

Effect of Annealing on ZnO Thin Films Deposited by Thermal Evaporation on Si (100) Substrates

Gokhan Utlu (Corresponding author)
Ege University, Faculty of Science, Department of Physics,
35100 Bornova, Izmir, Turkey
E-mail: gokhan.utlu@ege.edu.tr

Sahin Kinal
Ege University, Faculty of Science, Department of Physics,
35100 Bornova, Izmir, Turkey
E-mail: sahinkinal@gmail.com

The research is financed by Ege University Scientific Research Project (BAP) with Grant No: 15-FEN-058.

Abstract

Zinc oxide (ZnO) semiconductor materials which have wide band gap of 3.37 eV and high exciton binding energy of 60meV are very important for optoelectronic device applications. Due to these superior optical/electrical properties, many applications such as LEDs, laser diodes and photodetectors are available for ZnO. Several techniques were used to produce ZnO thin films, namely, sputtering, spray pyrolysis, sol-gel and evaporation. In this study, ZnO thin films have been prepared by thermal evaporation method. In this technique has many advantage to others in terms of low cost, simple method and also parameters are easily controllable. ZnO thin films of the same thickness were prepared by evaporation of ZnO pellets. These samples were then annealed at different temperatures to obtain a ZnO film.

In this study, ZnO formation induced by thermal annealing process at 200-400 °C in air for two hours in ZnO/ Si(100) thin film systems are investigated as a function of the temperature, initial ZnO film thickness of 300 nm, using structural and electrical characterization. The effect of thickness on the growth of ZnO films on Si was systematically characterized by X-ray diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), AFM (atomic force microscopy) and classical van der Pauw resistivity measurement. Based on the XRD data, as deposited films contain only Zn and Si phases. By increasing the temperature, it was found that XRD peaks related to Zn decrease and at 200°C, ZnO peaks starts to appear because of the film oxidation. After 300°C, polycrystalline ZnO phases with higher intensity are formed. SEM and AFM analyses reveals that ZnO nanorods are formed on the surface of all ZnO/Si(100) films. It has been observed that these nanorods on the surface have a random distribution and after annealing from 200°C to 400°C they grow in a columnar way and completely cover the surface. Electrical sheet resistance and resistivity measurements show the transition from conductive Zn thin films to lower conductive ZnO films on Si. At 300 degree, electrical resistivity shows a dramatic increase due to the transformation from Zn rich phases to ZnO phases.

Keywords: ZnO thin film, Thermal evaporation, Annealing

Si (100) Taşıyıcılar Üzerinde Termal Buharlaştırma ile Biriktirilen ZnO İnce Filmlere Tavlamanın Etkisi

Özet

3,37 eV geniş bant aralığına ve 60 meV yüksek eksiton bağlama enerjisine sahip olan çinko oksit (ZnO) yarı iletken malzemeler optoelektronik cihaz uygulamaları için çok önemlidir. Bu üstün optik/elektriksel özellikler nedeniyle, LED'ler, lazer diyotlar ve fotodetektörler gibi birçok uygulama ZnO için mevcuttur.

ZnO ince filmlerin üretilmesi için püskürtme, sprey pirolizi, sol-jel ve buharlaştırma gibi çeşitli teknikler kullanılmıştır. Bu çalışmada, ZnO ince filmler termal buharlaştırma yöntemi ile hazırlanmıştır. Bu teknikte düşük maliyet, basit bir yöntem olması ve diğer parametrelerin kolayca kontrol edilebilmeleri açısından diğerlerine göre birçok avantaj vardır. Aynı kalınlıklarda ZnO ince filmler ZnO pelletlerin buharlaştırılması ile hazırlanmıştır. Daha sonra bu örnekler ZnO film elde etmek üzere farklı sıcaklıklarda hava ortamında tavlama yapılmıştır.

Bu çalışmada ZnO / Si (100) ince film sistemlerinde iki saat boyunca havada 200-400°C'de termal tavlama işlemiyle indüklenen ZnO oluşumu, 300 nm'lik başlangıç ZnO film, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak yapısal ve elektriksel karakterizasyon ile incelenmiştir. Si üzerinde ZnO filmlerinin büyümesi üzerine sıcaklığın etkisi X-ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), atomik kuvvet mikroskobu (AFM) analizleri ve klasik van der Pauw öz direnç ölçümleri ile sistematik olarak karakterize edilmiştir. XRD verilerine dayanarak, biriktirilen filmler sadece Zn ve Si fazlarını içerir. Sıcaklığın artmasıyla, Zn'ye ait XRD piklerinin azaldığı ve 200°C'de filmin oksidasyonu nedeniyle ZnO piklerinin görünmeye başladığı bulunmuştur. 300 °C'den sonra yüksek şiddetli polikristal ZnO fazları oluşmuştur. SEM ve AFM analizleri tüm ZnO/Si(100) filmlerinin yüzeylerinde ZnO nanorodların bulunduğunu gösterir. Bu nanorodların yüzeyde rasgele bir dağılım sergilediği ve 200°C'den 400°C'ye tavlama sonrasında sütünsal büyümeler yaptığı ve tamamen yüzeyi kapladığı gözlenmiştir. Elektriksel tabaka direnci ve öz direnç ölçümleri Si üzerinde iletken Zn ince filmlerden düşük iletken ZnO filmlere geçiş olduğunu gösterir. 300°C'de elektriksel öz direnç Zn'ce zengin fazlardan ZnO fazlarına dönüşüm nedeniyle dramatik bir artış sergiler.

