

Film Hazırlama Yönteminin ZrO₂ Nano Kristallerinin Yapısal ve Optik Özelliklerine Etkisi

Gülşen ŞAHİN^{1*}, Abdullah GÖKTAŞ²

¹Matematik ve Fen Bilimleri Eğitimi / Fen Bilimleri Enstitüsü, Adıyaman Üniversitesi, TÜRKİYE

²Fizik / Fen Bilimleri Enstitüsü, Harran Üniversitesi, TÜRKİYE

*(gsahin@adiyaman.edu.tr)

Özet – Bu çalışmada, farklı kimyasal ince film büyütme teknikleri kullanılarak ZrO₂ ince film nano kristalleri elde edildi. Hazırlanan ZrO₂ ince filmlerin tek fazlı tetragonal yapıda kristallendiği X-ışını kırınım cihazıyla teyit edildi. Aynı koşullarda, sprej püskürtme tekniğiyle hazırlananların sol-jel yöntemiyle hazırlananlara göre daha iyi kristalleşmediği fakat filmlerin daha yoğun olduğu anlaşıldı. Taramalı elektron mikroskopu (SEM) da bu gerçeği teyit etti. Aynı zamanda SEM analizleri her iki yöntemle de hazırlanan film yüzeylerinin az da olsa pürüzlü olduğu, homojen olduğu ve yüzeylerde herhangi bir çatlak olmadığını gösterdi. Elementsel analiz ve haritalama tekniği filmlerde silisyumun varlığı ile Zr ve O atomlarının da bulunduğunu teyit etti. Her iki yöntemle hazırlanan filmlerin soğrulma ve geçirgenlik spektrumları film kristalleşme kalitesine göre değişti. Filmlerin hesaplanan soğrulma katsayısı ve yasak bant enerji aralığı film kristalleşme kalitesine ve hazırlanma yöntemine bağlı olarak değişti. Sonuçlar, sol-jel yöntemiyle aynı koşullarda hazırlanan filmlerin ZrO₂ tabanlı uygulamalarda daha fazla yer bulabileceğini vaat etmektedir.

Anahtar Kelimeler – Sol-Jel, Sprej Püskürtme, Kristalleşme, Soğrulma Katsayısı, Yasak Enerji Bant Aralığı

I. GİRİŞ

Son zamanlarda, enerji, elektronik ve otomotiv sektörlerindeki hızlı, pratik ve ekonomik uygulamalarından dolayı nanoteknolojik ürünlere olan ilgi git gide artmaktadır [1-3]. Bu nanoteknolojik ürünler arasında özellikle ince filmler günümüzde en çok çalışılanlar arasındadır [3-4]. İnce filmlerin kristallenme kalitesi ve yüzey morfolojileri özellikle opto elektronik ve fotokatalitik gibi uygulamalarda ön plana çıkmaktadır [5]. Birçok metal-oksit tabanlı ZnO, CuO, TiO₂, SnO₂ v.b. birçok yarıiletken arasından ZrO₂, geniş bant girişim filtreleri, etkili elektro-optik araçlar, biyo-implantlar, gaz/fotodedektörler, aşınma direnci, refrakterler, piezoelektrik cihaz ve aşınma koruması gibi geniş uygulamaları nedeniyle özel ilgi görmüştür [6]. ZrO₂ ayrıca yüksek kırılma indisine (n~2), geniş optik bant aralığına (E_g~5-7eV), düşük optik kayıp/termal iletkenliğe, kimyasal stabiliteye ve görünür ve yakın kızılötesi

bölgede yüksek geçirgenliğe sahiptir. büyük dielektrik sabiti (ε~25) [7].

ZrO₂'nin bu çalışmada sözü edilen nitelikleri nedeniyle Ta₂O₅, HfO₂, Al₂O₃, TiO₂ ve Y₂O₃ dahil olmak üzere birçok kapı oksit arasında MOS cihazları için en iyi olasılıklardan biridir [8]. Sprej püskürtme, sol-jel daldırma/spin kaplama, magnetron püskürtme, elektron ışını buharlaştırması, kimyasal buhar biriktirme gibi çeşitli geleneksel film hazırlama teknikleri ile üretilebilir. Son olarak bir de atomik katman birikimi. Sol-jel film büyütme yöntemi, düşük işlem sıcaklığı, geniş kaplama alanı, ekonomik, çevre dostu, berraklık, tutuş ve düşük enerji kullanımı gibi üstün özellikleri nedeniyle yaygın olarak kullanılan bir işlemdir [9-11]. Bununla beraber sprej püskürtme tekniği de sol-jel yöntemine benzeyen fakat çeşitli farklılıkların olduğu diğer önemli bir kimyasal film üretme tekniğidir. Bu tekniğinde diğer yöntemlere göre değişik avantajları mevcuttur [12].

