İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YAŞ YÖNTEMLE ITO İNCE FİLMLERİN ÜRETİMİ, ELEKTRİKSEL VE OPTİKSEL ÖZELLİKLERİNİN KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Sanem GÜZELLER

509141108

Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı

Fizik Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Esra ÖZKAN ZAYİM

Eş Danışmanı: Dr. Refika BUDAKOĞLU

HAZİRAN 2016

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 509141108 numaralı Yüksek Lisans öğrencisi, Sanem GÜZELLER, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "YAŞ YÖNTEMLE ITO İNCE FİLMLERİN ÜRETİMİ, ELEKTRİKSEL VE OPTİKSEL ÖZELLİKLERİNİN KARAKTERİZASYONU" başlıklı tezini, aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Esra ÖZKAN ZAYİM .....**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Eş Danışman : **Uzm. Dr. Refika BUDAKOĞLU .....**
ŞİŞECAM Bilim ve Teknoloji Merkezi

Jüri Üyeleri: **Prof. Dr. Gönül ERYÜREK .....**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ahmet ALTINDAL .....
Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Baki ALTUNCEVAHİR .....
İstanbul Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : 02 Mayıs 2016

Savunma Tarihi : 10 Haziran 2016

ÖNSÖZ

Sunulan bu çalışmada, sol-jel ince film üretim yöntemi ile daldırma kaplama tekniği kullanılarak ITO ince filmler geliştirilmiştir. Deneysel çalışmalar ve geliştirilen kaplamaların karakterizasyon ve testleri Şişecam Bilim ve Teknoloji Merkezi'nde gerçekleştirilmiştir. Teşekkürlerimi sunarım.

Lisans ve yüksek lisans öğrenimim boyunca her yönden bana rehberlik eden, tecrübelerini aktaran ve tez çalışmamda bana yardımcı olan danışmanım Sayın Prof. Dr. Esra ÖZKAN ZAYİM'e, tezimin deneysel çalışmalarında yapıcı ve yönlendirici fikirlerinden istifade ettiğim, desteğini hiçbir şekilde esirgemeyen ve sabırla yardımcı olan eş danışmanım Sayın Uzm. Dr. Refika BUDAKOĞLU' na sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuar çalışması esnasında yardımlarından dolayı Sayın Ezgi Deniz Biçer' e, Sayın Beyza Yedikardeş'e teşekkür ederim.

Tezim süresince manevi olarak destekçim olan kardeşlerim Semra GÜZELLER'e ve Zeynep GÜZELLER'e ayrıca kendilerini çokça ihmal ettiğim annem Reyhan GÜZELLER'e ve babam Recep GÜZELLER'e sonsuz teşekkür ederim.

Mayıs 2016

Sanem Güzeller
Fizik Mühendisliği

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ ..... **v**
İÇİNDEKİLER ..... **vii**
KISALTMALAR ..... **ix**
SEMBOLLER ..... **xii**
ÇİZELGE LİSTESİ… ..... **xxi**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **xiv**
ÖZET ..... **xvii**
SUMMARY ..... **xxxi**
1. GİRİŞ **1**
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI **3**
2.1 Motivasyon 3
2.2 Saydam İletken Oksitler 4
2.2.1 ITO'nun yapısal özellikleri 5
2.2.2 ITO'nun elektriksel özellikleri 7
2.2.3 ITO'nun optiksel özellikleri 7
2.2.4 İnce filmler 7
2.3 İnce Film Üretim Teknikleri 9
2.3.1 Sol-jel yöntemi 9
2.3.2 Sol-jel yönteminde kullanılan bileşenler 10
2.3.3 Sol-jel yönteminde kullanılan kaplama yöntemleri 11
2.4 Daldırma İle Kaplama Yöntemi 12
2.5 İnce Filmlerin Optik Özellikleri 13
2.5.1 Soğurucu ortamın ışığı yansıtması ve geçirmesi 15
2.5.2 Tek kat filmin ışığı yansıtması ve geçirmesi (toplama metodu) 17
2.6 Elektriksel İletkenlik 18
3. MATERYAL ve YÖNTEM **21**
3.1 Malzeme 21
3.1.1 Cam altlıkların hazırlanışı 21
3.1.2 Kaplama çözeltisinin hazırlanışı 21
3.1.3 Kaplama prosesi 22
3.2 Malzeme Karakterizasyonu 23
3.2.1 Dört nokta prob direnç ölçümü 23
3.2.2 UV-Vis spektroskopi ile kaplamanın optik karakterizasyonu 24
3.2.3 Kaplamanın kalınlığı 24
3.2.4 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi 25
3.2.5 Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) analizi 25
3.2.6 Hall Ölçüm Sistemi 25
3.2.7 X- ışınları kırınım spektrometresi (XRD) ölçümü 26
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA **27**
4.1 Kaplama Katman Sayısının ITO Filmlerin Elektriksel, Optik ve Yapısal Özelliklerine Etkisi 27
4.1.1 Yapısal Özellikler 27
4.1.2 Elektriksel özellikler: İletkenlik 29
4.1.3 Optik özellikler 32
4.2 Sn-In Oranının ITO Filmlerin Elektriksel, Optik ve Yapısal Özelliklerine Etkisi 35

4.2.1 Yapısal Özellikler 35
4.2.2 Elektriksel özellikler: İletkenlik 39
4.2.3 Optiksel özellikler 41
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA 45
KAYNAKLAR 47
ÖZGEÇMİŞ 51

KISALTMALAR

AFM : Atomic Force Microscopy
SEM : Scanning Electron Microscopy
EDS : Energy Dispersive X-ray Spectroscopy
XRD : X-ray Diffraction
ETOH : Ethanol
HNO_3 : Nitric Acid
ITO : Indium Tin Oxide, Tin-doped Indium Oxide
M : Metal Katyonu
R : Reflectance
SiO_2 : Silicon Dioxide
T : Transmittance
UV : Ultraviolet
Vis : Visible

SEMBOLLER

E : Elektrik alan vektör
D : Elektrik akı yoğunluğu (Deplasman) vektörü
ε : Dielektrik sabiti
H : Manyetik alan vektörü
B : Manyetik akı yoğunluğu vektörü
μ : Manyetik geçirgenlik sabiti
c : Boşlukta ışık hızı
t : Zaman
ρ : Hacim yük yoğunluğu
σ : Yüzey yük yoğunluğu
$\boldsymbol{E_{0x}}$: Gelen dalga için elektrik alanın x bileşeni
$\boldsymbol{E_{0y}}$: Gelen dalga için elektrik alanın y bileşeni
$\boldsymbol{E_{0p}^{+}}$: Gelen dalga için p polarize elektrik alan vektörü
$\boldsymbol{E_{0s}^{+}}$: Gelen dalga için s polarlize elektrik alan vektörü
$\boldsymbol{E_{0p}^{-}}$: Yansıyan dalga için p polarize elektrik alan vektörü
$\boldsymbol{E_{0s}^{-}}$: Yansıyan dalga için s polarize elektrik alan vektörü
$\boldsymbol{E_{1p}^{+}}$: Geçen dalga için p polarize elektrik alan vektörü
$\boldsymbol{E_{1s}^{+}}$: Geçen dalga için s polarize elektrik alan vektörü
$\boldsymbol{H_{0x}}$: Gelen dalga için manyetik alanın x bileşeni
$\boldsymbol{H_{0y}}$: Gelen dalga için manyetik alanın y bileşeni
$\boldsymbol{i}$: Karmaşık sayı
$\boldsymbol{n_0}$: Boşlukta kırılma indisi
$\boldsymbol{n_1}$: Ortamın kırılma indisi
$\boldsymbol{\varphi_0}$: Işının geliş açısı
$\boldsymbol{\varphi_1}$: Kırılma açısı
λ : Dalga boyu
$\boldsymbol{r_{1p}, r_{1s}}$: Fresnel yansıma katsayıları
$\boldsymbol{t_{1p}, t_{1s}}$: Fresnel geçirme katsayıları
S : Poynting vektörü
$\boldsymbol{R_p, R_s}$: Yansıma çarpanı
$\boldsymbol{T_p, T_s}$: Geçirgenlik çarpanı
α, β : Geliş açısına bağlı sabitler
k : Sönüm katsayısı
θ : Geliş açısı
$\boldsymbol{\sigma_{1p}, \sigma_{1s}}$: Yansıyan dalganın gerçek genliği
$\boldsymbol{\beta_{1p}, \beta_{1s}}$: Yüzeydeki faz değişimlerine bağlı sabitler
d : Film kalınlığı
δ : Işının faz değişimi
$\boldsymbol{R}$: Yansıma genliği
$\boldsymbol{T}$: Geçen dalganın genliği

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 3.1 : Malzeme bilgileri **.....21**
Çizelge 4.1 : ITO Sn/In oranı 0,15 olan filmlerin pürüzlülük değerleri **.....27**
Çizelge 4.2 : Solün ince film ve jel olarak ısıl işlem görmesi sonucu SEM' deki bileşen miktarları**.....29**
Çizelge 4.3 : ITO ince filmlerin kalınlık değerleri **.....30**
Çizelge 4.4 : XRD' de alınan Sn/In oranlarına bakılarak 7 katman <222> yöneliminde olan ITO ince filmlerin kristal boyutları**.....36**
Çizelge 4.5 : Argon atmosferinde tavlanmış 5 katman ITO ince filmlerin AFM görüntülerinden ölçülen pürüzlülük değerleri**. 37**
Çizelge 4.6 : Normal tavlamamış 7 katman ITO ince filmlerin AFM görüntülerinden ölçülen pürüzlülük değerleri**. 37**
Çizelge 4.7 : ITO filmlerin yayınım değerleri ile özdirencin karşılaştırılması**.....41**

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Dünyada kişi başına düşen elektrik tüketimi [15]. **3**
Şekil 2.2 : Elektrik üretiminde yenilenebilir enerjinin payı[15] **4**
Şekil 2.3 : Teorik olarak hesaplanmış ve deneysel olarak bulunmuş taşıyıcı ile dopant yoğunluğunun değişimi(Sn:---,Sb:---)[39] **5**
Şekil 2.4 : a-Si:H ince film güneş pilinin şeması[40] **6**
Şekil 2.5 : n-tipi yarıiletken kafes yapısı **6**
Şekil 2.6 : İnce film işlem basamakları[9]. **8**
Şekil 2.7 : İnce filmlerin yüzey üzerinde büyüme çeşitleri: (a) Adalar halinde büyüme,(b) Tabaka halinde (c) Hem tabaka hem de ada halinde büyüme [13]. **8**
Şekil 2.8 : Sol-jel yöntemi ve bu yöntemle elde edilen malzemeler [33,34]. **9**
Şekil 2.9 : Alkoksitlerin adlandırılması [16]. **10**
Şekil 2.10 : Bazı Katalizörler[17]. **11**
Şekil 2.11 : Daldırarak kaplama yöntemi. **12**
Şekil 2.12 : Sınır noktasına gelen, geçen ve yansıyan elektromanyetik dalga. **13**
Şekil 2.13: Direkt geçişli ve dolaylı geçişli bant aralıklarının görünümü [37] **16**
Şekil 2.14 : Bir filme gelen ışığın çoklu yansıma ve geçişleri. **17**
Şekil 2.15 : Bir filmin dikdörtgen olarak kesiti. **18**
Şekil 3.1: İndiyum kalay oksidin çözelti halindeki hali **22**
Şekil 3.2 : 7 katman ITO ince filmin görünümü **23**
Şekil 3.3 : ITO ince filmlerin 4 nokta prob ile ölçüm şeması ve Jandel 4 nokta prob cihazının görünümü **24**
Şekil 3.4 : İnce filmlerin Hall ölçüm tekniğinde omik kontak yerleri (a) yonca yaprağı biçiminde orta kısımdan, (b) köşelerden, (c) kenardan ya da orta kısımdan [36] **25**
Şekil 3.5 : ITO ince filmlerin Hall ölçüm tekniği **25**
Şekil 3.6 : Hall ölçüm cihazı **26**
Şekil 4.1 : Sn/In oranı 0,24 olan ince filmlerin katmanlarına göre XRD sonuçları . **27**
Şekil 4.2 : (a)tek katmanlı (b) 3 katmanlı (c) 5 katmanlı (d) 7 katmanlı ITO ince filmlerin 1μmX1μm AFM görüntüleri. **28**
Şekil 4.3 : Solün doğrudan kendisinin ısıl işlem görmesi sonucu görüntüleri. **29**
Şekil 4.4 : Sn/In oranı 0,10 olan ITO ince filmin akım-voltaj grafiği **30**
Şekil 4.5 : Sn/In oranı 0,10 olan ITO ince filmin logaritma altında akım-voltaj grafiği. **31**
Şekil 4.6 : Sn/In oranı 0,24 olan ITO ince filmlerin katman sayısına göre yüzey direnci. **32**
Şekil 4.7 : Sn/In mol oranı 0,20 olan ITO ince filmlerin katman sayısına bağlı olarak geçirgenlik spektrumu. **32**
Şekil 4.8 : 5 katman Sn/In oranı 0,20 olan göre optik değerleri **323**