Anahtar Kelimeler: ZnO ince film, Termal buharlaştırma, Tavlama

1. Giriş

ZnO direk bant aralıklı würtzit tip ve II-VI grubu bir bileşik yarı iletken malzemedir. ZnO hegzagonal yapıya sahip olup, örgü sabitleri $a=0.324-0.326$ nm ve $c=0.513-0.543$ nm olarak ölçülmüştür. Oda sıcaklığında, yaklaşık 3.3 eV'luk bant aralık enerjisine (Wang et al., 2012; Park et al., 2008) ve 60 meV'luk yüksek eksiton bağlanma enerjisine (Kim et al., 2009;) sahiptir. Bu enerji bant aralığı, elektromanyetik tayfa morötesi bölgeye denk gelmektedir ve ZnO malzemesinin yaklaşık 365 nm dalga boyundan sonra ışık emiciliği göstermesini, görünür bölgede ise geçirgen olmasını sağlar. Ayrıca, enerji bant aralığının farklı elementlerle katkılama yapılarak geniş bir aralıkta değiştirilebilmesi, optik ve elektriksel özelliklerinin istenen uygulamalara yönelik şekilde uyarlanabilmesini mümkün kılmaktadır. Oda sıcaklığında yeterli eksitonik emisyonu ve UV ışık lüminesansını sağlaması nedeniyle mavi ve UV LED'ler, lazer diyotlar için önemli bir potansiyele sahiptir (Yang et al., 2009). ZnO aynı anda optiksel olarak geçirgen ve elektriksel olarak iletken birkaç metal oksit malzemedendir. ZnO ince filmlerde elektriksel iletkenlik doğal olarak n-tipidir, bu özelliği ara-yerler ve oksijen boşluğu arasındaki çinko (Zn) atomlarından kaynaklanmaktadır (Chongsri and Pecharapa, 2014). p-tipi ZnO elde etmek oldukça zordur, ancak son zamanlarda düşük öz dirençli p-ZnO filmler elde edilmiştir (Cao et al., 2006). Bütün bu özellikleri nedeniyle ZnO materyali, örgü parametreleriyle ilgili ilk çalışmalar 1935 yılına kadar uzanmasına rağmen (Özgür et al., 2005) araştırmacılar için ilgi çekici olmaya devam etmektedir.

ZnO materyali geniş bir özellik aralığına sahip olduğu için birçok uygulama alanı vardır. Özellikleri arasında, katkılama ile metalikten yalıtıkana kadar değiştirilebilen bir iletkenlik aralığı (Raoufi and Raoufi, 2009), yüksek geçirgenlik (görünür bölgede) özelliği göstermesi, piezoelektrik bir materyal olması, geniş bant aralıklı yarı iletkenliği, oda sıcaklığı ferromanyetikliği, büyük manyeto-optik ve kimyasal sensör etkileri gibi özellikleri sayılabilir (Mende and Driscoll, 2007). Bu özellikleri nedeniyle, güneş hücresi pencereleri, geçirgen elektrotlar, gaz sensörleri (Kim et al., 2009; Al-Salman and Abdullah, 2015), fotovoltaiik aygıtlar, yüzey akustik dalga aygıtları (SAWs), optiksel dalga-kılavuzu aygıtları, piezoelektrik aygıtlar (Johnson, 2005), ışık yayıcı diyotlar (LEDs), transparan iletken oksit elektrotlar (TCOs), manyeto-optik aygıtlar, UV fotodetektörler (Fu et al., 2012), spintronik aygıtlar, yakın UV ve mavi lazerler (Chen et al., 2003) gibi birçok uygulama alanına sahiptir.

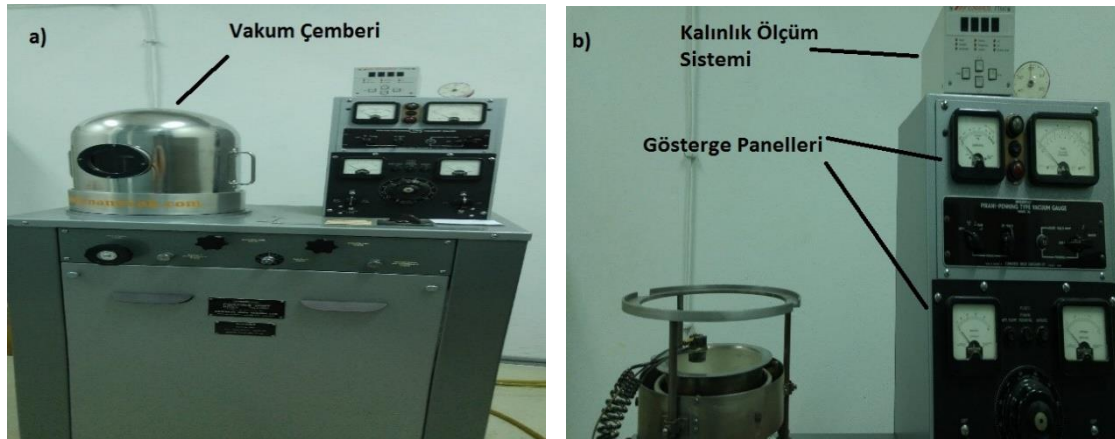
ZnO filmler, moleküler ışın epitaksi (MBE), RF magnetron püskürtme (Duygulu et al., 2014), pulslu lazer biriktirme (PLD) (Rajendiran et al., 2014), kimyasal buhar biriktirme (CVD) (Fu et al., 2012), termal buharlaştırma (Park et al., 2008; Bouhssira et al., 2006), elektrokimyasal biriktirme (Yan et al., 2014), sprey piroliz yöntemi (Mariappan et al., 2014), sol-jel yöntemi (Singh et al., 2007) gibi çok sayıda yöntemle üretilmiştir. Kullanılan büyütme yöntemine ve parametrelere bağlı olarak nano-tel, nano-çubuk, nano-kemer, çiçeksi yapı ve nano-tarak gibi çeşitli nano-yapılar ortaya çıkmaktadır (Mende and Driscoll, 2007). Burada önemli olan ince film biriktirme koşullarını ayarlayarak, spesifik bir mikro-yapı elde etmektir. Üretilen ZnO ince filmlerin elektriksel, yapısal ve optiksel özelliklerinin, uygulamada

bu malzemeden maksimum seviyede performans alınabilmesi için optimize edilmesi gerekmektedir. Bu nedenle, bu çalışmada ZnO filmlerin büyüme koşulları üzerine tavlama sıcaklığının etkisinin incelenmesi ve spesifik optoelektronik uygulamalar için ZnO filmlerin elde edilmesi amaçlanmıştır. ZnO oluşumu için çalışmada sabit bir film kalınlığı (300 nm) seçilmiş ve termal buharlaştırma ile aynı kalınlıklı filmler elde edilmiştir. Bu filmler farklı sıcaklıklarda tavlansak en iyi kristal yapıya ve özelliklere sahip ZnO filmler elde edilmeye çalışılmıştır. Ayrıca yapısal ve elektriksel karakterizasyonlar ile belirlenen farklı fazlar ve büyüme koşulları arasında döngü kurularak, ZnO filmler için bir büyüme modeli belirlenmiştir. Çalışmanın asıl amacı Si taşıyıcılar üzerinde iyi kristalize olmuş ZnO yapıları elde etmek ve ZnO tabanlı optoelektronik aygıtların üretimi için malzeme bilimine katkı sağlamaktır.