Bu çalışmada, ZrO₂ ince filmleri farklı iki kimyasal film üretme tekniğiyle (sol-jel ve sprej püskürtme teknikleri) üretildi. Film üretim tekniğinin hazırlanan ZrO₂ ince filmlerinin yapısal, morfolojik, bileşiksel ve optik (geçirgenlik ve soğrulma) özelliklerine etkisi ilk kez çalışıldı.

II. MATERYAL VE YÖNTEM

Hem sol-jel hemde sprej püskürtme yöntemiyle ZrO₂ ince filmleri hazırlamak için zirkonyum (IV) oksit nitrat hidrat (ZrO (NO₃)₂ · xH₂O), bu kimyasal tozundan 0,01 M Zr⁺² kaynağı olarak kullanıldı ve metanol (%96,15) ve asetik asit (%3,85) içerisinde çözündürüldü. Hazırlanan çözeltiler manyetik karıştırıcı ile 30 dakika kuvvetlice karıştırıldı. Oda koşulları altında şeffaf ve homojen çözeltiler elde etmek için 50 °C'de 2 saat ısıtıldı ve oda sıcaklığında ise 24 saat karıştırıldı.

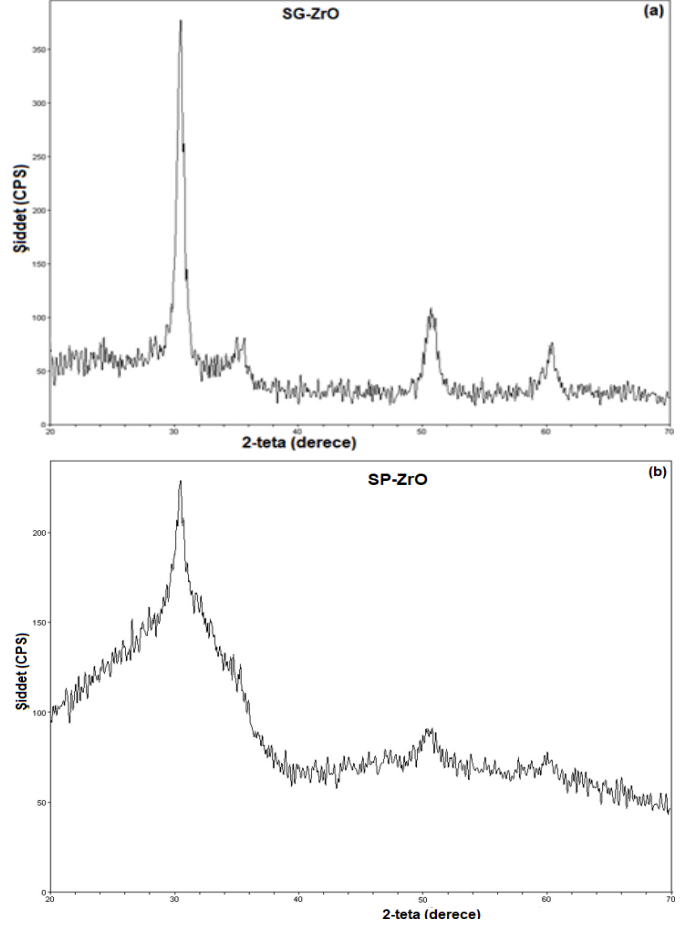
Hazırlanan son çözeltiler, açık hava ortamında 350 °C'de cam altlıklar üzerine daldırma kaplama yoluyla sol-jel yöntemiyle biriktirildi. Sprej püskürtme tekniğinde de 350 °C altta sıcaklığında çözeltiler alt taşın üstüne 10 dk aralıklarla püskürtüldü.