Şekil 4.9 : 5 katman 0,20 Sn/In oranındaki ITO ince filmin a^2 karşı *hv* grafiğinde yasak bant aralığı**. 34**
Şekil 4.10 : 7 katman 0,20 Sn/In oranındaki ITO ince filmin argon ve normal ortamdaki ısıl işlem sonrası a^2 karşı *hv* grafiğinde yasak bant aralığı**. 35**
Şekil 4.11 : XRD' de alınan Sn/In oranlarının kırınımı**..... 36**
Şekil 4.12 : AFM' de alınan Sn/In oranları 0,10 (a), 0,12(b), 0,15(c), 0,20(d) ve 0,24(e) olan filmlerin morfolojileri**..... 38**
Şekil 4.13 : AFM' de alınan normal tavlama görmüş Sn/In oranları 0,10 (a), 0,12(b), 0,15(c), 0,20(d) ve 0,24(e)olan filmlerin morfolojileri**..... 39**
Şekil 4.14 : Farklı Sn/In mol oranlarındaki ITO ince filmlerin mobilite ve yüzey direnci**..... 40**
Şekil 4.15 : Sn/In mol oranlarındaki ITO ince filmlerin hava ve argon ortamında özdirenç değerleri**..... 41**
Şekil 4.16 : 5 katman için Sn/In mol oranına göre optik geçirgenlik değerleri**..... 42**
Şekil 4.17 : 5 katman için Sn/In mol oranına göre optik yansıtma değerleri **..... 42**
Şekil 4.18 : 5 katmana sahip ince filmlerin farklı Sn/In oranlarında özdirence karşılık 550 nm dalgaboyundaki geçirgenlik değerleri**..... 43**
Şekil 4.19 : 5 katmana sahip ince filmlerin farklı Sn/In oranlarında özdirence karşılık 680 nm dalgaboyundaki geçirgenlik değerleri**..... 43**

YAŞ YÖNTEMLE ITO İNCE FİLMLERİN ÜRETİMİ, ELEKTRİKSEL VE OPTİKSEL ÖZELLİKLERİNİN KARAKTERİZASYONU

ÖZET

TCO (Saydam iletken oksit), optoelektronik cihazlarda temel malzemelerdendir. TCO, güneş pillerinde ve ince filme dayalı teknolojilerde önemli gelişmeler kaydetmektedir. İndiyum kalay oksit (ITO) ince filmler, saydam ve iletken olmalarından dolayı, elektrokromik cihazlarda, ışık yayan diyotlarda, ısıl aynalarda, güneş pillerinde, elektriksel ekranlarda ve büyük dokunmatik ekranlarda yaygın olarak kullanılmaktadır.

ITO ince filmler, ticari kullanım amaçlı olarak genellikle kimyasal buhar biriktirme (CVD) ve fiziksel buhar biriktirme (PVD) teknikleriyle üretilmektedir. Sol jel kaplama yöntemi, bahsi geçen tekniklere göre düşük uygulama maliyeti, düşük enerji maliyeti, büyük alana uygulanabilirliğinin yanında özellikle kullanılan malzeme ve altlıkta esneklik sağlaması açısından alternatif bir yöntem olarak öne çıkmaktadır. Sol-jel yönteminde kaplama metotları (daldırma, rulo, sprey, döndürme), kaplama kalınlığı, kaplama başlangıç malzemeleri ve oranları, kaplama ısıl rejimi ITO ince filmlerin performansını etkileyen parametrelerdir.

Yüksek sıcaklıklarda tavlama işleminden önce indiyum oksit amorf bir yapıya sahiptir. Amorf yapılarından dolayı yapısal hatalar oluşur. Ayrıca ITO'nun yapıındaki Sn^{+4}, In^{+3} ile etkileşime geçmez böylece mobilite ve serbest elektron yoğunluğu çok düşük seviyede kalır. Bu durumda ITO'nun direnci de yüksektir. Öte yandan ITO ince filmlerde yapısal hatalar (latis hataları, gözeneklilik ve nokta hataları) oksijen eksikliğinden kaynaklanmaktadır. Yapısal hatalar optiksel saçılmalara sebep olduğundan ITO ince filmlerin saydamlığını düşürür. Amorf yapıdaki ITO ince filmlerin enerji bant aralığı da düşük seviyededir. Bir başka değişle filmlerin optik geçirgenliği düşüktür. Tavlama işleminden sonra ITO ince filmler kristal yapı kazanmaktadır. Tane boyutu büyümektedir ve tane sınırı azalmaktadır. Diğer yandan optik geçirgenlik artmaktadır. Büyük tane boyutu elektriksel direnci düşürmektedir. Kristallenmeden sonra In-O bağları bozulduğundan hem yapısal hatalar azalmakta hem de yük yoğunluğu ve mobilite artmaktadır. Argon atmosferinde ısıl işlem ile elde edilen filmlerin iletkenliği ve geçirgenliği yükselmektedir.

Tez çalışmasında, başlangıç maddesi olarak kullanılan İndiyum klorür dörthidrat ($InCl_3.4H_2O$) ve kalay klorür beşhidratın ($SnCl_4.5H_2O$) organik solüsyonlar içerisinde çözünmesiyle kaplama solüsyonu hazırlanmıştır. Çözücü olarak etanol ve katalizör olarak asetik asit kullanılmıştır. Kaplama çözeltileri, daldırma yöntemiyle cam yüzeylerde biriktirilmiştir. Kaplama katmanları 130°C sıcaklıkta 15 dk kurutulmuş ve ardından 400°C 1 saat ısıl işlem görmüştür. ITO ince filmlerin geçirgenliği ve iletkenliği Sn/In oranları ve katman sayısı açısından incelenmiştir. 1 ile 7 kaplama katmanı hazırlanmıştır ve ITO ince filmler her katman için 0.10, 0.12, 0.15, 0.20 ve 0.24 Sn/In oranlarında kaplanmıştır. Son katmandan sonra ITO ince filmler 525°C 1 saat argon ortamında tavlanmıştır. ITO ince filmlerin optoelektronik özellikleri, kristal yapıları, mikro yapıları ile morfolojik özellikleri Sn/In oranlarına ve yüzeyde biriktirilen katman sayısı açısından incelenmiştir. Filmlerin karakterizasyonları ultraviyole-görünür (UV-Vis) spektroskopi, x-ışını kırınım (XRD) yöntemi, atomik kuvvet mikroskobu (AFM), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve hall etkisi ölçümü ile yapılmıştır.

Tez kapsamında yapılan çalışmalar sonucunda, ITO ince filmlerin büyüme yönelimleri In_2O_3 yapısı ile ilişkili olarak da (222), (400) ve (440) düzlemleri olarak tespit edilmiştir. Sn/In oranı 0.10'dan 0.24'e arttığında XRD' deki ITO faz pikleri iyi bir kristallenme sonucu olarak daha şiddetli pik vermiştir. Ayrıca, tane boyutu 0,36 nm olduğu tespit edilmiştir. AFM analizinde, küçük tane boyutlu ve düşük yüzey pürüzlülüğe sahip ITO filme elde edildiği görülmüştür. ITO ince filmlerin morfolojisindeki farklılık filmlerin yapısal özelliklerini etkileyen Sn/In oranındaki farklılıktan kaynaklanmaktadır. 525°C sıcaklıkta tavlanmış ITO filmlerin stresi 0,692 olarak ölçülmüştür. Argon atmosferinde tavlanan ITO filmlerin cam yüzeye tutunması ve homojenliği artmıştır. Argon ortamında ısıl işlem ile oluşturulan ITO ince filmlerin homojenliği ve yüzey kaplaması geliştirmiştir. Ayrıca Argon ortamında tavlama ile ITO ince filmlerin enerji bant aralığının arttığı tespit edilmiştir. İndiyum kalay oksit filmlerin enerji bant aralığı yaklaşık 3,6 eV olarak hesaplanmıştır. Görünür bölgede ITO filmlerin optik geçirgenliği %88'dir.

N-tipi ITO filmlerin yüzey direnci filmlerin kalınlığının artmasıyla azalmaktadır. Yüzey direnci üzerinde katman sayısının (1, 3, 5, 7 katman) etkisi ITO filmlerin kaplama kalınlığı 40 nm' den 250 nm' ye artarken, yüzey dirençleri 2 kΩ/□ 'dan 80 Ω/□ 'ye kadar düşmüştür. Bunun yanında, filmlerin argon ortamında ısıl işlem görmesinin de filmlerin iletkenliğinin önemli bir payı bulunmaktadır. Kalay katkısının arttırılması elektriksel özelliklerini büyük bir rol oynar. Sn/In oranı 0.10'dan 0.24'e artması taşıyıcı yoğunluğunu ve mobiliteyi iyileştirmektedir. Minimum yüzey direnci olan 80 Ω/sqr, 0,24 Sn/In oranına sahip 7 katman ITO ince filmlerle elde edilmiştir.

Sonuçlar 5 katmanlı (kalınlığı 253 nm) Sn/In oranı 0.20 olan ITO ince filmlerinde optiksel ve elektriksel özellikleri arasında iyi bir denge elde edildiğini göstermektedir. Hazırlanan ITO filmlerde yüksek geçirgenlik (görünür bölgede %88) ve orta dereceli iletkenlik (3×10^{-3} Ωcm) elde edilmiştir.

WET DEPOSİTED PROCESSING OF ITO THIN FILMS AND CHARACTERIZATION OF THEİR OPTOELECTRONIC PROPERTIES

SUMMARY

Transparent Conductive Oxides (TCOs) are fundamental components in optoelectronic devices. TCOs are gaining improving importance in solar panels and in various new thin film based technologies. Indium tin oxide (ITO) thin films are used mainly in solar cells, large panel displays, electrochromic devices, light emitting diodes (LED), heat mirrors, electrical screening and touch screens and transparent conductive oxides.

The commercial grade ITO films are mostly deposited by physical deposition technics such as CVD and sputtering. Wet chemical deposition is a potential alternative to these technics due to its low cost production, low energy need, large area application and flexibility in material and substrate properties. In sol-gel process, coating application methods (dip, spray, roll, spin etr.), coating thickness, coating composition, and heat treatment temperatures are significant parameters which may affect the performance of ITO thin films.

Before sintering at high temperatures, indium tin oxide (ITO) thin films are in amorphous structure. And, due to the amorphous structure structural defects are formed. Also, Sn^{+4} in ITO structure does not completely interact with In^{+3}, thus, mobility and free carrier density are too low. At this situation, resistivity of the ITO thin films is high. On the other hand, structural defects (lattice defects, impurities and point defects) in ITO thin films are generally arised from the oxygen deficieny. Moreover, structural defects result in optical scattering and hence decrease the tranparency of ITO thin films. Optical band gap (E_g) of thin films at amorphous structure is low grade. In other words, optical transmittance of thin films are low. After annealing process, ITO thin films are obtained as crystalline structure. Grain size grows and grain boundaries decrease. In other respects, the optical transmittance rises. The large grain size leads to the decrease in electrical resistivity. Not only structual defects decrease, but also the carrier density and mobility increase due to decomposing In-O bonds after crystallization. Additionally, the transparency and conductivity of the ITO thin films which are obtained by annealing process at argon atmosphere increase.