2. Deneysel Yöntem

Bu projede, çinko-oksit (ZnO) ince filmlerin büyütülmesi için Şekil 1' de gösterilen Edwards High Vacuum Coating Unit- Model: 12 E3 /1702 termal buharlaştırma sistemi kullanılmıştır. Termal buharlaştırma sisteminde, vakum çemberi içindeki ortamın basıncı 10^{-6} mbar'a kadar inebilmektedir ve kuartz osilatör yardımıyla elde edilecek ince filmler istenilen kalınlıkta büyütülebilmektedir. Sistemde, buharlaştırılacak olan ZnO malzemesi ve taşıyıcı malzeme arasındaki mesafe 9 cm olacak şekilde ayarlanmıştır.

Büyütülecek ince filmlerin kalitesi taşıyıcının temizliğine oldukça bağlı olduğundan, taşıyıcı malzeme film büyüme işleminden önce bir temizleme işleminden geçirilmiştir. Bu işlemde silisyum taşıyıcılar ilk olarak saf su ve deterjan karışımı ile yıkandıktan sonra saf su ile durulanmıştır. Aynı işlem sıcak saf su ile tekrarlanmış ve bu işlem sonrası taşıyıcı malzeme 20-25 dakika kadar aseton banyosunda tutulmuştur. Daha sonra taşıyıcı % 4'lük hidroflorik asit (HF) çözeltisinde tutulduktan sonra tekrar saf su ile durulanıp hava ortamında kurutulmuştur. Böylece taşıyıcılar film büyüme öncesi hazır hale gelmiştir.



Şekil 1. ZnO ince filmlerinin üretilmesi için kullanılan termal buharlaştırma sistemi ve ekipmanı

Araştırma kapsamında temin edilmiş yüksek saflıktaki ZnO (99.99%) malzemesi, tungsten pota içerisine yerleştirilmiştir. Taşıyıcı olarak kullanılan n-tipi (100) yönelimine sahip Si taşıyıcılar kuartz osilatör başlığı ile aynı hizada potanın üzerinden 9 cm yukarıdaki taşıyıcı tutucu bölmeye tutturulmuştur. Daha sonra taşıyıcı üzerindeki mikroskobik düzeyde istenmeyen kirliliği kaldırmak için 15 dakikalık bir iyonik bombardıman süreci başlatılmıştır. Bu işlemden sonra ortamın basıncının 10^{-6} mbar düzeyine kadar düşmesi için yaklaşık olarak 2,5-3 saat beklenmiştir. Daha sonra pota üzerinden akım geçirilerek ZnO parçacıklarının buharlaştırılmasıyla ZnO ince filmler (300 nm) elde edilmiştir. Elde edilen filmlerin kalınlıkları, FTM6 film kalınlık osilatörü kullanılarak kontrol edilmiş ve böylece istenilen kalınlıklarda filmlerin kaplanması ve kalınlıkların filmin yapımı aşamasında ölçülebilmesi mümkün olmuştur. Daha sonra büyütülen ZnO ince filmlerinin kristalizasyonun iyileştirilmesi ve tavlama etkisinin araştırılması için 200-400°C sıcaklıkta (kriyostat içerisinde hava ortamında) tavlama işlemine maruz bırakılmıştır. Ve farklı yapıdaki ZnO filmler elde edilmiştir.

Bu çalışmada termal buharlaştırma yöntemi kullanılarak n tipi Si(100) taşıyıcılar üzerinde, kalınlığı 300 nm olan ZnO film seti elde edilmiştir (tablo1). Daha sonra bu filmlerden biri işlem görmeden bırakılmış, diğerleri 200°C, 300°C ve 400°C'de hava ortamında tavlansak farklı fazlara sahip ZnO filmler elde edilmeye çalışılmıştır. Dolayısıyla 300nm film kalınlık değeri için tavlansak bir örnek ile 200°C, 300°C ve 400°C'de tavlansak 3 örnekle birlikte 4 adet ZnO film üretilmiştir.

Bu çalışmada elde edilen ZnO filmlerin özellikleri ve tavlama etkisi arasındaki ilişkiyi incelemek için yapısal ve elektriksel karakterizasyon yapılmıştır. Yapısal karakterizasyonlar için özellikle ince film örneklerin kristal yapısı bakımından oluşan fazların belirlenmesinde X-ışını kırınımı (XRD), yüzeyin görüntülenmesi için taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM); elektriksel karakterizasyon için de (özellikle özdirenç ve iletkenlik ölçümleri için) ise klasik van der Pauw tekniği kullanılmıştır. X-ışını kırınımı deneyleri İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Malzeme araştırma merkezinde Philips X-Pert Pro X-ışını difraktometresi kullanılarak yapılmıştır. SEM analizleri yine aynı merkezde Philips XL-30S FEG taramalı elektron mikroskobu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. AFM analizleri ise Yaşar Üniversitesi'nde Ambient AFM Nanomagnetics cihazı ile yapılmıştır. Elektriksel direnç/veya özdirenç ölçümleri de filmin yapısına ve özelliklerine son derece duyarlı bir özellik olduğundan, elde edilen çinko-oksit filmlerin oda sıcaklığı elektriksel direnç ölçümleri yapılmış buradan özdirenç değerleri de tesbit edilmiştir. Elde edilen örneklerin faz değişimleri, yapısal ve elektriksel analiz sonuçları değerlendirilerek en uygun tavlama sıcaklığı belirlenmiştir.

Tablo 1. Silisyum taşıyıcılı ZnO filmlerin kalınlık ve tavlama sıcaklığı değerleri.