Film biriktirmeden önce cam alttaşlar, 5 dakika boyunca bir etanol/aseton ultrasonik banyosunda ultrasonik olarak temizlenmeden önce de iyonize su ile durulandı. Ultrasonik temizlemenin ardından atık organik bağların sökülmesi ve hassas yüzeysel temizliğin yapılması için plazma temizleyici kullanıldı. İstenilen film kalınlığını elde etmek için biriktirme işlemi 5, 10 ve 20 kez tekrarlandı. Biriktirme işleminin ardından filmler 450 °C'de sinte edildi. Hazırlanan sol-jel ZrO₂ ve sprej püskürtme ZrO₂ filmleri bundan sonra metin boyunca SG-ZrO ve SP-ZrO olarak kodlanacaktır.

Üretilen SG ve SP ZrO ince filmlerin, 20° ila 70° arasında 30 mA ve 40 keV 'de CuK_α radyasyonu ($\lambda = 0.15406$ nm) kullanılarak bir Rigaku Ultima III difraktometresi ile X-ışını kırınımı (XRD) yoluyla yapısal olarak karakterize edildi. Filmlerin morfolojisi, yüzeyi, tane boyutu, kalınlığı ve atomik analizleri, enerji dağıtıcı X-ışını (EDX) aracı ve haritalama tekniği ile donatılmış taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak incelendi. Geçirgenlik ve absorban gibi optik özellikleri araştırmak için UV-Vis spektrofotometresi (Perkin Elmer 45) uygulandı.

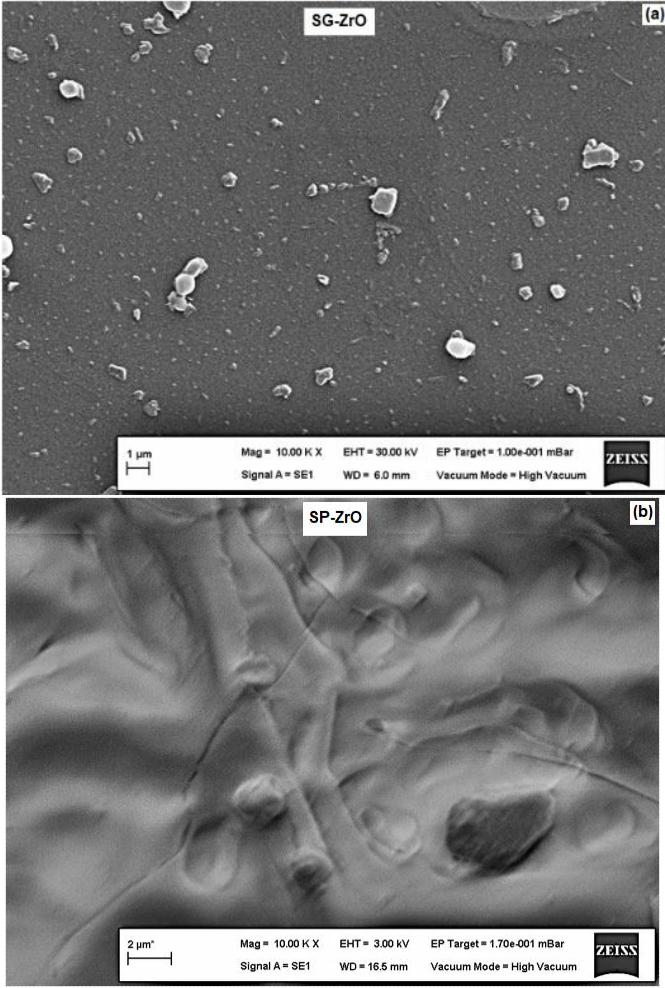
III. BULGULAR

Hazırlanan SG ve SP ZrO ince filmlerin SEM yüzey morfolojileri kullanılan SG ve SP metoduna göre Şekil-1(a-b)' de verilmiştir.