In this thesis, coating solutions were prepared by dissolving Indiumchloridetetrahydrate ($InCl_3.4H_2O$) and tinchloride pentahydrate ($SnCl_4.5H_2O$) in organic solutions solvents. Ethanol was used as the solvent and acetic asid as

catalyst. Indium tin oxide (ITO) thin films were deposited on glass substrates by dip coating method coating layers were dried in oven at 130°C for 15 min and calcined at at air atmosphere in 400°C for 1 h. for each layer. Transparency and conductive of ITO thin films were examined in terms of film thickness and Sn/In ratio. 1 to 7 coating layers were prepared and ITO thin films were obtained by optimization of the coating sol concentration at Sn/In ratio 0.10, 0.12, 0.15, 0.20 and 0.24 for each layer. Additionally, ITO films were sintered in 525°C for 1 h. at argon atmosphere. ITO thin films were investigated with optoelectronic properties, nanocrystalline structures and microstructure properties in terms of coating layer and Sn/In ratio. Characterization of their properties were detected in x-ray diffraction (XRD) for structural properties, ultraviolet-visible (UV-Vis) spectroscopy, atomic force microscopy (AFM) for the surface morphology and microstructureand hall effect measurement and scanning electron microscopy (SEM).

It was observed that the growth directions of ITO thin films were (222), (400) and (440) relating to the In_2O_3 structure. As the Sn/In molar ratio increases from 0.10 to 0.24, the peaks of ITO phase on XRD become sharper as a result of good crystallinity. Also, ITO thin films grain size was obtained as 0,36 nm. AFM morhpology of ITO coating shows that ITO films with very small grain size and low surface roughness have been developed. In addition, the difference between the morphology of ITO thin films is due to the difference in Sn/In molar ratio that effect the structual properties of thin films.

ITO thin films which were formed at argon atmosphere were improved surface coverage and homogeneity. Energy band gaps of indium tin oxide thin films which were grown by dip coating were calculated as ~3,6 eV. Moreover, energy band gaps of ITO thin films were improved by sintering at argon atmosphere. The optical transmittances of ITO thin films were considerably higher as 88% in the visible wavelength region.

It is found out that, by increasing the film thickness, the sheet resistance of ITO thin films decreased. The sheet resistance of ITO films decreased from 2 kΩ/sqr to 80 Ω/sqr as the number of coating layers (1, 3, 5 and 7 layers) increased from 40 nm to 250 nm. Moreover, annealing at argon atmosphere makes a significant contribution for the conductivity of ITO thin films. Concurrently, the surface composition plays a substantial role in the values of the electricity. The increase at Sn/In molar ratio from 0.10 to 0.24 considerably enhance the mobility and the carrier concentration. Sheet resistance of ITO thin films were attained as low as 80 Ω/sqr in Sn/In ratio 0,24 and 7 layer.

The results showed that ITO thin films which have Sn/In:0,20 with 5 layer (thickness-170 nm) were obtained with a good balance between optical and electrical properties. Highly transparent (88% in visible region) and moderately conductive (~ 3×10^{-3} Ωcm) ITO thin films were obtained.

1. GİRİŞ

Günümüzde teknolojinin gelişmesinde en çok katkıyı sağlayan hiç şüphesiz ki yarıiletken teknolojisidir. Yarıiletken teknolojisi ile elde edilen saydam iletken oksit (Transparent Conducting Oxides, TCO) ince filmler optik geçirgenlik ve yüksek elektriksel iletkenliklerinden dolayı son yıllarda çokça çalışılmaktadır. Saydam iletken oksit tabakalar güneş hücrelerinde, dokunmatik ekranlarda [1,2], gösterge cihazları [3], elektrokromik aletlerde [4] sıkça kullanılmaktadır.

İndiyum kalay oksit (ITO) yapısından ve bileşiminden dolayı malzeme biliminde saydam iletken oksitler sınıfında yer almaktadır. ITO, hem elektriksel iletkenliği hem de görünür bölgedeki geçirgenliğinden dolayı birçok uygulama alanında yer bulmuştur. Endüstride, ITO ince filmlerin seri üretimi sıçratma (sputter) tekniğiyle ile yapılmaktadır. Vakum ortamında fiziksel biriktirme tekniği olan sıçratma tekniği ile atomik seviyede ve homojen yapıda optik özellikleri öne çıkan kaplama filmleri yaygın olarak üretilmektedir. Literatürdeki ITO ince filmler üzerine yapılan çalışmaların çoğunda da vakum kaplama metodu öne çıkmaktadır. Bunun yanında, kaplama işlemi için vakum gerektirmesi ve pahalı bir teknoloji olmasından dolayı, daha düşük maliyetli ve daha az karmaşık kaplama teknikleri arasında Sol-Jel kaplama tekniği uygun bir alternatif olarak değerlendirilmektedir. Sol-jel tekniği uygulanan bazı literatür bilgileri aşağıdaki şekilde özetlenmektedir.

Literatürde yer alan ve sol-jel prosesiyle elde edilen ITO ince filmlerin elektriksel, optik ve yapısal özellikleri incelenmiştir. Örneğin;

Hyan Chao ve Young-Hoos Yun, farklı ısıl işlem sıcaklıklarda ITO filmlerin yüzey direncini düşürdüğünü raporlamıştır. Çalışma kapsamında, sol-jel yöntemi ile cam altlıklar üzerine ITO ince filmler üretilip 500°C sıcaklıkta ısıl işlem uygulayarak ITO yüzey direncini 225 Ω/□ ölçmüştür. [8]

Seon-Soon ve arkadaşları sol-jel döndürerek kaplama metoduyla üretilen filmlerin havada, nitrojende ve oksijende 400°C tavlayarak sırasıyla $6{,}18\times10^{-3}\Omega.cm$, $1{,}09\times10^{-3}\Omega.cm$, $15{,}2\times10^{-3}\Omega.cm$ elektriksel dirence sahip olduklarını rapor etmişlerdir.[18]

Başka bir çalışmada ise, farklı In/Sn kalay oranlarında hazırladıkları ITO solü döndürerek kaplama yöntemiyle silika kaplı camlara kaplayarak elektriksel iletkenlik düşürülmüştür.[23]

Oksijen ortamında yapılan ısıl işlem ile elde edilen bir çalışmada ise, %93 geçirgenlik ile 99 Ω/□ yüzey direncine ulaşılmıştır.[24]

Cam altlık üzerine püskürterek kaplanan farklı kalay oranlarında % 91 geçirgenliğe sahip saydam ITO ince filmler üretilmiştir.[25]

Ying Li ve arkadaşları, 500° de 15 dakika ısıl işlem uygulayarak ITO ince filmlerin direncini $3{,}5\times10^{-3}\Omega.cm$ ve saydamlığını %97 olarak bulmuşlardır.[26]

Bir diğer çalışmada ise, 7×7 cmlik bir camı döndürerek kaplama tekniği ile kaplanıp 500° de ısıl işlem uygulanmış ve optik geçirgenliği %83 ölçülmüştür.[27]

Myun-sung Hwang ve arkadaşları 400ºC'de 580 nm kalınlığında ürettikleri ITO ince filmlerin sheet direncini 514 Ω/sqr olarak ölçmüştür.[28]

Sıçratma yöntemi ile 35 nm kalınlığında üretilen indiyum ince filmlerin (222) kristal büyüme gösterdiği söylenmiştir.[29]

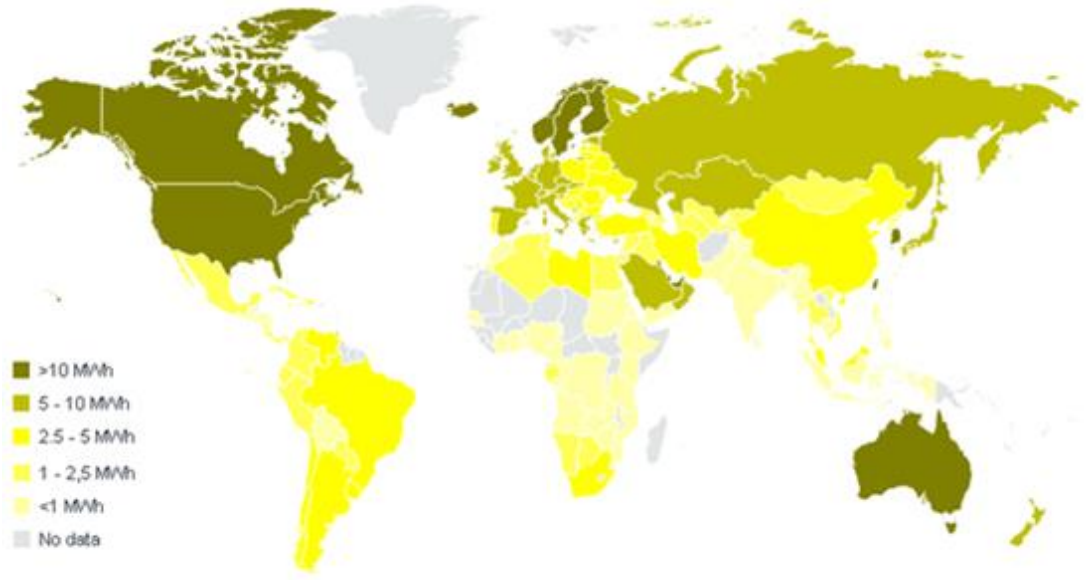
Jong Hoon ve arkadaşları, $3{,}4\times10^{-4}\Omega.cm$ direncine ve %90 geçirgenliğe sahip cam üzerine darbeli lazer kaplama yapılarak elde edilmiştir.[30]

Sunulan tez çalışmasında, geçirgenliği %88 ve üzeri olan ve $3\times10^{-3}\Omega cm$ seviyelerinde özdirençlere sahip ITO kaplamaların geliştirilmesi hedeflenmiştir. Bu kapsamda, sol-jel prosesiyle çeşitli Sn/In oranlarında ITO kaplama çözeltileri hazırlanmıştır. ITO kaplama çözeltileri daldırarak kaplama yöntemiyle cam yüzeylere uygulanarak katmanlı (1 den 7'ye) kaplamalar elde edilmiştir. Kaplamaların optik özellikleri UV-VIS spektroskopisi ile yapısal analizleri ise SEM-EDS, AFM, XRD cihazları ile incelenmiştir. Kaplamaların dirençleri hem 4-nokta prob hem de Hall ölçüm sistemi ile ölçülmüştür.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

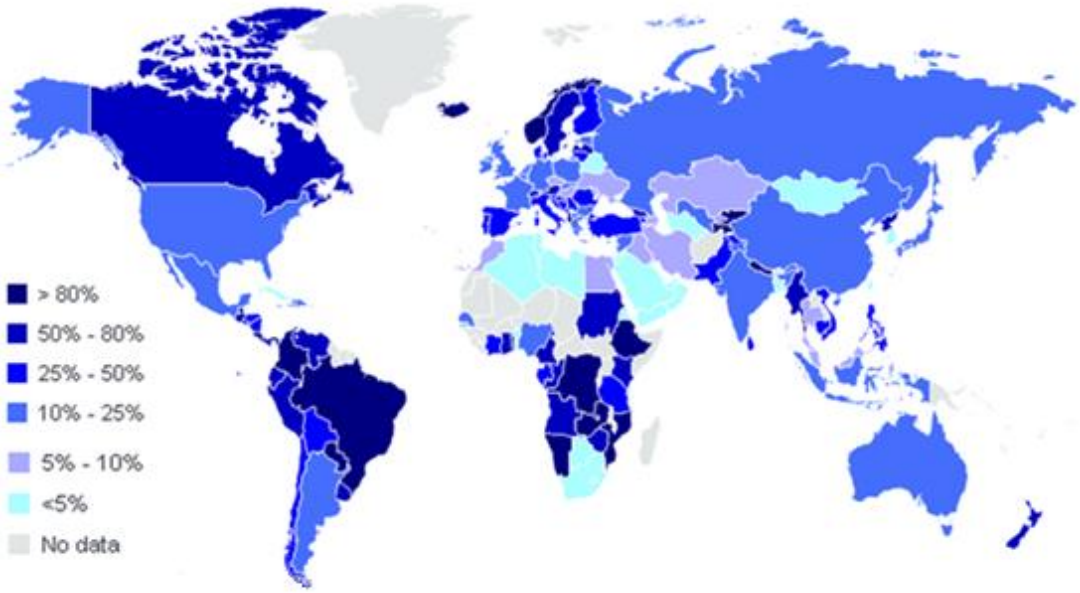
2.1 Motivasyon

Dünyanın enerji talebinin artması akademik ve endüstriyel çalışmaların çevre dostu ve daha ekonomik olan alternatif enerji kaynaklarına kaymasına sebep olmaktadır. Bu talebe bir örnek olarak Uluslararası Enerji Ajansı'nın (IEA) raporunda kişi başına düşen elektrik tüketimi Türkiye'de 10 yılda 1,11 MWh artış olması göstermektedir (Şekil 2.1).



