapıda oldukları belirlenmiştir. Tamamen hegzagonal yapılı bütün filmlerin tercihli yönelimin (002) düzlemi boyunca olduğu belirlenmiştir. Flor oranına bağlı pik şiddetlerinin arttığı gözlenmiştir. Yapılan SEM ölçümlerinde, filmlerin morfolojik yapılarını flor katkılarının değiştirdiği gözlenmiştir. Elde edilen ince filmlerinin hemen hemen hepsinde SEM fotoğraflarının yüzeylerinin oldukça yoğun, düzenli, hegzagonal yapıda ve yüzeye çok iyi bir şekilde tutundukları görülmektedir. UV-Vis spektrometresi kullanılarak yapılan ölçümlerde, ZnO'e flor katılanması filmlerin geçirgenliklerini arttırmıştır. Filmlerin optik metot kullanılarak absorban-dalgaboyu spektrumlarından elde edilen  $(\alpha h\nu)^2 \sim (h\nu)$  değişim grafikleri çizilerek yasak enerji aralıkları bulunmuştur. Yasak enerji aralık değerlerinden, ZnO filmleri içerisine flor katkısının, yasak enerji aralığını değiştirdiği görülmüştür. İnce filmlerin elektriksel direnç ölçümleri sonucunda %1 flor katkısında en düşük direnç değeri bulunmuştur.

## V. KAYNAKLAR

- [1] K. Nomura et al., *Science* **300** (2003) 1269.
- [2] T. Nakada et al *Sol. Energy* **77** (2004) 739.
- [3] B.N. Pawar et al, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **66** (2005) 1779.
- [4] S.Y. Lee et al *Thin Solid Films* **437** (2005) 31.
- [5] R.Könenkamp et al *Appl. Phys. Lett.* **85** (2004) 6004.
- [6] S.T. Mckinstry, P. Muralt, *J. Electroceram.* **12** (2004) 7.
- [7] Z.L. Wang, X et al, *Adv. Funct. Mater.* **14** (2004) 943.
- [8] M.S. Wagh et al , *Mater. Chem. Phys.* **84** (2004) 228.
- [9] Y. Ushio, et al, *Sensor Actuat. B* **17** (1994) 221.
- [10] H. Harima, *J. Phys.: Condens. Matter* **16** (2004) S5653.
- [11] S.J. Pearton, W. H. Heo, M. Ivill, D. P. Norton, and T. Steiner, *Semicond. Sci. Technol.* **19** (2004) R59.
- [12] Z. Zhang, C. Bao, W. Yao, S. Ma, L. Zhang, S. Hou. *Superlattices and Microstructures*, **49** (2011) 644.
- [13] Y. Kim, W. Tai, *Applied Surface Science*, **253** (2007)4911.
- [14] B.N. Pawar et al *Applied Surface Science*, **254** (2008) 6294.
- [15] R. Ferro et al. *Phys. Stat. Sol.* **177** (2000) 477.
- [16] M.de la L. Olvera et al, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **73** (2002) 425.
- [17] Gil Ho Kim et al. *Materials Chemistry and Physics* **131** (2011) 77.
- [18] P.M. Ratheesh Kumar et al *Materials Science and Engineering:B* **117** (2005) 307.
- [19] Ratheesh Kumar P. M. Spray Pyrolysed Zinc Oxide Thin Films: Effects Of Doping And Ion Beam Irradiation. Doktora Tezi. Cochin University of Science and Technology Cochin, India. 248s. (2007).