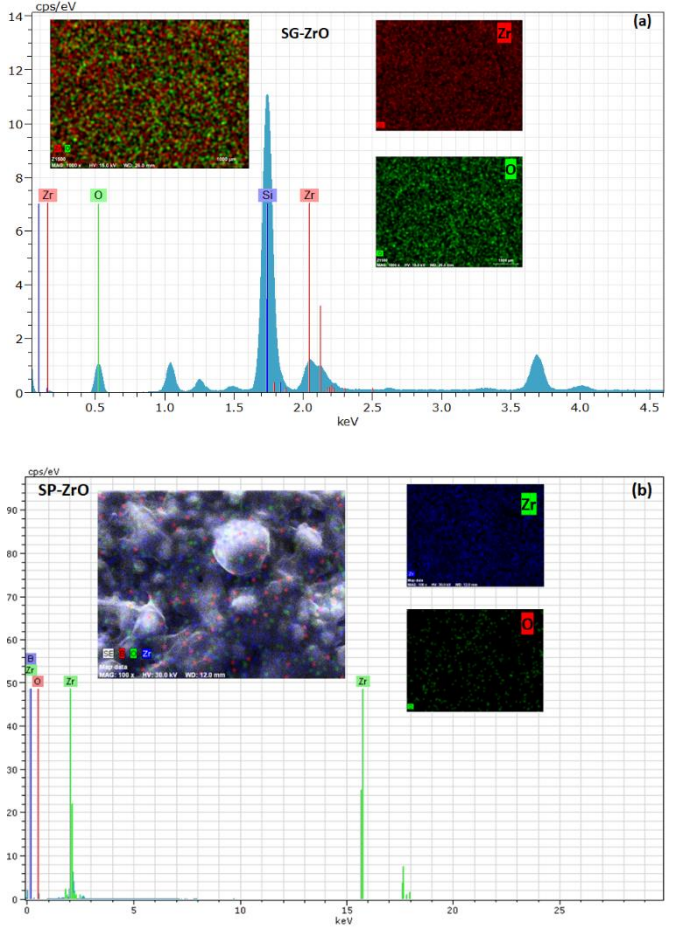
Şekil-1(a-b): SG ve SP ZrO ince filmlerin XRD spektrumları.

Nano-kristal yapısındaki film yüzeylerinin yoğun ve homojen olmasının yanında bir miktarda pürüzlü olduğu anlaşılmaktadır. Fakat aynı sıcaklık ve diğer mümkün aynı koşullarda film yüzey morfolojilerinin farklı olduğu gözlemlenmiştir Şekil-2 (a-b).



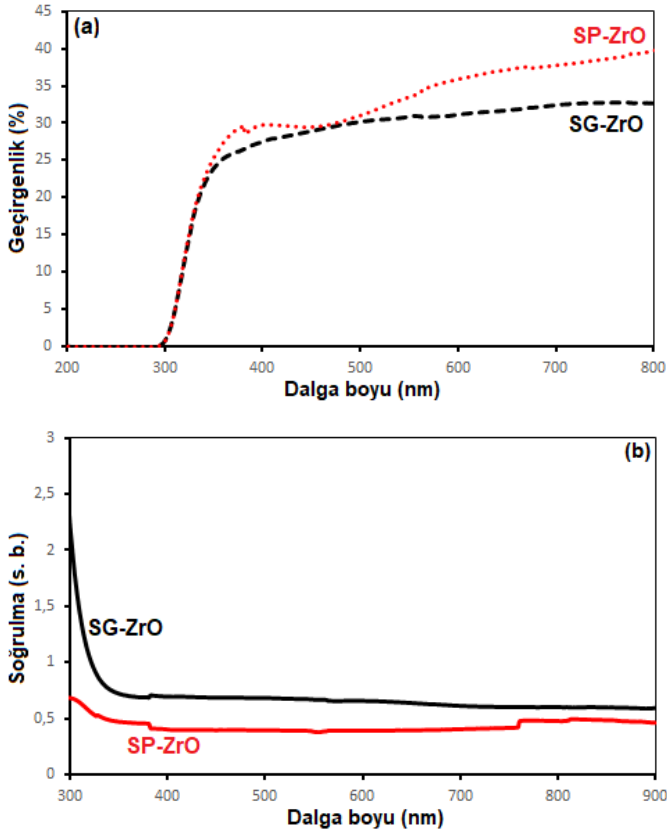
Şekil-2 (a-b): SG ve SP ZrO ince filmlerin SEM görüntüleri.

Haritalama ve EDX ölçüm sonuçları ZrO₂ film bileşimlerinde Zr ve O elementlerinin olduğunu göstermektedir (Şekil-3 a-b). EDX Spektrumunda gözlemlenen Si elementinin bulunması kullanılan cam altlıkların yapısında var olan silisyum (Si)' dan kaynaklanmaktadır.



Şekil-3 (a-b): SG ve SP ZrO ince filmlerin EDX spektrumları ve haritalama görüntüleri.

ZrO₂ ince film örneklerine ait geçirgenlik ve soğrulma spektrumları Şekil-4 a-b'de verilmiştir. Spektrumların film hazırlama tekniğine bağlı olarak değiştiği gözlemlenmiştir.