Şekil 2. 1: Dünyada kişi başına düşen elektrik tüketimi [15].

Gelecekte enerjiyi nasıl sağlayacağız? Sorusu kafaları kurcalamaktadır. Ayrıca teknolojinin gelişmesi ile birlikte elektrik ihtiyacımız ve bağımlılığımız artmaktadır. Dünyanın bu talebi karşılamak için çevreye duyarlı, ekonomik alternatif yenilenebilir enerji kaynaklarına ihtiyaç doğmaktadır. Bu durumun bir çözümü olarak da ince film kullanılan güneş pilleri ile yeşil bir enerji düşünülebilir. (Şekil 1.2)



Şekil 2. 2: Elektrik üretiminde yenilenebilir enerjinin payı[15].

Güneş pillerinde ince filmlerin kullanılması saydam iletken oksitlerin geliştirilmesinin de yolunu açmıştır. Bunun yanında saydam iletken oksitler opto-elektronik, gaz sensörleri, ferroelektrik fotoiletken depolayıcı ve gösteri aletleri diğer önemli kullanım alanlarıdır.

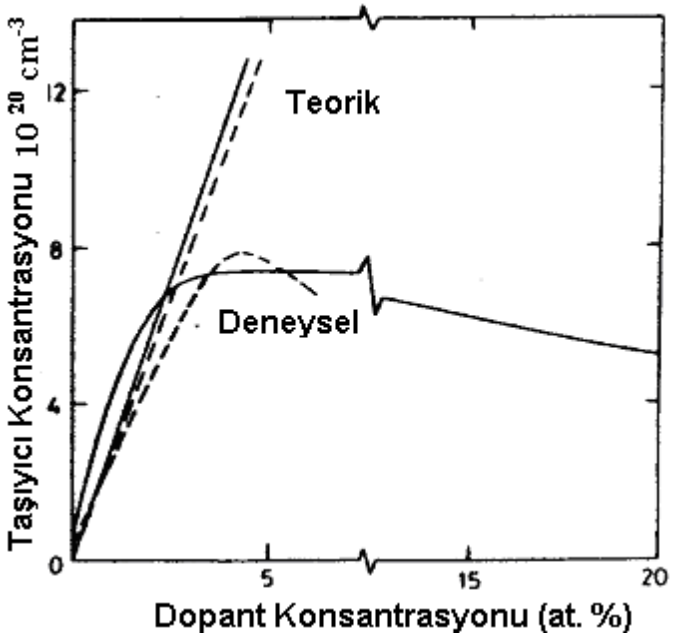
2.2 Saydam İletken Oksitler

Yalıtkan olan camın görünür bölgede optik geçirgenliğini sağlarken, aynı zamanda elektriksel iletkenliğe sahip bir malzeme olabilmesi için saydam iletken bir madde ile kaplanması gerekmektedir.

Saydam iletken oksitler, görünür bölgede optik geçirgenliği %80'den daha fazlayken aynı zamanda yüksek elektriksel iletkenliğe sahiptir. Bu, ancak stokiyometrik malzemelerde mümkün olmamaktadır. Optik geçirgenliğin iyi olması geniş bant boşluğuna olan oksit ile sağlanırken elektron hareketini de stokiyometrik olmayan dopantlar ilavesi ile gerçekleştirilmektedir. N-tipi saydam iletken oksitler arasında kalay katkılı indiyum oksit (ITO), alüminyum katkılı çinko oksit (AZO), antinom katkılı kalay oksit (ATO), florür katkılı kalay oksit (FTO), niobyum katkılı titanyum oksit yer almaktadır.

Katkılanmanın saydam iletken filmlerdeki etkinliğini incelediğimizde bunun daha çok dopant ve matris oksitle ilintili olduğu görülmektedir. Taşıyıcı konsantrasyonunun dopant konsantrasyonu ile olan ilişkisi teorik ve deneysel olarak

Şekil 2.3' de verilmektedir. İletken oksitlerin taşıyıcı konsantrasyonu yaklaşık 10^{18}-10^{21} cm^{-3} arasında değerler almaktadır. [39][40]



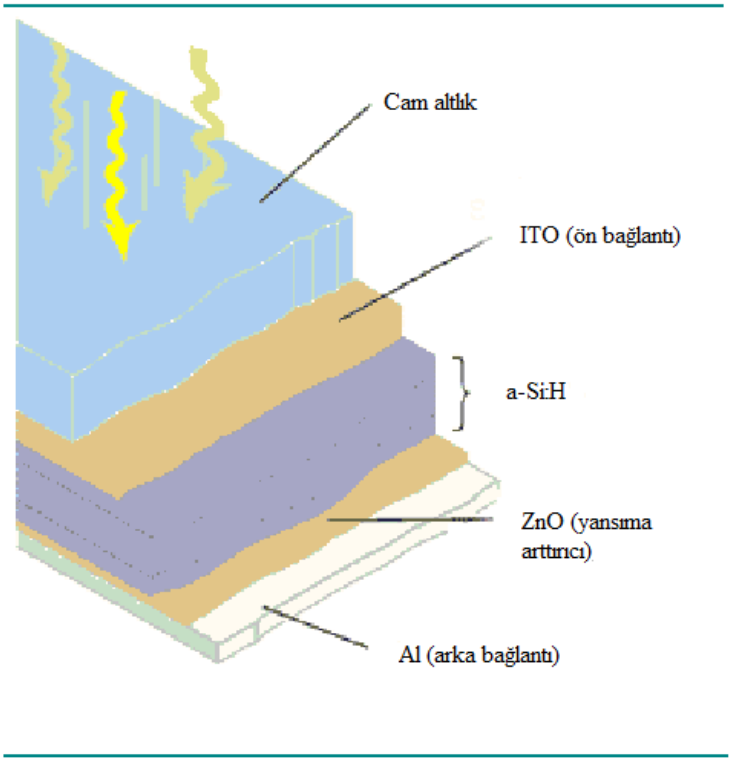
Şekil 2. 3: Teorik olarak hesaplanmış ve deneysel olarak bulunmuş taşıyıcı ile dopant yoğunluğunun değişimi (Sn:---,Sb:--)[39].

Optiksel olarak yansıma bölgesi ince filmin yüzey pürüzlülüğünden ve kalınlıktan dolayı artmaktadır. Serbest taşıyıcılardan kaynaklı olarak absorbsiyonu yaklaşık %1-2 arasında olmaktadır. Bu durum yakın IR bölgede daha mühimdir [39,40].

Saydam iletken oksitler, günümüzde birçok uygulama alanında kullanılmaktadır. Bunlardan bazıları saydam elektrotlarda, görüntü sensörlerinde, sıvı kristal ekranlarda (LCD), düşük emisyonlu yüzeylerde, lazerlerde, foto diyotlar, anti-reflektif kaplamalarda ve eletrokromiklerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunların yanında yeşil enerjinin önemli bir alanı olan güneş enerjisinde kullanılmak üzere güneş pillerinde de yaygın olarak bulunmaktadır. Şekil 2.4'te bir örnek olarak a-Si:H güneş pilinin şematik olarak verilmektedir.

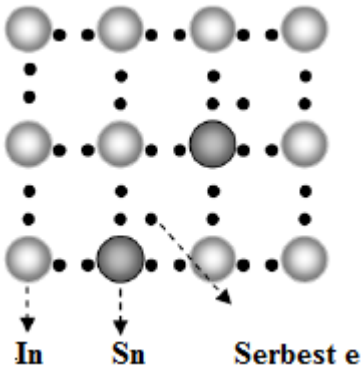
2.2.1 ITO'nun yapısal özellikleri

ITO, hem iletken hem de saydam olması özelliğinden dolayı (E_g>3,5 eV) geniş bant boşluklu uygun şekilde katkılanmış çokça üzerinde çalışılan bir saydam iletken oksittir. ITO, kalay (Sn) atomu katkılanması ile elde edilen bir n tipi yarı iletkendir (Şekil 2.3). In_2O_3' ün kafes yapısı normal basınç ve oda sıcaklığında birim kafesinde 80 atom bulunan kübik bikspayt yapısında olup 4 anyonundan biri kayıptır. 1,0118 nm latis parametresine sahiptir. Yoğunluğu 7,12 g/cm^3' tür [21].



Şekil 2. 4: a-Si:H ince film güneş pilinin şeması[40].

İndiyum oksit yığın halde bir yapı sergilerken kalay katkılanmış indiyum oksit filmler de bu yapıyı göstermektedir. Üretim koşullarına bağlı olarak latis sabitinde farklılıklar görülmektedir.[39]



Şekil 2. 5: n-tipi yarıiletken kafes yapısı.

İndiyum okside kalay katkılanması gibi dışarıdan bir madde ile katkılayarak yük taşıyıcıların yoğunluğu arttırılabilir. Kalay atomları indiyum oksit kafese katkılanmasıyla, Sn^{+2} katyonları In^{+3}'ün yerini almaktadır. In_2O_3 yapısına % 5-6 oranında Sn katkılandığında, Sn^{+4} iyonunun iyonik yarıçapı 0,71 °A olurken, In^{+3}

iyonunun iyonik yarıçapı 0,81 °A'dur. Buna rağmen latis sabitinde % 0,05 kadar bir genişleme olmaktadır [21,22].

2.2.2 ITO'nun elektriksel özellikleri

Serbest taşıyıcılar ITO ince filmlerde, 4 değerlikli kalay atomu ve 2 değerlikli oksijen boşluklarından kaynaklanan iki farklı mekanizmanın etkisiyle oluşur. Serbest taşıyıcı yoğunluğunun biksbayt yapı içinde bulunan hatalarla bağıntılıdır. Frank ve Köstlin çalışmalarında 5 temel kafes hatası belirlemişlerdir. Empürite iyonları ve yeralan konumlu kalay (Sn^{*}), nötral kusurlar ($Sn_2{}^{*}Oi^{n}$) ve oksijen boşluğu bunlardan birkaçıdır.[21]

ITO ince filmlerinde dirençleri arttırılan kalay yoğunluğu ile azalmakta ama belli bir yoğunlukta artmaya başlamaktadır. ITO ince filmler genellikle taşıyıcı yoğunluğu $\sim 10^{21} cm^{-3}$ ve mobilite 15-40 $cm^2V^{-1}s^{-1}$ arasında ve iletkenliği ise 7×10^{-5}-5×10^{-6} Ωcm arasında değişkenlik göstermektedir [39]

2.2.3 ITO'nun optiksel özellikleri

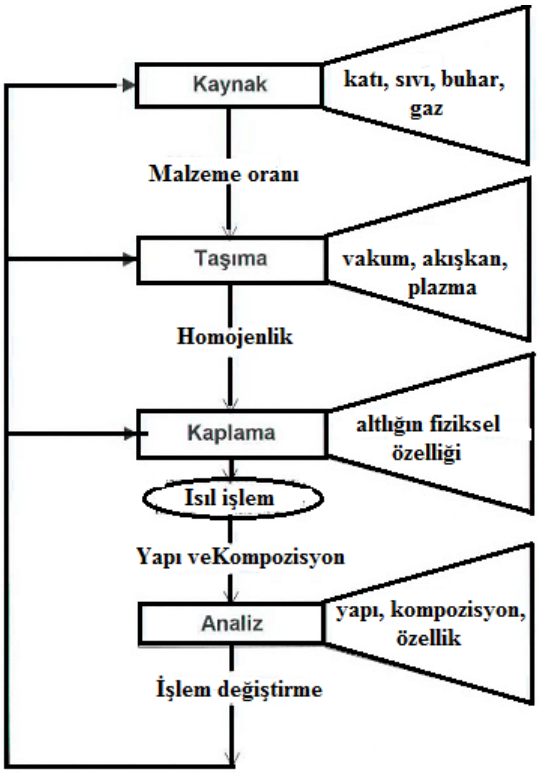
ITO ince filmlerin direkt optik bant aralığı 3.5 eV' den büyük değerler almaktadır. Görünür bölgede ve yakın IR bölgede optik geçirgenlik % 80' in üzerindedir. Yansıma ise foton kayıplarında dolayı oluşmaktadır. Görünür bölgedeki absorbsiyon %2 civarında kalmaktadır ve bu bölgedeki refraktif indeks 1,8-2,1 arasında olmaktadır. Camla ilişkilendirildiğinde yüksek refraktif indeksi vardır. [40]