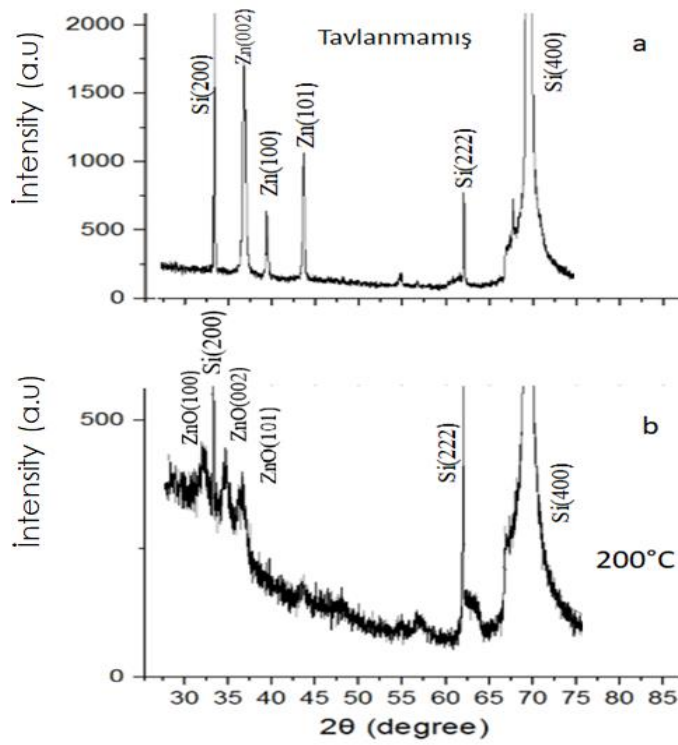
n tipi (100) Si taşıyıcılı ZnO film seti	300 nm	300 nm	300 nm	300 nm
	Tavlama işlemi görmemiş	200°C'de 2 saat tavllanmış	300°C'de 2 saat tavllanmış	400°C'de 2 saat Tavllanmış

3. Silisyum taşıyıcılı ZnO filmlerin yapısal karakterizasyonları

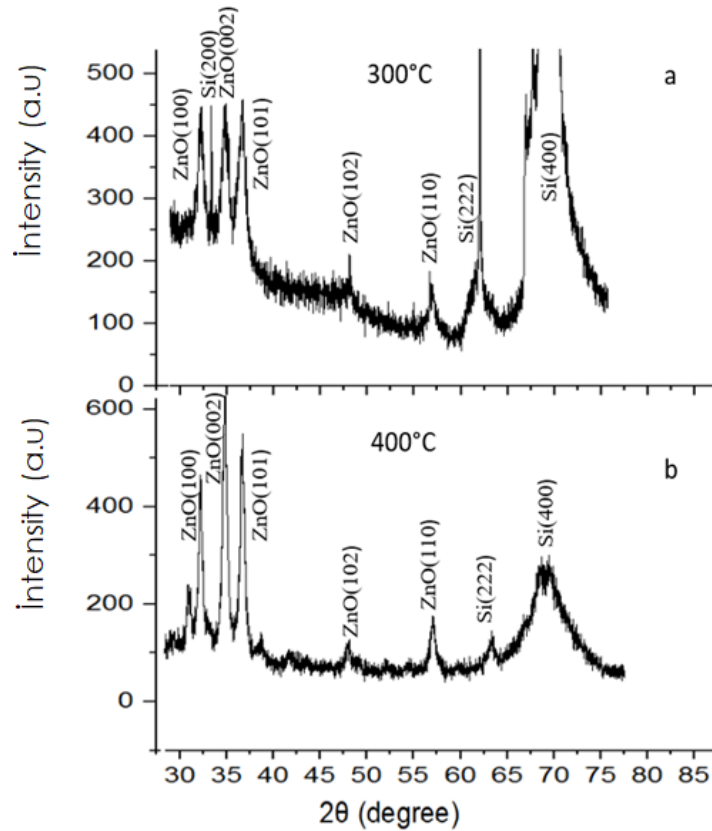
3.1 X-ışını kırınımı (XRD) analizleri

Bu çalışmada elde edilen detaylı özellikleri tablo1'de verilen tüm filmlerin XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. 300 nm'lik film setimizin XRD analizleri Şekil 2 ve Şekil 3'te verilmiştir. Si taşıyıcılı 300 nm'lik filmlerimizin XRD analizleri incelendiğinde tavlama işlemi ile fazlarda değişimlerin meydana geldiği görülmüştür. XRD ölçümleri şekil 2a'da tavlama öncesi filmlerimizde 37° de Zn(002), 39° da Zn(100), 43° de Zn(101), 55 ° de Zn(102) fazlarının bulunduğunu göstermektedir. Si taşıyıcıya ait Si(200), Si(222) ve Si(400) pikleri ise sırasıyla 33°; 63° ve 69°'de kendini göstermiştir. Tavlama öncesi yapıda meydana gelen fazlar Zn ve Si'a aittir. Herhangi bir ZnO fazına rastlanmamıştır. ZnO parçacıkları buharlaştığında ZnO, Zn ve O atomlarına ayrılmaktadır. Dolayısıyla buharlaşma ile açığa çıkan atomik oksijen depozisyon ünitesinde (chamber) bulunduğundan, film büyümesi sırasında film ile etkileşmektedir. Bu da oksidasyon mekanizmasını değiştirmektedir. Tavlama öncesi yapılar Zn ağırlıklı olup çok az miktarda oksijen içermektedir (EDX analizlerinden).

Şekil 2b ve şekil 3'de ise tavlama sonrasında ZnO yapıların oluştuğu XRD analizlerinde görülmektedir. Şekil 2b ve 3'den görüldüğü gibi tavlama sonrasında yapıya oksijen girmesiyle Zn fazlar ZnO fazlara dönüşmüştür. Şekil 2b'de 31° de ZnO (100), 34° de ZnO(002) ve 37° de ZnO(101), 47° de ZnO (102), 57° de ZnO (110) fazlarından oluşan polikristal bir yapı görünmektedir. Şekil 3'de ise bu piklerin şiddetleri daha da artmış ve daha keskin ve kristalografik olarak daha iyi ZnO fazları meydana gelmiştir. Yani yapı tavlama ile oksijen bakımından zengin hale gelmiş ve çok fazlı ZnO yapılar oluşmuştur. Tavlama sıcaklığı arttığında yapıda meydana gelen ZnO fazların sayısı ve şiddeti artmaktadır. Ayrıca sıcaklık arttıkça fazların kristal yapısı daha düzgün olmaktadır. Çünkü piklerin şiddetleri artmakta, yarı maksimum genişlikleri (FWHM) azalmakta ve pikler keskinleşmektedir.