Şekil-4 (a-b): SG ve SP ZrO ince filmlerin geçirgenlik ve soğrulma spektrumları.

IV. TARTIŞMA

Farklı film teknikleri kullanılarak sentezlenen ZrO_2 ince filmlerinin XRD desenlerini Şekil-1(a-b)'de verilmiştir. SG-ZrO ince film numunesi, SP-ZrO numunesine nazaran daha iyi kristallenmiş ve yüksek derecede (101) Miller kristal düzlemi etrafında yönelmiştir (esasen mikro gerilme, kusurlar ve yüzey enerjisinin/Gibbs serbest enerjisinin en aza indirilmesinden kaynaklanmaktadır). Aynı zamanda her iki SG ve SP yöntemiyle de hazırlanan filmler polikristal doğaya sahip olup, tetragonal fazı göstermektedir. Yönelimi tercih eden filmler esas olarak, kullanılan çeşitli kimyasallar ve film elde etme yöntemi ve şartlarına bağlanmaktadır [13]. Bu bulgular, ZrO_2 nanopartikülleri veya ince filmler hakkındaki önceki raporlarla uyumludur [14, 15].

Şekil-2 (a-b)'deki SG-ZrO ve SP-ZrO ince film numunelerinin SEM yüzey görüntüleri göre filmlerin nano boyutta kristallenmiş olduğu görülmektedir. Mikron seviyesindeki büyütmelede ZrO filmlerinin yüzey morfolojisinde herhangi bir çatlak bulunmamaktadır. Diğer taraftan SG-ZrO ince filmin yüzeyi, SP-ZrO ince filmine oranla daha

homojen olduğu ve parçacık boyutlarının büyük ve net olduğu anlaşılmaktadır. Bu sonuç, sol-jel ile üretilen SG-ZrO ince film kristalleşmesinin sprej püskürtme yöntemiyle üretilenine göre daha iyi kristalize olduğunu ortaya koymaktadır. Bu bulguyu X-ışını kırınım sonuçları da teyit etti.

Aynı film numunelerine ait Haritalama ve EDX ölçüm sonuçları kullanılan iki yonteme de bağlı olarak Şekil-3 (a-b)'de verilmiştir. Haritalama tekniğiyle elde edilen görüntülerde Zn kırmızı (sol-jel) veya mavi (sprej püskürtme), O yeşil (her iki teknikte de) noktalarla ifade edilmiştir. EDX analiz spektrumu da bu elementleri teyit etmiştir. Yüzey görüntüsünden elementlerin homojen olarak yüzeyde dağıldığı görülmektedir.

Şekil-3a-b'deki EDX analiz sonuçlarına göre Zr katkı oranı ağırlık ve atomik yüzde olarak sırasıyla % 38 ve %40 olarak SG-ZrO ve SP-ZrO ince film numuneleri için tespit edilmiştir. Benzer biçimde O için atomik yüzde oranı olarak sırasıyla %62 ve % 60 olarak SG-ZrO ve SP-ZrO ince film numuneleri için elde edilmiştir. Bu bulgular zirkonyum oksit örgüsünün elde edildiğini teyit etmektedir. Benzer bulgular daha önce de rapor edilmiştir [16, 17].

SG-ZrO ve SP-ZrO ince film numunelerinin geçirgenlik ve soğrulma spektrumları Şekil-4 a ve b'de sunulmuştur. Analiz sonuçları, SP-ZrO film numunesinin daha yüksek geçirgenliğe sahip olduğunu göstermektedir (Şekil-4 a). Buna karşın SG-ZrO film numunesinin beklenildiği gibi daha yüksek soğrulmaya sahip olduğu görülmektedir. Film soğrulma kenarlarının keskinliği filmlerin homojen ve iyice kristalleştiğini yansıtmaktadır. Her iki film numunesinin bant soğrulma kenarının yaklaşık olarak 318 nm'ye denk geldiği soğrulma spektrumlarından anlaşılmaktadır. Dolayısıyla filmlerin aynı yöntemle hazırlanmalarına rağmen aynı soğrulma kenarına veya yasak bant enerji aralığına (~3.90 eV) sahip olması alınan sonucun doğru olduğunu yansıtır. Çünkü filmlerin kalınlığı ve üretim sıcaklığı eşit alınmıştır. Alınan sonuçlar literatür ile de uyum içerisindedir [18-21].