Yüksek yük taşıyıcı yoğunluğunu serbest elektronlar ve oksijen boşlukları oluşturmakta ama bunların artışı aynı zamanda absorbsiyona neden olmaktadır. 1 μm'nin üzerinde (plazma dalgaboyundan dolayı) uzun dalgaboyularında ITO ince filmler metal gibi davranış sergilemektedir.[39]

2.2.4 İnce filmler

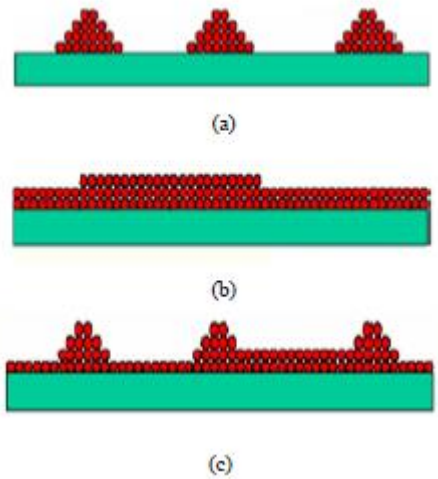
İnce film altlıklar üzerine 100°A ile birkaç μm arasında değişen kalınlıklardaki kaplamalardır. İnce filmler, bir malzemenin yüzeyine kaplandığında kendilerinin tek başına sahip olamayacağı optik, manyetik, elektriksel, mekaniksel alanlarda özelliklerini geliştirmektedir.

İnce film oluşturulurken ilk önce filmin kaynağı sağlanır ve malzeme belirli bir oranla alttaşa taşınır, kaplama oluşturulur, bazen ısıl işleme tabi olur ve üretilen filmin analizi yapılır (Şekil 2.3).



Şekil 2. 6: İnce film işlem basamakları[9].

Şekil 2.4 de olduğu gibi, ince film, yüzeyinde 3 farklı büyüme olabilir; ilki adalar halinde büyüme[10], ikincisi ve ideal büyüme olan tabakalar halinde büyüme[11], ve üçüncü büyüme ise hem ada hem de tabaka halinde büyümelerin olduğu karma bir büyümedir.[12].



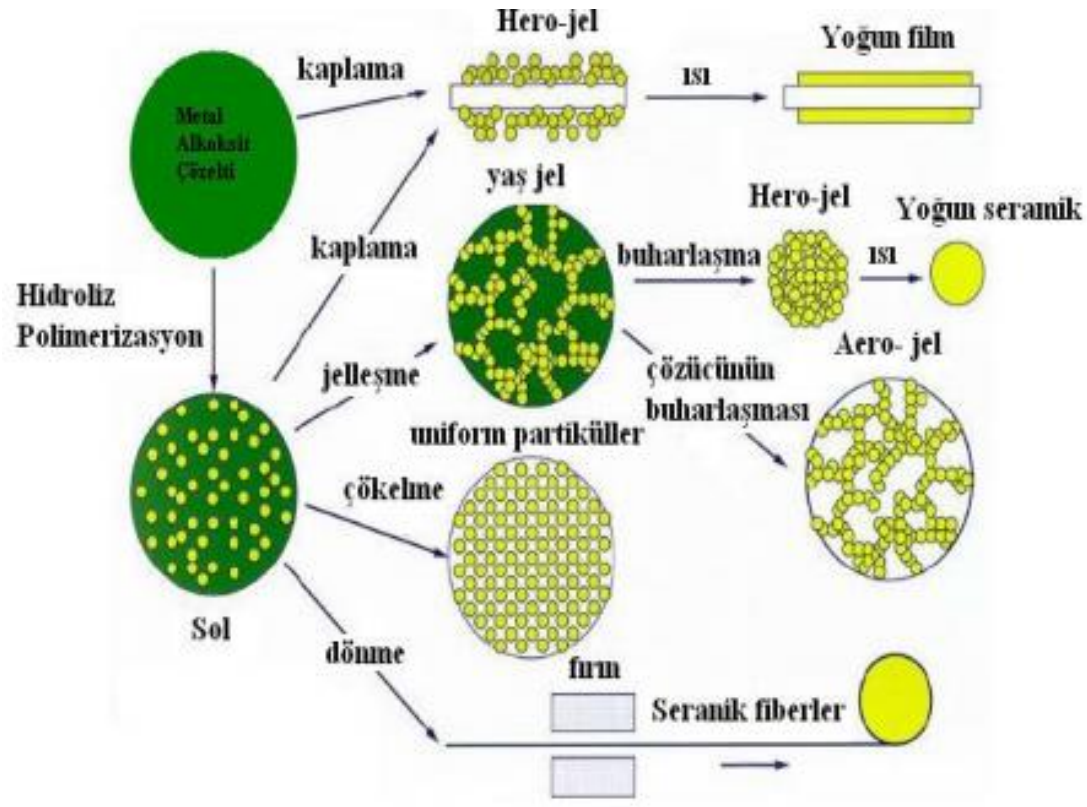
Şekil 2. 7: İnce filmlerin yüzey üzerinde büyüme çeşitleri: (a) Adalar halinde büyüme,(b) Tabaka halinde (c) Hem tabaka hem de ada halinde büyüme [13].

2.3 İnce Film Üretim Teknikleri

İnce film nasıl kaplandığına ve kaplanacak yüzeyin istenilen özelliklerine göre nasıl geliştirileceğine göre belirlenmektedir. Öte yandan, kaplama özellikleri kaplamanın hangi malzemeyle yapıldığına ve kaplama yapılacak olan malzeme arasındaki etkileşimlere bağlıdır [14].

2.3.1 Sol-jel yöntemi

Sol-jel yöntemi, düşük sıcaklıklarda ve katı malzeme hazırlanması esasına dayanan ince film hazırlama yöntemlerinden biridir [5].



Şekil 2. 8: Sol-jel yöntemi ve bu yöntemle elde edilen malzemeler [33,34].

Sol-jel, sol ya da koloidal süspansiyonlardan oluşan jel işlemlerinin geniş bir alanını kapsar. Kolloid, katı malzemenin çözücüsü olmayan sıvı bir madde içerisinde dağılmış olduğu süspansiyondur. Sol, katı malzemelerin sıvılar içindeki süspansiyonudur. Molekül çözelti içinde genişleyerek makro boyutta oluşuyorsa buna jel denir. Sol-jel oluşumu bileşimin, sıvı bir "sol" fazdan katı bir "jel" faza geçişini kapsar.[6]

Sol-jel yöntemi ile filmin mikro yapısına, kimyasal homojenliğine ve kalınlığa müdahale edilerek arzu edilen değerlere ulaşmak daha hızlı, etkili ve ucuz olarak sağlanmaktadır. Filmlerin istenilen boyutlarda, kontrollü bir şekilde üretilmesi mümkündür. Şekil 2.6' da sol-jel yöntemiyle üretilen filmlerin oluşturulması görülmektedir.

2.3.2 Sol-jel yönteminde kullanılan bileşenler

Sol-jel yönteminde kullanılan bileşenler; ön başlatıcılar, çözücüler ve katalizörler olmak üzere üç grupta incelenebilir.

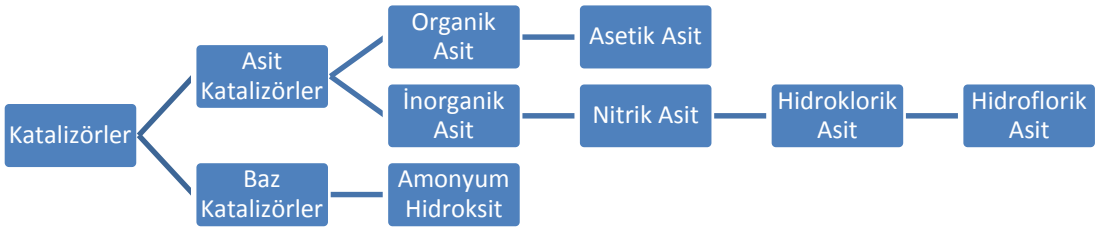
Ön başlatıcılar: Metal tuzları ve alkoksitler başta olmak üzere, çözünebilen tüm malzemeler sol-jel yöntemi için kullanılabilir. Metal tuzlarının genel gösterimi M_mX_n şeklinde ve M metal, X bir anyonik grup m ve n de stokiyometrik sabitlerdir. Metal tuzlarına örnek olarak $InCl_3$ verilebilir. Metal alkoksitler $M(OR)_n$ genel formülü ile gösterilir. Yüksek elektronegatif OR grubu nedeniyle metal alkoksitler reaksiyonlarda aktiftirler.[16]

Alkol R(OH)	**Alkoksit**	**"OR" kısaltması**
Metanol CH_3OH	Metoksit	OMe
Etanol C_2H_5OH	Etoksit	OEt
1, propanol (n- propanol) C_3H_7OH	1-propoksit (n- propoksit)	OPr^1
2, propanol (izo- propanol) C_3H_7OH	2- propoksit (izo-propoksit)	OPr^s
1, butanol (n-butanol) C_4H_9OH	1 bütoksit (n- bütoksit)	OBu^n
2, butanol C_4H_9OH	2 bütoksit (sec- bütoksit)	OBu^s
2, metil propanol (izo- bütanol) C_4H_9OH	2, metil propoksit (izo- bütoksit)	OBu^i
2, metil- prop,2,ol (tertio- bütanol) $C_4H_9(OH)$	Tertio bütoksit	OBu^t

Şekil 2. 9: Alkoksitlerin adlandırılması [16].

Çözücüler: Ön başlatıcının türüne göre çözücü su veya organik bir çözücü olabilir. Çözücü olarak metal tuzları için su, metal alkoksitler için alkoller kullanılır. Genellikle, CH_3OH (metanol), C_2H_5OH (etanol), C_3H_5OH (propanol), C_4H_9OH (bütanol) gibi alkoller sol-jel yönteminde çözücü olarak kullanılırlar.

Katalizörler: Asit ve baz olmak üzere iki gruba ayrılan katalizörler sol-jel yönteminde kullanılırlar. Yaygın olarak kullanılan bazı katalizörler Şekil 2.6'da verilmiştir.



Şekil 2. 10: Bazı Katalizörler[17].

Hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları solün hazırlanmasındaki iki ana reaksiyondur.