şekil 2. Si taşıyıcı üzerinde 300 nm kalınlıkta (a) tavlınmamış (işlem gormemiş) (b) 200° C' de tavlınmış ZnO ince filmlerin XRD spektrumu

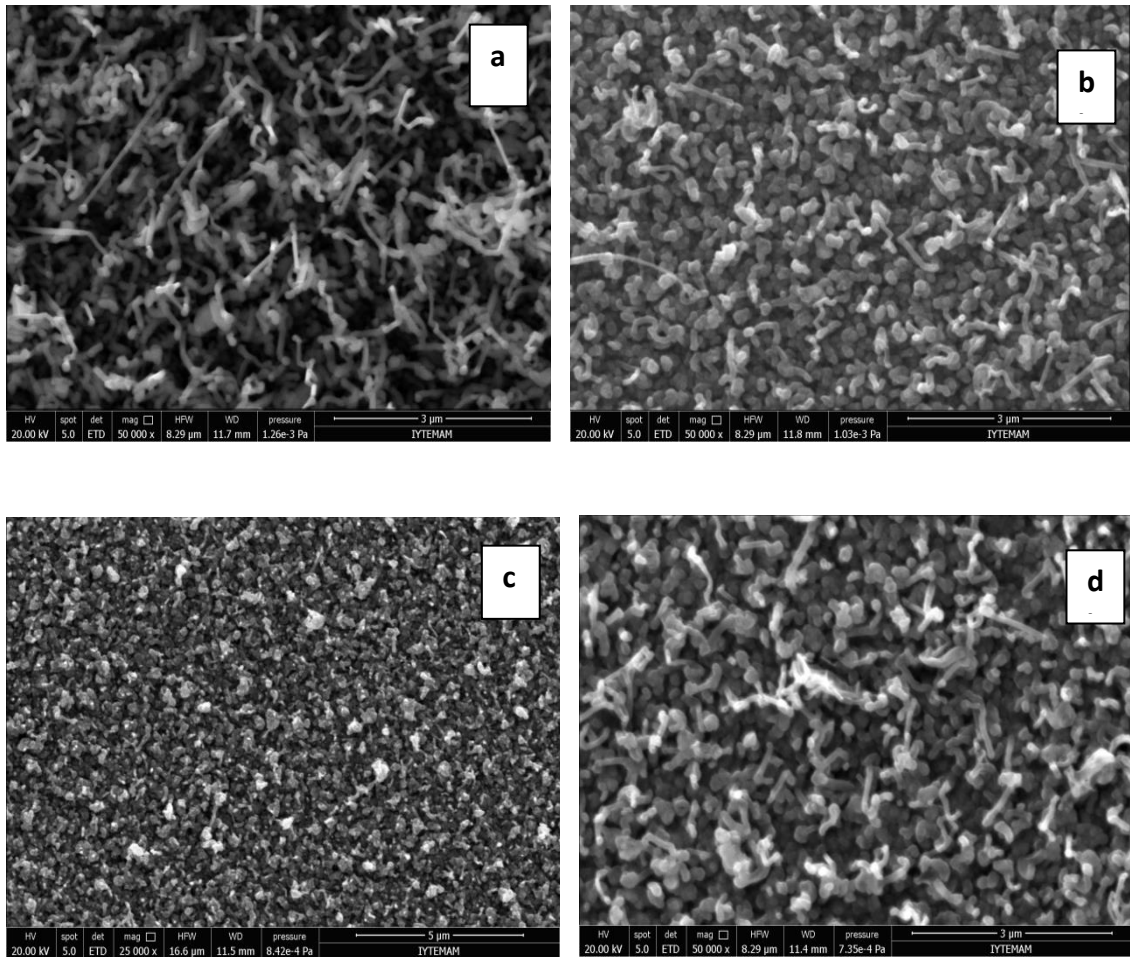


şekil 3. Si taşıyıcı üzerinde 300 nm kalınlıkta (a) 300° C' de tavlınmış (b) 400° C' de tavlınmış ZnO ince filmlerin XRD spektrumları

3.2 SEM (taramalı elektron mikroskop) analizleri:

Yapısal karakterizasyon için Si taşıyıcılı ZnO filmlerin SEM (scanning elektron microscope) analizleri de gerçekleştirilmiştir. Şekil 4'te 300 nm kalınlığa sahip film setimizin SEM görüntüleri verilmiştir. Bu incelemeler ile tüm ZnO filmlerin yüzeyinde nanoçubuklar (nanorod) ve nanotellerin oluştuğu gözlenmektedir.

Tavlama öncesinde yüzeyde nanotelimsi ve/veya nanoçubuk şeklindeki bu sütunsal yapıların rastgele bir dağılım sergilediği gözlenmiştir. Artan tavlama sıcaklığı nanoçubukların yüzeyin tamamında daha düzenli bir şekilde dağılmasına ve sütunsal büyümelerin meydana gelmesine neden olmuştur. Ayrıca bu düzgün sütunsal nanoçubukların yüzeylerinde kümelenmeler meydana gelmiştir. Çinko (Zn) fazdan ZnO fazlarına geçişin görüldüğü X-ışını kırınımı incelemeleri dikkate alındığında bu yapıların artan oksijen oranı sayesinde oluştuğu düşünülmektedir. Yani tavlamadaki 200°C'den 400°C'ye artış sonrası fazda meydana gelen değişim SEM görüntülerinde bu şekilde ortaya çıkmıştır. Tavlanmamış filmde nanoçubuklar yüzeyde enine ve boyuna karışık bir biçimde yer alırken, tavlama sonrasında sütunsal büyümelerin olduğu ve tüm yüzeye yayıldığı ve hatta nanoçubukların biraraya geldiği ZnO çinko oksit fazlar bu görüntülerden açıkça görülmektedir.