V. SONUÇLAR

Bu çalışmada zirkonyum dioksit (ZrO_2) ince filmleri hem sol-jel hem de sprej püskürtme kimyasal ince film üretim teknikleriyle aynı koşullarda cam altlıklar üstünde üretildi. X-ışını kırınım (XRD) deseni sonuçları filmlerin tetragonal fazda kristalleştiği ve (101) Miller düzlemi etrafında

yüksek yönelime sahip olduğunu teyit etti. Sol-jel yöntemiyle hazırlanan filmin daha iyi kristalleştiği XRD sonuçlarından anlaşıldı.

Elde edilen film numunelerin yüzey araştırmaları taramalı elektron mikroskobu (SEM), ile incelendi. Yüzey analiz sonuçları filmlerin polikristal yapıda kristallendiğini gösterdi. Her iki yöntemle de hazırlanan ince filmlerin yüzeylerinin yoğun ve homojen ve az da olsa pürüzlü olduğu anlaşıldı. Bununla beraber filmlerde herhangi gözlemlenmedi. Elektron dağılımlı x-ışını spektroskopisi (EDX) ve haritalama tekniği sonuçları filmlerde Zr ve O atomlarının olduğunu ve oranlarının başlangıçta alınan oranlara yakın olduğunu ortaya koydu. Ayrıca, haritalama bulguları film yüzeylerinde atomların düzgünce dağıldığı teyit etti. Optik analiz sonuçları sol-jel yöntemiyle üretilen filmlerin sprej püskürtme yöntemiyle üretilenlere göre daha az geçirgen olduğu fakat incelenen spektrum bölgesinde daha fazla soğurgan olduğunu gösterdi. İlginç olarak film hazırlama tekniğinin farklı olmasına rağmen yaklaşık olarak 3.90 eV yasak bant enerji aralığı hesaplandı. Alınan sonuçlar daha önceki çalışmalar ile uyum içerisinde olup, yeni sonuçlarda içermektedir. Alınan sonuçlar bu filmlerin optoelektronik aygıt uygulamalarında kullanılabilme potansiyeline sahip olduğunu kanıtlamaktadır.