Hidroliz reaksiyonu:

$$M(OR)_4 + H_2O \rightarrow HO\text{-}M(OR)_3 + ROH \qquad (2.1)$$

ROH, bir alkol grubudur. Tepkime su ve katalizör miktarına bağlı olarak tüm OR grupları OH olana kadar devam eder.

$$M(OR)_4 + 4H_2O \rightarrow HO\text{-}M(OR)_4 + 4ROH$$

Kondenzasyon reaksiyonu:

$$(OR)_3M - OH + HO - M(OR)_3 \rightarrow (OR)_3M - O - M(OR)_3 + ROH \qquad (2.2)$$

şeklinde gerçekleşen reaksiyon sonucu çıkan ürünler, hidroliz uğrar ve bu ürünler tekrar birleşirse kondenzasyonu meydana gelir.[19]

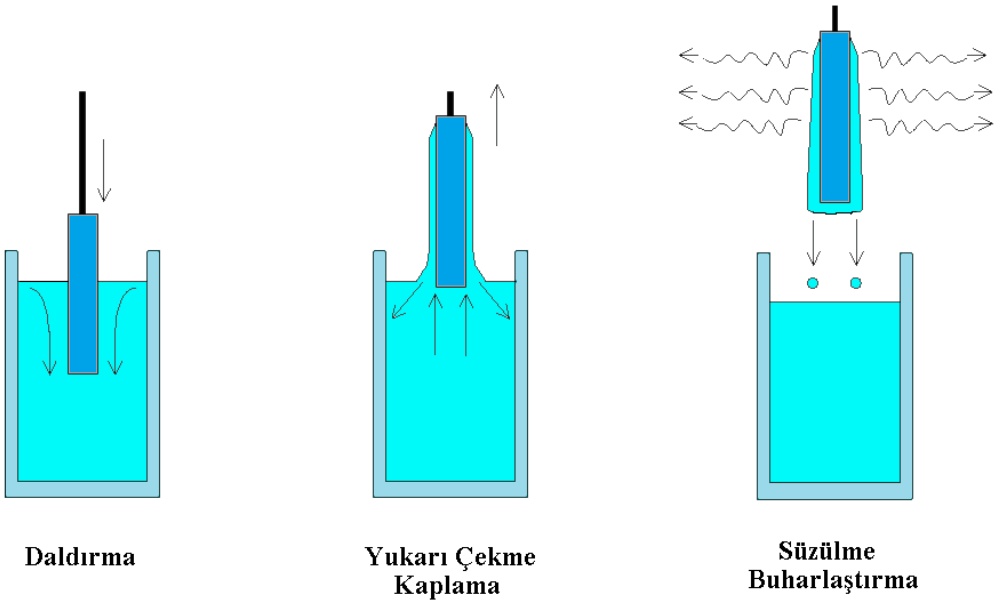
2.3.3 Sol-jel yönteminde kullanılan kaplama yöntemleri

Sol-jel yöntemi ile hazırlanan kaplama çözeltileri çeşitli yöntemlerle altlıklara uygulanırlar. Bunlardan bazıları; daldırma tekniği, döndürme tekniği, püskürtme

tekniği ve rulo kaplama tekniği vb.dir. Bu teknikler arasından en homojen kaplama tekniği Daldırarak Kaplama yöntemidir.

2.4 Daldırma ile Kaplama Yöntemi

Daldırarak kaplama yönteminde altlık sol içerisine daldırarak kontrollü olarak belirli bir çekiş hızında geri çekilir. Oluşan ıslak film tabakası çözücünün buharlaşması sonucu ince film yüzeyde oluşmuş olur. Bu yöntemde önemli olan sabit bir hızla daldırılıp çıkarılmasıdır. Mekanik bir sistem ile bu yapılır.



Şekil 2. 11: Daldırarak kaplama yöntemi.

Daldırma yöntemi daldırma, yukarı çekme, kaplama, süzülme ve buharlaştırma aşamalarından oluşur. Isıl işlem uygulanarak film yoğunlaştırılır.

Kaplamanın çekiş hızı (U), kompozisyonda bulunan sol içeriği, çözeltinin viskozitesi (η) ve solün yoğunluğu (ρ) kaplama kalınlığını etkileyen faktörlerdir:

$$d = C_1 \left(\frac{\eta U}{\rho g} \right)^{1/2} \tag{2.40}$$

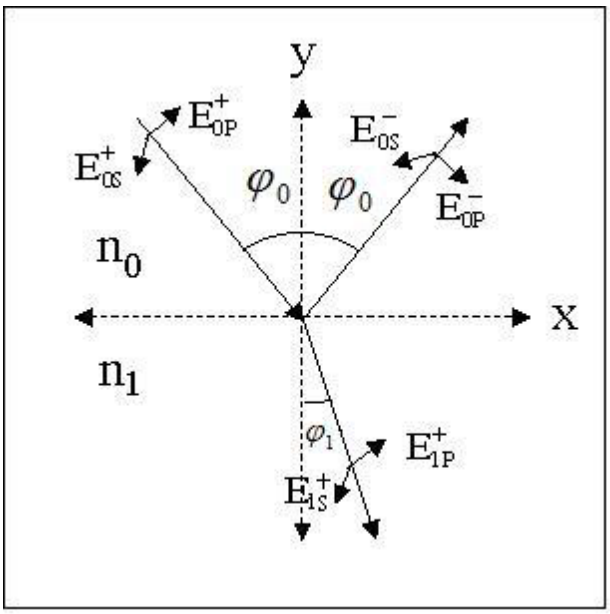
Olarak hesaplanır ve burada C_1=0,8 (Newtonian sıvılar için) dir.[21]

2.5 İnce filmlerin Optik Özellikleri

Homojen bir ortamdan geçerken doğrusal ve sabit yönde ilerleyen ışık farklı bir ortamın yüzeyi ile karşılaştığında örneğin ince film ile doğrultusunu değiştirir. Ortam değişikliğine uğrayan ışın yansıma, kırılma, soğurma ve saçılma gibi olaylar meydana gelir. Bir elektromanyetik dalga olan ışık maxwell denklemlerini sağlar.

Bir dielektrik ortamın ayırma yüzeyine doğal ışık gelirse fazları aynı olmayan iki tane titreşimden oluştuğu düşünülür. Bunlardan birinin elektrik alan vektörü geliş düzlemine (ışığın geliş doğrultusu ile ayırma yüzeyinin normalini kapsayan düzlem) dik (s) diğeri ise geliş düzlemine paralel (p) polarize denir. Elektrik alan vektörünün gelme düzlemine dik, manyetik alan vektörünün geme düzleminde olduğu duruma transverse elektrik (TE mode) ya da polarizasyonun s bileşeni adı verilir. Eğer manyetik alan vektörü gelme düzlemine dikse transverse manyetik (TM mode) ya da polarizasyonun p bileşeni denir. [32]

Elektromanyetik dalga $z = 0$ yüzeyine düşünülürse, $x - z$ geliş düzlemi, φ_0 geliş açısı ve φ_1 kırma açısı olmak üzere koordinat sistemi' de gösterilmiştir.



Şekil 2. 12: Sınır noktasına gelen, geçen ve yansıyan elektromanyetik dalga.

Yüzeye gelen dalganın elektrik vektörlerinin genlikleri iki bileşen için E_{op}^{+} ve E_{os}^{+} olmaktadır. Yansıyan dalga E_{op}^{-} ve E_{os}^{-}, geçen dalga E_{1p}^{+} ve E_{1s}^{+}'dir. Z=0'da

alınan sınırda, x- ve y- yönündeki elektrik ve manyetik vektörlerin toplam bileşenleri:

$$\begin{aligned} E_{0x} &= \left(E_{0P}^{+} + E_{0P}^{-}\right)\cos\varphi_0 \\ E_{0y} &= E_{0S}^{+} + E_{0S}^{-} \\ H_{0x} &= n_0\left(-E_{0S}^{+} + E_{0S}^{-}\right)\cos\varphi_0 \\ H_{0y} &= n_0\left(E_{0P}^{+} - E_{0P}^{-}\right) \end{aligned} \qquad (2.18)$$

olarak yazılır ve ışının ilk geldiği ortam için

$$\begin{aligned} E_{1x} &= E_{1P}^{+}\cos\varphi_1 \\ E_{1y} &= E_{1S}^{+} \\ H_{1x} &= -n_1 E_{1S}^{+}\cos\varphi_1 \\ H_{0y} &= n_1 E_{1P}^{+} \end{aligned} \qquad (2.19)$$

olmaktadır. Sınır koşullarında her bir denklem çifti içinde elimine edilerek yansıma ve geçirme katsayılarını veren denklemler elde edilebilir:

$$r_{1P} = \frac{E_{0P}^{-}}{E_{0P}^{+}} = \frac{n_0 \cdot \cos\varphi_1 - n_1 \cdot \cos\varphi_0}{n_0 \cdot \cos\varphi_1 + n_1 \cdot \cos\varphi_0} \qquad (2.20)$$

$$t_{1P} = \frac{E_{1P}^{+}}{E_{0P}^{+}} = \frac{2n_0 \cdot \cos\varphi_0}{n_0 \cdot \cos\varphi_1 + n_1 \cdot \cos\varphi_0} \qquad (2.21)$$

$$r_{1S} = \frac{E_{0S}^{-}}{E_{0S}^{+}} = \frac{n_0 \cdot \cos\varphi_0 - n_1 \cdot \cos\varphi_1}{n_0 \cdot \cos\varphi_0 + n_1 \cdot \cos\varphi_1} \qquad (2.22)$$

$$t_{1S} = \frac{E_{1S}^{+}}{E_{0S}^{+}} = \frac{2n_0 \cdot \cos\varphi_0}{n_0 \cdot \cos\varphi_0 + n_1 \cdot \cos\varphi_1} \qquad (2.23)$$

Fresnel denklemleri, bir düzlem üzerine gelen ışının kırılma ve yansıma oranlarını verirler. Burada da r_{1p} ve r_{1s} Fresnel yansıma katsayıları t_{1p} ve t_{1s} ise Fresnel geçirme katsayılarıdır. Denklem 2.20 - 2.23'ten $t_{1p} = 1 + r_{1p}$ ve $t_{1s} = 1 + r_{1s}$ olduğunu görülmektedir ve $n_0 > n_1$ durumunda da t_{1p} ve t_{1s} 1'i aşmaktadır.

Poynting teoremi, her ortamdaki enerjiyi düşündüğümüzde enerji korunumu için düşünülebilir. Enerji, S ile belirtilen Poynting vektörü tarafından:

$$S = \frac{c}{4\pi}\left[E \times H\right] \qquad (2.24)$$

$$S = \frac{c}{4\pi} n\left|E\right|^2 \qquad (2.25)$$

olarak gösterilebilir.

Yansıma faktörü

$$R_P = \frac{\left(E_{0P}^{-}\right)^2}{\left(E_{0P}^{+}\right)^2} = r_{1P}^2 \qquad R_S = \frac{\left(E_{0S}^{-}\right)^2}{\left(E_{0S}^{+}\right)^2} = r_{1S}^2 \tag{2.26}$$

olarak yansıyan ve gelen enerjilerin oranı olarak tanımlanır.

Geçirgenlik faktörü ise:

$$T_P = \frac{n_1\left(E_{1P}^{+}\right)^2}{n_0\left(E_{0P}^{+}\right)^2} = \frac{n_1}{n_0}t_{1P}^2 \qquad T_S = \frac{n_1\left(E_{1S}^{+}\right)^2}{n_0\left(E_{0S}^{+}\right)^2} = \frac{n_1}{n_0}t_{1S}^2 \tag{2.27}$$

yazılır.