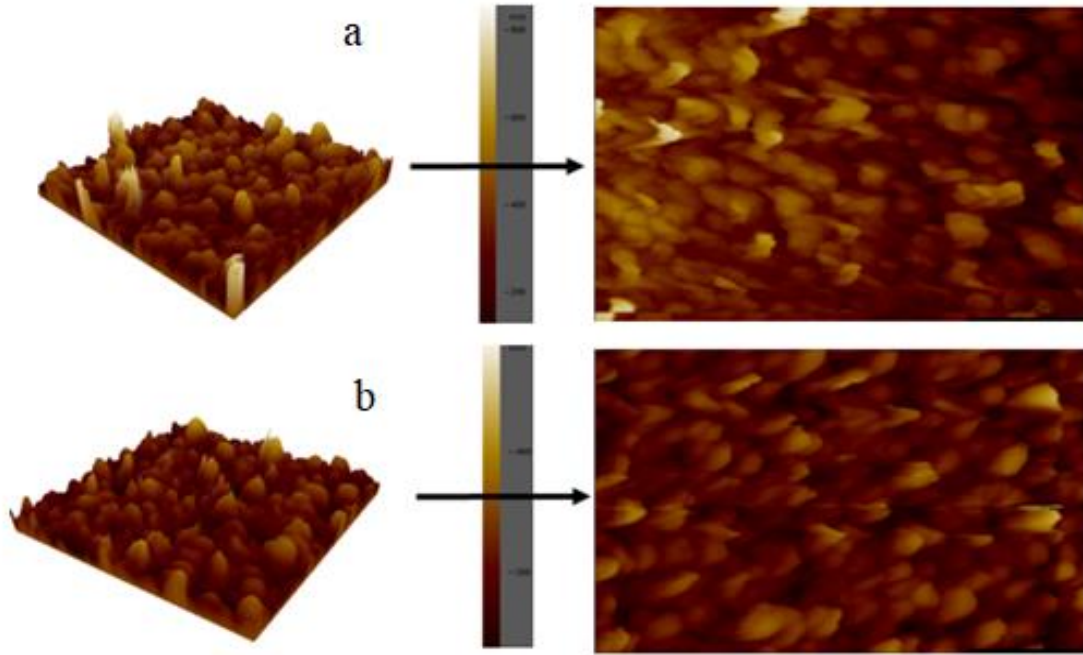


Şekil 4. 300 nm kalınlıklı Si taşıyıcılı ZnO filmlerin SEM görüntüleri (a) tavlanmamış ZnO/Si (b) 200°C'de 2 saat tavllanmış ZnO/Si (c) 300°C'de 2 saat tavllanmış ZnO /Si (d) 400°C'de 2 saat tavllanmış ZnO/Si

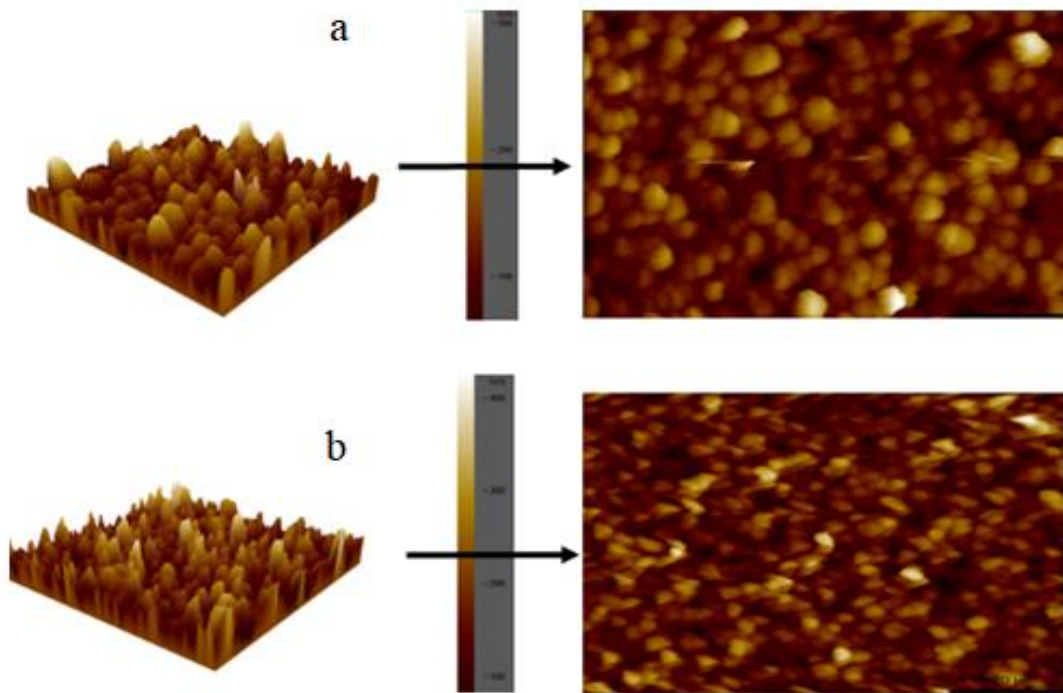
3.3 AFM (Atomik Kuvvet Mikroskobu) Analizleri

Si taşıyıcı üzerinde biriktirilen ZnO ince filmlerin AFM analizleri de yapılmıştır. Bu analizlerle ZnO ince filmlerin tavlama sıcaklığına bağlı olarak yüzeylerindeki değişimler incelenmiş ve ZnO nanoyapıların sütunsal büyümeleri üç boyutlu (3D) olarak gözlemlenmiştir. Si taşıyıcı üzerinde elde edilen 300 nm'lik ZnO ince filmlerin sırasıyla tavlanmamış ve 200°C'de, 300°C'de, 400°C'de tavllanmış durumlarda AFM görüntüleri Şekil 5 ve Şekil 6'da verilmiştir. Bu analizlerde de nanorod/

nanotelimsi yapıların tavlama sıcaklığı arttıkça kümelenme eğilimi gösterdiği ve sütunsal olarak düzgün büyüdüğü görülmektedir.



Şekil 5. Si taşıyıcı üzerinde 300 nm kalınlıktaki (a)tavlannmamış (b) 200°C' de tavlannmış ZnO ince filmlerin AFM görüntüleri



Şekil.6 Si taşıyıcı üzerinde 300 nm kalınlıktaki (a)300° C' de tavlannmış (b) 400° C' de tavlannmış ZnO ince filmlerin AFM görüntüleri

4. Si taşıyıcılı ZnO filmlerin elektriksel karakterizasyonu:

Bu çalışmada elde edilen Si taşıyıcılı ZnO filmlerin elektriksel özdirenç ölçümleri klasik van der Pauw tekniği kullanılarak yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar aşağıda tablo 2' de verilmiştir.

Tablo 2 300 nm'lik ZnO örnek setinin direnç (sheet resistans) ve özdirenç değerleri.