TEŞEKKÜR

The Bu çalışma Harran üniversitesi bilimsel araştırmalar kordinatörlüğü (HÜBAK) tarafından 21087 nolu proje ile desteklenmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Z. Zhang, G. Ji, and Z. Shi, "Tribological properties of ZrO₂ nanofilms coated on stainless steel in a 5% NaCl solution, distilled water and a dry environment", *Surf. Coat. Technol.*, vol. 350, pp. 128–135, 2018.
- [2] A. Dankeaw, G. Pongchan, M. Panapoy, and B. Ksapabutr, "In-situ one-step method for fabricating three-dimensional grass-like carbon-doped ZrO₂ films for room temperature alcohol and acetone sensors", *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 242, pp. 202–214, 2017.
- [3] M. Zarbali, A. Göktaş, I.H. Mutlu, S. Kazan, A.G. Şale, and F. Mikailzade, "Structure and magnetic properties of La_{0.66}Sr_{0.33}MnO₃ thin films derived using sol-gel technique", *J. Supercond. Nov. Magn.*, vol. 25, pp. 2767–2770, 2012.
- [4] E. Aslan, G. Sahin, and A. Goktas, "Facile synthesis of Sb₂S₃ micro-materials for highly sensitive visible light photodetectors and photocatalytic applications", *Materials Chemistry and Physics*, vol. 307, article no: 128160, 2023.
- [5] M. Boulouze, L. Martin, A. Boulouze, and A. Boyer, "Effect of the dopant content on the physical properties of Y₂O₃-ZrO₂ and CaO-ZrO₂ thin films produced by evaporation and sputtering techniques", *Mater. Sci. Eng: B*, vol. 67, pp. 122-131, 1999.
- [6] D. Tahir, E. Kyoung Lee, S. Kun Oh, H. Jae Kang, S. Heo, J. Gwan Chung, J. Cheol Lee, and S. Tougaard, "Dielectric and optical properties of Zr silicate thin films grown on Si (100) by atomic layer deposition", *J. Appl. Phys.*, vol. 106, pp. 084108-14, 2009.
- [7] A. Hojabri, "Structural and optical characterization of ZrO₂ thin films grown on silicon and quartz substrates", *J. Theor. Appl. Phys.*, vol. 10, pp. 219–224, 2016.
- [8] R. Thomas, A. Milanov, R. Bhakta, U. Patil, M. Winter, P. Ehrhart, R. Waser, and A. Devi, "Liquid-injection MOCVD of ZrO₂ thin films using zirconium bis(diethylamido)-bis(di-tert-butylmalonato) as a novel precursor", *Chem. Vap. Depos.*, vol. 12, pp. 295-300, 2006.
- [9] A. Goktas, E. Aslan, F. Arslan, and A. Kilic, "Characterization of multifunctional solution-processed Sn_{1-x}Zn_xS nanostructured thin films for photosensitivity and photocatalytic applications", *Opt. Mater.*, vol. 133, article no. 112984, 2022.
- [10] F. Aslan, F. Arslan, A. Tumbul, and A. Goktas, "Synthesis and characterization of solution processed p-SnS and n-SnS₂ thin films: Effect of starting chemicals", *Opt. Mater.*, Vol. 127, article no. 112270, 2022.
- [11] Mikailzade, F., Onal, F., Maksutoglu, M. Zarbali and A. Göktaş, "Structure and Magnetization of Polycrystalline La_{0.66}Ca_{0.33}MnO₃ and La_{0.66}Ba_{0.33}MnO₃ Films Prepared Using Sol-Gel Technique", *J. Supercond. Nov. Magn.*, vol. 31, pp. 4141–4145, 2018.
- [12] Y.M. Shen, S.Y. Shao, H. Yu, Z.X. Fan, and H.B. Shao, "Influences of oxygen partial pressure on structure and related properties of ZrO₂ thin films prepared by electron beam evaporation deposition", *Appl. Surf. Sci.*, vol. 254, pp. 552-556, 2007.
- [13] F Aslan, G Adam, P Stadler, A Goktas, IH Mutlu, and NS Sariciftci, "Sol-gel derived In₂S₃ buffer layers for inverted organic photovoltaic cells", *Solar energy* 108, pp. 230-237, 2014.
- [14] H. Shimizu, S. Konagai, M. Ikeda, and T. Nishide, "Characterization of sol-gel derived and crystallized ZrO₂ thin films", *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 48, article no. 101101, 2009.
- [15] S. Göktaş, and G. Şahin, "Methylene blue concentration and pH-induced photocatalytic degradation of methylene blue without photocatalyst under visible light", *Inter. J. Adv. Nat. Sci. Eng. Res.*, vol. 7(6), pp. 176–181, 2023.
- [16] G. Cabello, L. Lillo, C. Caro, G.E. Buono-Core, B. Chornik, and M.A. Soto, "Structure and optical characterization of photochemically prepared ZrO₂ thin films doped with erbium and europium", *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 354, pp. 3919-3928, 2008.
- [17] S. Göktaş, and F. Aslan, "Kimyasal Çöktürme Yöntemiyle Belirli Karboksilik Asitlerden

Organosiklotrifosfazen Üretimi ve Kimyasal Özellikleri
“ Harran Üniversitesi Mühendislik Dergisi , vol. 4 (3) ,
19-28, 2019.

- [18] A. Lamperti, E. Cianci, R. Ciprian, D. Sangalli, and A. Debernardi, “Modification of structural and photoluminescence properties of ZrO₂ thin films by copper (Cu) doping”, *Inter. J. Adv. Res. Sci. Eng.*, vol. 06, pp. 204-209, 2017
- [19] Mikailzade, F., Türkan, H., Önal, F. Önal, Ö Karataş, S Kazan, M Zarbali, A Göktaş, and A Tumbul, “ Structural, optical and magnetic characterization of nanorod-shaped polycrystalline Zn_{1-x}Mn_xO films synthesized using sol-gel technique”, *Appl. Phys. A*, vol. 126, pp. 768, 2020.
- [20] D. Kumar, A. Singh, N. Kaur, A. Thakur, and R. Kaur, “Tailoring structural and optical properties of ZrO₂ with nickel doping”, *SN Appl. Sci.*, vol. 2, pp. 644-51, 2020.
- [21] M Aslanoglu, S Goktas, S Karabulut, and A Kutluay, “Cyclic voltammetric determination of noradrenaline in pharmaceuticals using poly (3-acetylthiophene)-modified glassy carbon electrode”, *Chem. Anal. Vol. 54* (4), pp. 643-653, 2009.