Normal geliş için izotropik ortamda, yansıma ve geçirgenlik katsayıları, kırma indisleri cinsinden tanımlanabilir:

$$R_P = R_S = \left(\frac{n_0 - n_1}{n_0 + n_1}\right) \tag{2.28}$$

$$T_P = T_S = \frac{4n_0n_1}{\left(n_0 + n_1\right)^2} \tag{2.29}$$

Fresnel katsayıları snell yasalarının kullanımı ile aşağıdaki denklemlere dönüşür:

$$r_{1P} = \frac{\tan\left(\varphi_1 - \varphi_0\right)}{\tan\left(\varphi_1 + \varphi_0\right)} \tag{2.30}$$

$$t_{1P} = \frac{2\sin\varphi_1 \cdot \cos\varphi_0}{\sin\left(\varphi_1 + \varphi_0\right)\cdot\cos\left(\varphi_1 - \varphi_0\right)} \tag{2.31}$$

$$r_{1S} = \frac{\sin\left(\varphi_1 - \varphi_0\right)}{\sin\left(\varphi_1 + \varphi_0\right)} \tag{2.32}$$

$$t_{1S} = \frac{2\sin\varphi_1 \cdot \cos\varphi_0}{\sin\left(\varphi_1 + \varphi_0\right)} \tag{2.33}$$

2.5.1 Soğurucu ortamın ışığı yansıtması ve geçirmesi

Kırılma indisi n olan saydam bir ortamda ($\lambda x, \mu y, vz$) yönünde ilerleyen ω açısal hızına sahip bir dalganın elektrik alan vektörü;

$$E = E_0 exp\left\{i\omega\left[t - \frac{n(\lambda x+\mu y+\nu z)}{c}\right]\right\} \qquad (2.34)$$

olarak belirlenir. Elektrik alan vektörünün, soğurucu ortamdaki ifadesi;

$$E = E_0 exp\left\{i\omega\left[t - \frac{\alpha(\lambda x+\mu y+\nu z)}{c} + \frac{i\beta(\lambda' x+\mu' y+\nu' z)}{c}\right]\right\} \qquad (2.35)$$

olmaktadır ve buradaki $(\lambda' x + \mu' y + \nu' z)$ maksimum sönümün yönüdür. Normal geliş için dalga ifadesi

$$E = E_0 exp\left\{i\omega\left[t - \frac{(n-ik)(\lambda x+\mu y+\nu z)}{c}\right]\right\} \qquad (2.36)$$

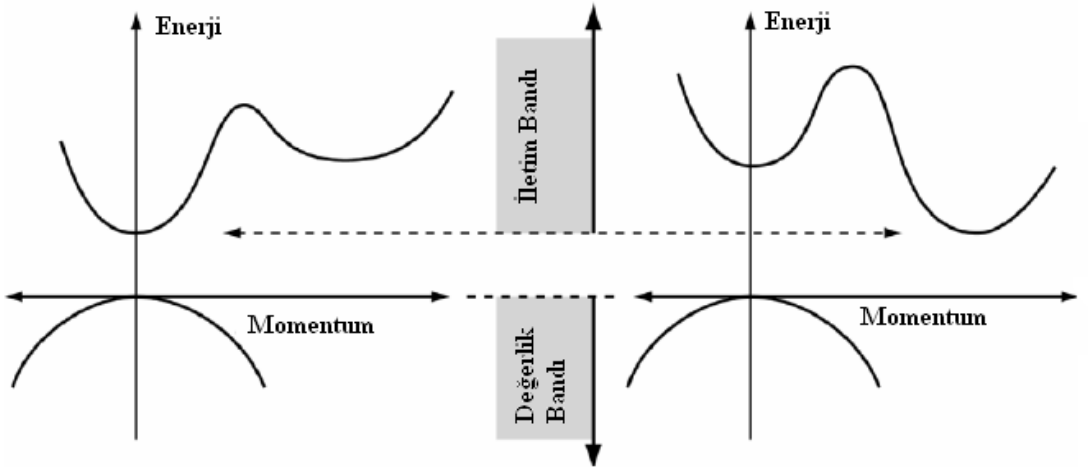
olur çünkü bu durumda maksimum azalma yönü ile yayılmanın yönü aynıdır. Denklemde k enerji soğurmasını açıklamaktadır ve bu da ortamdaki dalganın genliğindeki azalmanın exp (-2πk) olduğunu gösterir. Denklem 2.33'de α ve β değerleri ortamdaki ilerleme yönüne dolayısıyla geliş açısına bağlıdır. Geliş açısı θ ve sabit fazlı düzlemlerde sabit genlikli düzlemler arasındaki açı da φ ise, direk olarak dalga denkleminden

$$\alpha^2 - \beta^2 = n^2 - k^2 \qquad (2.37)$$

$$\alpha\beta cos\phi = nk$$

$$sin\theta = \alpha cos\phi$$

yazıldığında soğurucu ortama giren dalganın yayılma denklemi; saydam ortamın kırılma indisi n yerine sanal kırılma indisi (n-ik) konularak bulunur.[32]



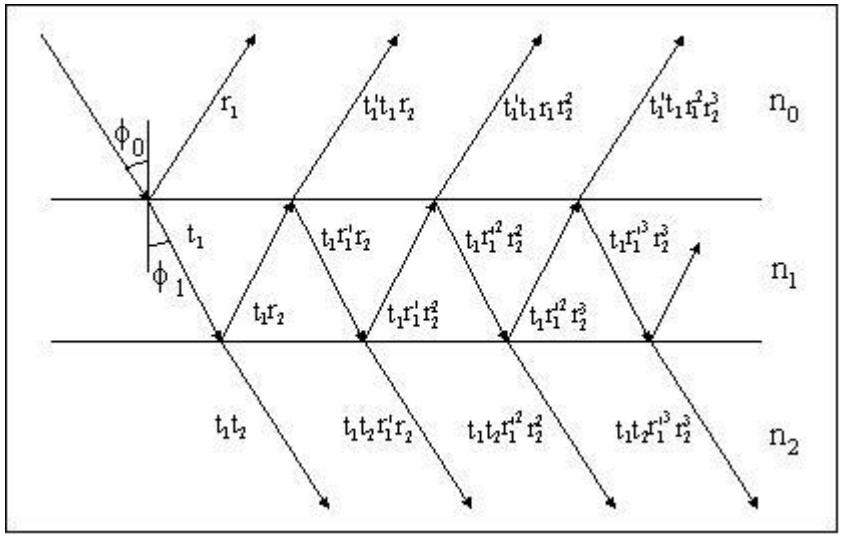
Şekil 2. 13: Direkt geçişli ve dolaylı geçişli bant aralıklarının görünümü [37].

Amorf ve kristal yarıiletkenlerde değerlik bandında bulunan bir elektronun bir foton soğurduğunda fotondan elde ettiği enerji ile iletkenlik bandına atlar.(Şekil 2.13) Bir

malzemenin optiksel özellikleri direkt veya dolaylı geçişli bant aralığına sahip olmasıyla anlaşılır. Böylece malzemenin hangi alanda kullanılabileceği belirlenmiş olunur.

2.5.2 Tek kat filmin ışığı yansıtması ve geçirmesi (toplama metodu)

Işın film yüzeyine geldiğinde bir kısmı geldiği ortama geri yansır bir kısmı diğer ortama geçer. Işının, yansıyan ve geçen olarak ikiye ayrılması her yeni ara yüzeyle karşılaşması durumunda çoklu yansıyan ve çoklu-geçen elemanlarının toplanmasıyla oluşur.



Şekil 2. 14: Bir filme gelen ışığın çoklu yansıma ve geçişleri.

λ dalgaboyunda ve tek genlikli paralel ışık demeti paralel kenarlı, homojen, izotropik film kalınlığı d ve n_1 indisli malzeme bulunan n_2 kırma indisli bir düzlem üzerine düştüğünde Şekil 2.14'deki gibi bir yol izler.

n_0 ortamından yansıyan ışınların genlikleri $t_1t_1'r_2$, $-t_1t_1'r_1r_2^2$, $t_1t_1'r_1^2r_2^3$, … ve geçen genlikleri ise t_1t_2, $-t_1t_2r_1r_2$, $t_1t_2r_1^2r_2^2$, … olmaktadır. δ_1 filmin bir yanından çıktığı yere kadar geçen ışının faz değişimidir:

$$\delta_1 = \frac{2\pi}{\lambda} n_1 d_1 \cos\varphi_1 \qquad (2.38)$$

şeklindedir. Yansıyan genlik :

$$R = r_1 + t_1t_1'r_2e^{-2i\delta_1} - t_1t_1'r_1r_2^2e^{-4i\delta_1} + \ \ldots\ldots = \frac{r_1 + t_1t_1'r_2e^{-2i\delta_1}}{1 + r_1r_2e^{-2i\delta_1}} \qquad (2.39)$$

Olmakta zamana bağlı terim ihmal edilmektedir. Geçen genlik ise:

$$T = t_1 t_2 e^{-i\delta_1} - t_1 t_2 r_1 r_2 e^{-3i\delta_1} + t_1 t_2 r_1^2 r_2^2 e^{-5i\delta_1} - \ ..... = \frac{t_1 t_2 e^{-i\delta_1}}{1 + r_1 r_2 e^{-2i\delta_1}} \quad (2.40)$$

Şeklinde ifade edilebilir.

Yansıma ve geçirgenlik değerlerini fresnel katsayıları ile düzenlendiğinde:

$$R = \frac{\left(n_0^2 + n_1^2\right)\left(n_1^2 + n_2^2\right) - 4n_0 n_1^2 n_2 + \left(n_0^2 - n_1^2\right)\left(n_1^2 - n_2^2\right)\cos\left(2\delta_1\right)}{\left(n_0^2 + n_1^2\right)\left(n_1^2 + n_2^2\right) + 4n_0 n_1^2 n_2 + \left(n_0^2 - n_1^2\right)\left(n_1^2 - n_2^2\right)\cos\left(2\delta_1\right)} \quad (2.41)$$

$$T = \frac{8n_0 n_1^2 n_2}{\left(n_0^2 + n_1^2\right)\left(n_1^2 + n_2^2\right) + 4n_0 n_1^2 n_2 + \left(n_0^2 - n_1^2\right)\left(n_1^2 - n_2^2\right)\cos\left(2\delta_1\right)} \quad (2.42)$$

şeklindeki ifadeye dönüşür.[32]

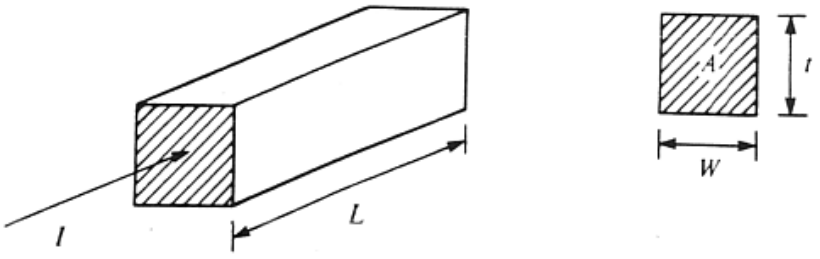
2.6 Elektriksel İletkenlik

Yarıiletkenler metallerin aksine sıcak bir ortamda daha iletkenlerdir. Yarıiletkenlerin iletkenliği elektronların yer değiştirmelerinden kaynaklanır bu durum onları iyonik iletkenlerden ayırır.

Direnç, yarıiletkenin geometrisinin aynı zamanda özdirencin veya iletkenliğin bir fonksiyonundur. Yarıiletkenler için ohm yasası,

$$V = I_k R = \left(\frac{\rho L}{A}\right) I_k = \left(\frac{L}{\sigma A}\right) I_k \quad (2.43)$$

ile gösterilir. L iletkenin uzunluğu ve A kesitidir.



Şekil 2. 15: Bir filmin dikdörtgen olarak kesiti.

$$R = \left(\frac{\rho L}{A}\right) \qquad \mathrm{A} = Wt \qquad R = \left(\frac{\rho}{t}\right)\left(\frac{L}{W}\right) = R_s\left(\frac{L}{W}\right) \quad (2.44)$$

Burada A kesit alanı örneğin genişlik (W) ve kalınlığın (t) çarpımını göstermektedir. Bu formül ile gösterildiği gibi R_s (yüzey (sheet) direnci) malzemenin kalınlığı ile

orantılıdır ve L/W birimsiz olarak düşünülürse yüzey direnci birim alandaki direnç miktarı (ohm/square) olarak kabul edilir.(Şekil 2.15)[35]

Öte yandan, yüksek taşıyıcı yoğunluğu ve hareketliliği yüksek iletkenliğe sahip ince filmler elde etmek için önemli parametrelerdir. Serbest taşıyıcı yoğunluğu (n_e) , taşıyıcı hareketliliği (μ), elektriksel iletkenlik (σ) veya özdirenç ρ_e ile ITO ince filmlerin elektriksel özellikleri hakkında bilgi sahibi olunabilir. Bu niceliklerin bağıntısı aşağıdaki verilmiştir:

$$\sigma = n_e \mu e \quad \sigma = 1/\rho_e \tag{2.45}$$

Dirençte görülen azalma taşıyıcı yoğunluğundaki ya da taşıyıcı hareketliliğindeki artışla alakalıdır. Taşıyıcı yoğunluğundaki artış aynı zamanda görünür ışığın soğurulmasını da arttırıcı etkiye sahiptir. Serbest taşıyıcı hareketliliğinin artması elektrik iletkenliği ile ışık geçirgenliği arasındaki dengenin kurulmasında önem teşkil eder.

Serbest taşıyıcı hareketliliğini tanımlayan formül aşağıdaki gibidir:

$$\mu = e\tau / m \tag{2.46}$$

Bu formülde μ serbest taşıyıcı hareketliliği, τ elektronların ortalama çarpışma süresi, m iletim bandındaki elektron kütlesidir. Yani birim zamandaki çarpışma sayılarının azalması serbest taşıyıcı hareketliliğini arttırmaktadır.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

Tez çalışmasında kullanılan kimyasal ve malzemeler ile malzeme özelliklerinin değerlendirilmesinde kullanılan analitik metotlar bu bölümde yer almaktadır.