300 nm'lik ZnO film seti	Tabaka Direnci (oda sıcaklığında $\approx 300\text{K}$)	Özdirenç (oda sıcaklığında $\approx 300\text{K}$)
Tavlanmamış örnek	6.38 Ω/\square	1.91 e ⁻⁵ $\Omega\text{-cm}$
200°C'de 2 saat tavlanmış	18.94 Ω/\square	5.68 e ⁻⁵ $\Omega\text{-cm}$
300°C'de 2 saat tavlanmış	Schottky davranışı (metalden yarıiletken geçiş)	
400°C'de 2 saat tavlanmış	Schottky davranışı (metalden yarıiletken geçiş)	

Tavlanmamış olan film Zn bakımından zengin fazların meydana geldiği film olup, tavlama sonrasında (200°C- 400°C) yapıya oksijen girmesiyle Zn fazları yerini ZnO fazlarına bırakmaktadır. Bu değişim film örneklerimizin tabaka dirençlerinde artmayla kendini göstermektedir. Özellikle Zn'den ZnO'ya geçiş meydana geldiği 300°C'de 2 saat tavlanmış film örneğin direncinde ani bir değişim meydana gelmiştir ve ölçü alınmamıştır. Aynı durum 400°C'de 2 saat tavlanmış örnekte de gözlenmiştir. I-V karakteristiği incelendiğinde bu örneklerin metalden yarıiletkenliğe geçiş gösterdiği dolayısıyla Schottky davranışı sergilediği görülmüştür. Dolayısıyla yapı iletken olarak iyi olan Zn'ce zengin bir fazdan, iletkenliği daha az olan ZnO fazına geçiş göstermiştir. Elektriksel özelliklerdeki bu değişimler XRD ve SEM incelemeleri ile uyum içinde olup, tavlanmamış örneklerde gözlenen Zn'ye ait fazların tavlama sonrası tamamen ZnO'ya geçiş göstermesiyle açıklanabilir.

5. Sonuç

Bu çalışmada Si taşıyıcılar üzerinde yüksek saflıktaki çinko-oksit (ZnO) parçacıklar termal buharlaştırma yöntemi ile buharlaştırılarak ZnO filmler elde edilmiştir. Daha sonra 300 nm kalınlıktaki filmler farklı sıcaklıklarda (200°C, 300°C ve 400°C) tavlama sıcaklığının etkisi araştırılmıştır. Daha sonra üretilen filmlerin yapısal ve elektriksel analizleri yapılmıştır. Yapısal analizler sonrasında tavlanmamış tüm filmlerde ZnO yapıların oluşmadığı görülmüştür. Buharlaştırma sırasında ZnO parçacıkların Zn ve O atomlarına ayrıldığı, dolayısıyla oluşan filmin Zn ağırlıklı bir film olduğu az da olsa oksijen içerdiği yapılan analizlerden (XRD, EDX) anlaşılmıştır. Depozisyon ünitesinde oksijenin bulunması ve filmin oluşumu sırasında oksijen ile etkileşmesi sonucu oksijen oranı düşük Zn ağırlıklı filmler meydana gelmiştir. ZnO filmlerin elde edilebilmesi ve tavlama sıcaklığının ZnO yapıları etkisini incelemek için yukarıda belirtilen farklı tavlama sıcaklıklarında 2 saat hava ortamında tavlama işlemi gerçekleştirilmiştir. Tavlama sıcaklıklarına göre Zn'den ZnO'ya geçiş gözlenmiştir. Özellikle 300°C ve 400°C'de tavlama örneklerinde polikristal ZnO fazların oluştuğu gözlenmiştir. Dolayısıyla termal buharlaştırma ile elde edilen filmlerde tercihli bir kristalografik yönelim olmadığı çok fazlı polikristal yapıların oluştuğu bulunmuştur. Özellikle ZnO fazlarına ait (100), (002), (101), (110) ve (102) yönelimleri meydana gelmiştir.

Zn'den ZnO'nun oluşumu sırasında Zn matrisi içerisindeki oksijen difüzyonu ile final ZnO yapıların meydana geldiği bilinmektedir. Analiz sonuçlarımıza göre oksidasyon 200°C'de başlar ve yapıya oksijenin girmesi ile Zn ağırlıklı fazlardan ZnO fazları meydana gelir. Oksidasyon mekanizması oksijen difüzyonu ile kontrol edilir. Bu da filmin kalınlığına, yapıya ve film kompozisyonuna kuvvetle bağlıdır. Elde ettiğimiz filmlerin yapısal analizlerinde ZnO'ya geçiş 300°C ve 400°C'de tavlama örneklerinde tamamlanmış, Zn'ye ait herhangi bir faz kalmamış yani final ZnO yapıları oluşmuştur. Ayrıca depozisyon sırasında ünite içindeki oksijenin varlığından dolayı ZnO'nun oluşma sıcaklık değerlerini de azaltmıştır. Hemen hemen 300°C'de ZnO'nun doğru stokiometrik kompozisyona ulaştığı anlaşılmıştır. SEM ve AFM incelemeleri tüm ZnO filmlerin nanoçubuklar (nanorod) şeklinde oluştuğunu göstermektedir. Özellikle sensor uygulamaları ve optoelektronik uygulamalar için nanotel ve nanoçubuk şeklindeki yapılar tercih edilmektedir. Elde ettiğimiz ZnO yapılarında tavlama sıcaklığının artmasıyla nanoçubukların yoğunluğu artmış, tüm yüzeyi kaplamış ve sütünsal büyümeler meydana gelmiştir. Hatta yüzeydeki nanoçubukların uçları biraraya gelip düzgün ve sürekli nano yapılar oluşmuştur.

Si / ZnO örneklerin elektriksel özelliklerinin incelemelerinde ise Zn'den ZnO'ya geçiş daha açık olarak görülmektedir. Yapının öz direncinin ani olarak artışı nedeniyle özellikle 300°C ve 400°C'de tavlanan Si/ZnO filmlerin oda sıcaklığı dirençleri okunamamıştır. Bu örneklerin I-V karakteristikleri incelendiğinde Schottky davranış gözlemlenmiştir. Yani yapı metalden yarı-iletken geçiş göstermektedir. Bu da tavlama sıcaklığının ZnO filmin oluşumu için önemli bir parametre olduğunu ve oluşan yapılarda kritik rol oynadığını göstermiştir. Sıcaklık değişimiyle Si taşıyıcı üzerinde kristal yapısı daha düzgün yapılar elde edilmiştir. Sonuç olarak bu çalışmada elde edilen 300nm kalınlıklı 400°C'de 2 saat tavlama ZnO/ Si film örneklerimiz en iyi yapısal özelliklere sahip ZnO fazları içermektedir. Ayrıca SEM analizlerinde gözlenen nanoçubuk ve/veya nanotel şeklindeki bu ZnO yapılar optoelektronik ve sensör uygulamaları için tercih edilmektedir ve ZnO tabanlı cihazlar için yararlı olabilecek özelliklere sahiptir.

Kaynaklar

- Al-Salman, Husam S., and M.J. Abdullah, 2015, "Preparation of ZnO Nanostructures by RF-Magnetron Sputtering on Thermally Oxidized Porous Silicon Substrate for VOC Sensing Application," *Measurement* 59 (January). Elsevier Ltd: 248–57. doi:10.1016/j.measurement.2014.08.011.4
- Bouhssira, N., Abed, S., Tomasella, E., Cellier, J., Mosbah, A., Aida, M.S., Jacquet, M., 2006, "Influence of Annealing Temperature on the Properties of ZnO Thin Films Deposited by Thermal Evaporation" *Applied Surface Science* 252: 5594-5597,doi:10.1016/j.apsusc.2005.12.134
- Cao, Yongge, Lei Miao, Sakae Tanemura, Masaki Tanemura, Yohei Kuno, and Yasuhiko Hayashi, 2006, "Low Resistivity P-ZnO Films Fabricated by Sol-Gel Spin Coating." *Applied Physics Letters* 88. doi:10.1063/1.2215618.
- Chen, Q. W., D. L. Zhu, C. Zhu, J. Wang, and Y. G. Zhang, 2003, "A Way to Obtain Visible Blue Light Emission in Porous Silicon." *Applied Physics Letters* 82 (2003): 1018–20. doi:10.1063/1.1554774.
- Chongsri, K., and W. Pecharapa, 2014, "UV Photodetector Based on Al-Doped ZnO Nanocrystalline Sol-Gel Derived Thin Films." *Energy Procedia* 56. Elsevier B.V.: 554–59. doi:10.1016/j.egypro.2014.07.192.
- Duygulu, N. E., Kodolbas, A. O. and Ekerim, A., 2014, "Influence of Deposition Parameters on ZnO and ZnO:Al Thin Films." *Physica Status Solidi (C)* 11 (9-10): 1460–63. doi:10.1002/pssc.201300640.
- Fu, Xue-wen, Zhi-min Liao, Yang-bo Zhou, Han-chun Wu, and Ya-qing Bie, 2012, "Graphene / ZnO Nanowire / Graphene Vertical Structure Based Fast-Response Ultraviolet Photodetector" *Applied Physics Letters* 223114 (100): 3–7pp. doi:10.1063/1.4724208.
- Johnson, Raegan L., 2005, "Characterization of Piezoelectric ZnO Thin Films and the Fabrication of Piezoelectric Micro-Cantilevers." Iowa State University.
- Kim, Kyoungwon, Yong-Won Song, Seongpil Chang, In-Ho Kim, Sangsig Kim, and Sang Yeol Lee, 2009, "Fabrication and Characterization of Ga-Doped ZnO Nanowire Gas Sensor for the Detection of CO." *Thin Solid Films* 518 (4). Elsevier B.V.: 1190–93. doi:10.1016/j.tsf.2009.03.229.
- Mariappan, R., V. Ponnuswamy, P. Suresh, N. Ashok, P. Jayamurugan, and a. Chandra Bose, 2014, "Influence of Film Thickness on the Properties of Sprayed ZnO Thin Films for Gas Sensor Applications." *Superlattices and Microstructures* 71 (July). Elsevier Ltd: 238–49. doi:10.1016/j.spmi.2014.03.029.
- Mende, L.S., Manus-Driscoll, J.L., 2007, "ZnO – nanostructures, defects, and devices." *Materialstoday*, 10, 40- 48. doi:10.1016/S1369-7021(07)70078-0

- Özgür, Ü, Ya I. Alivov, C. Liu, a. Teke, M. a. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S. J. Cho, and H. Morkoç, 2005, “A Comprehensive Review of ZnO Materials and Devices.” *Journal of Applied Physics* 98 (2005): 1–103. doi:10.1063/1.1992666.
- Park, N.K., Lee, Y., Yoon, S., Han, G., Ryu, S., Lee, T ., Lee, W., Bae, Y., 2008, “The Epitaxial Growth of ZnO nanowires for Optical Devices by a Modified Thermal Evaporation Method” *Scripta Materialia*.59: 328-331. Doi: 10.1016/J.scriptamat.2008.03.042
- Rajendiran, S., a.K. Rossall, a. Gibson, and E. Wagenaars, 2014, “Modelling of Laser Ablation and Reactive Oxygen Plasmas for Pulsed Laser Deposition of Zinc Oxide.” *Surface and Coatings Technology* 260 (December). The Authors: 417–23. doi:10.1016/j.surfcoat.2014.06.062.
- Raoufi, D., and Taha Raoufi, 2009, “The Effect of Heat Treatment on the Physical Properties of Sol-gel Derived ZnO Thin Films.” *Applied Surface Science* 255 (11): 5812–17. doi:10.1016/j.apsusc.2009.01.010.
- Wang, Cai-feng, Bo Hu, and Hou-hui Yi, 2012, “The Study of Structure and Optoelectronic Properties of ZnS and ZnO Films on Porous Silicon Substrates.” *Optik - International Journal for Light and Electron Optics* 123 (12): 1040–43. doi:10.1016/j.ijleo.2011.07.027.
- Yan, Dali, Ming Hu, Shenyu Li, Jiran Liang, Yaqiao Wu, and Shuangyun Ma, 2014, “Electrochemical Deposition of ZnO Nanostructures onto Porous Silicon and Their Enhanced Gas Sensing to NO₂ at Room Temperature.” *Electrochimica Acta* 115 (January). Elsevier Ltd: 297–305. doi:10.1016/j.electacta.2013.10.007.
- Yang, Yifa, Hua Long, Guang Yang, Aiping Chen, Qiguang Zheng, and Peixiang Lu, 2009. “Femtosecond Laser Deposited Zinc Oxide Film and Its Optical Properties.” *Vacuum* 83 (5). Elsevier Ltd: 892–96. doi:10.1016/j.vacuum.2008.10.001