3.1 Malzeme

3.1.1 Cam altlıkların hazırlanışı

Bu çalışmada kullanılan cam altlıklar Şişecam Bilim ve Teknoloji Merkezi tarafından, Trakya Cam Sanayi A.Ş. Trakya Fabrikası'ndan sağlanmıştır. Deneyler için 4 mm kalınlıkta 5 cm x 5 cm boyutlarında, kare cam altlık kullanılmıştır.

İnce film kaplama ile cam yüzey arasında güçlü bağlar oluşması gerektiğinden cam yüzeylerinin temiz ve hidrofilik bir yapıda olması lazımdır. Çalışma süresince kullanılan camlar önce sabun ile yıkanıp saf su ile durulanıp ardından piset ile etanol tutulup tekrar saf su ile durulanıp basınçlı hava ile kurutulmuştur.

3.1.2 Kaplama çözeltisinin hazırlanışı

Farklı mol oranlarında Sn-In içeren kaplama çözeltilerinin hazırlığında kullanılan kimyasallar, üretici firma ve saflık bilgileriyle birlikte Çizelge 3.1' te derlenmiştir. Tüm malzemeler herhangi bir saflaştırma işlemi olmadan, geldiği şekilde kullanılmıştır.

Çizelge 3.1: Malzeme bilgileri.

Malzeme	Kimyasal Formül	Saflık	Üretici Firma
Indium(III)nitratehydrate	$In(NO_3)_3.xH_2O$	%99	Alfa Aesar
Tin(II)2-ethylexanoate	$C_{16}H_{30}O_4Sn$	%92,5-100	Sigma Aldrich
Triethanolamine	$N(CH_2CH_2OH)_3$	%99	Merck
Asetik Asit	CH_3COOH	%100	Merck
ETOH	C_2H_6O	%99,8	Sigma Aldrich

Cama iletkenlik kazandırmak için hazırlanan çözeltilerde başlangıç malzemesi olarak Indium(III)nitratehydrate, Tin(II)2-ethylexanoate ve stabilizör olarak triethanolamine

kullanılmıştır. Sn/In mol oranı olarak 0,1, 0,12, 0,15, 0,20, 0,24 olan kaplamalar hazırlanmıştır. Çözücü olarak Etanol, katalist olarak ise Asetik asit kullanılmıştır. Şekil 3.1'de çözelti sarımtırak renkte görülmektedir.

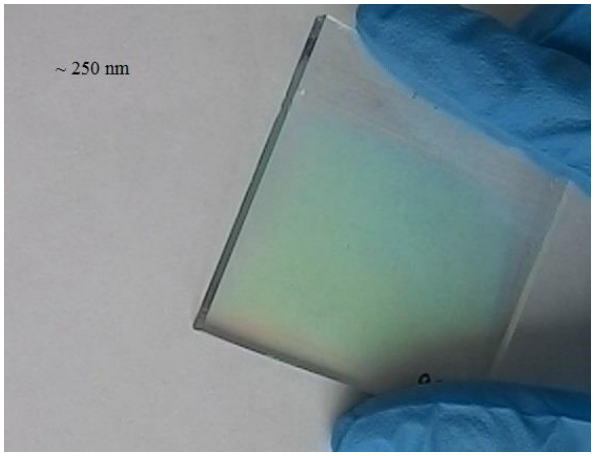


Şekil 3. 1: İndiyum kalay oksidin çözelti halindeki hali.

3.1.3 Kaplama prosesi

Kaplama yöntemi olarak Sol-gel kaplama yöntemi ve kaplama tekniği olarak Daldırarak Kaplama tekniği kullanılmıştır. Daldırma yöntemi için KSVNIMA Dip Coater, Single Vessel Medium cihazı kullanılmıştır. Cihazın sahip olduğu en yüksek çekiş hızı; 1000 mm/dk'dır. Kaplama süresince, camlar çözeltiye dik olarak daldırılmıştır. Daldırarak kaplama işleminde, camların çözelti içerisine giriş hızı 254 mm/dk olarak ve çözeltide bekleme süreside 3 saniye olarak sabit tutulmuştur. Kontrollü değişken olarak farklı çekiş hızında kaplama yapılarak yüzeyde farklı kalınlıkta birikmesi sağlanmıştır. Çekiş hızı olarak 20 mm/dk uygulanmıştır. Camlar temiz odada, tozsuz ortamda 24°C sıcaklık altında kaplanmıştır. Kaplama uygulaması kapalı kabin içerisinde olmuştur. Camlar kaplandıktan sonra kapalı ortamda oda sıcaklığında 5 dakika bekletilmiş ve ön kurutma Carbolite PN200 etüvden yararlanılmıştır. Etüvün en çok çıkabildiği sıcaklık değeri 300°C'dir. Kurutma sıcaklığı farklı sıcaklık ve süre denemeleri sonucunda 130°C sıcaklıkta 10 dakika olarak belirlenmiştir. Kaplamalar önceden 130 °C sıcaklığa getirilmiş etüve yerleştirilmiştir, etüvün sıcaklığının 130 °C' ye gelmesi beklenip geldiğinde 10 dakika kontrollü bir ön kurutma işlemine maruz kalmıştır. Süre sonunda etüv

kapatılmış ve camlar oda sıcaklığına geldiğinde etüvden alınmıştır. Daha sonra normal hava ortamında 20 dakika da 400 °C ulaştırılıp bu sıcaklıkta 1 saat süresince tavlama işlemi uygulanmış ve ardından 525 °C'de hava veya argon ortamında 1 saat ısıl işlem görmüştür. Şekil 3.2' de hazırlanan ITO ince film görülmektedir.



Şekil 3. 2: 7 katman ITO ince filmin görünümü.

3.2 Malzeme Karakterizasyonu

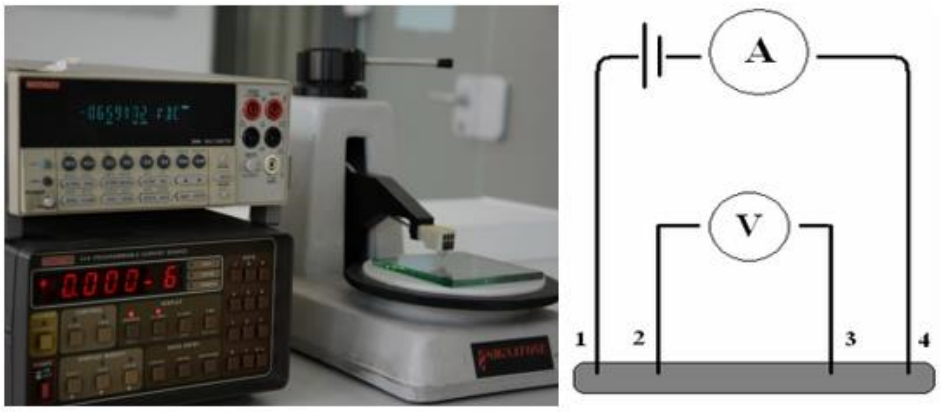
Bu bölüm ITO ince filmlerin malzeme özelliklerini değerlendirmek için kullanılan analitik karaktarizasyon metotları ve karakterizasyon koşulları hakkında detaylı bilgi içermektedir.

ITO ince filmlerin elektriksel özellikleri için direnç ölçümü hem 4 prob metodu hem de van der pauw methodu ile gerçekleştirilmiştir.

3.2.1 Dört nokta prob direnç ölçümü

4 nokta prob cihazı belli bir basınçla, çok keskin ve ince uçlu olan nokta teması ile kontak kuran 4 noktadan yüzeye temas eder. İki dış uç sabit akım kaynağına, iki iç uç potansiyel farkı ölçmek üzere multimetreye bağlıdır. Akın kaynağı belirli bir akım çıkışına programlanır ve sonlu bir plakada, logaritmik artan bir potansiyel gösterir. Buradan da Şekil 3.3' deki ölçüm alınan numunenin direnci Denklem 3.1' de hesaplanır. Ölçülen mV değeri direnç değerini ohm/sqr biriminde vermektedir.

$$R = \left(\frac{\pi}{In2}\right)\left(\frac{V}{I}\right) = 4,5324\left(\frac{V}{I}\right) \qquad (3.1)$$



Şekil 3. 3: ITO ince filmlerin 4 nokta prob ile ölçüm şeması ve Jandel 4 nokta prob cihazının görünümü.

Jandel 4 nokta prob iletkenlik cihazı ile ölçüm alınırken 3 farklı noktadan ölçüm alınıp ortalaması hesaplanmıştır. Filmin fiziksel homojenliği göz önünde bulundurularak ölçüm alınmıştır.

İki nokta yöntemiyle filmlerin Keithley 228A güç kaynağı, Keithley 485 piko ampermetresi ve Lake Shore 330 sıcaklık kontrol sistemi ile akım-gerilim değerleri incelenmiştir.

3.2.2 UV-Vis spektroskopi ile kaplamanın optik karakterizasyonu

Perkin Elmer Lambda UV/Vis spektrofotometre cihazı ile filmin optik özellikleri incelenmiştir. Spektrofotometre cihazı ile 280-2500 nm dalgaboyu aralığında 280 nm'den itibaren dalga boyunu 5 nm arttırıp her 5 nm' de bir ölçüm alarak, 2500 nm dalga boyuna ulaşana kadar devam etmektedir. Ayrıca cihazın EN410 standardına göre hesaplama yapabilen yazılımı ile görünür ışık, solar ışık ve UV bölgeleri için %T Geçirgenlik ve %R Yansıtma değerlerini vermektedir. Referans olarak kaplamasız camında optik spektrum ölçümü alınmıştır.

3.2.3 Kaplamanın kalınlığı

F 20 HC Filmmetrics cihazı ile kaplamaların kalınlık ölçümü yapılmıştır. İnce filme gönderilen ışığın yansımasına bakarak ince filmin kalınlığını, kırılma indisini ve soğurma katsayısını ölçülmektedir. Buradan kaplanmamış yüzey ile kaplanmış yüzey arasındaki yükseklik farkı kaplama kalınlığı verisine ulaşılır.

3.2.4 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi

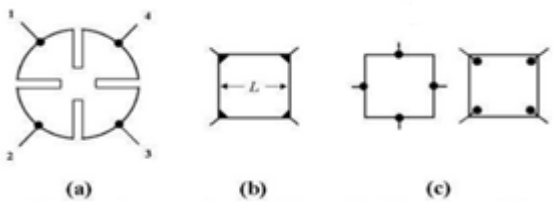
Kaplamaların mikro yapısı, kalınlıkları SEM cihazı (Jeol JSM-6010LV) ile kimyasal bileşen %'deleri ise SEM-EDS (Enerji saçılımlı X-ışını spektroskop) ile belirlenmiştir.

3.2.5 Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) analizi

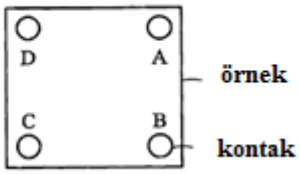
Filmlerin yüzeyin topografisini ve morfolojik karakteristiği görüntülemek için Veeco Digital Instrment Nanoscope AFM ile analiz yapılır.

3.2.6 Hall ölçüm sistemi

Hall ölçüm sistemi iletken ve yarıiletken malzemelerin katkı tipi, mobilite, direnç ve taşıyıcı yoğunluğu gibi özelliklerini belirlemek için kullanılan elektriksel ölçüm yoludur.(Şekil 3.5) Şekil 3.4' te kontak noktalarının nasıl seçilebileceği gösterilmektedir.



Şekil 3. 4: İnce filmlerin Hall ölçüm tekniğinde omik kontak yerleri (a) yonca yaprağı biçiminde orta kısımdan, (b) köşelerden, (c) kenardan ya da orta kısımdan [36].



Şekil 3. 5: ITO ince filmlerin Hall ölçüm tekniği.

Omik özellik gösteren malzemelerin yüzeyine metal kontak yapılarak belli akım aralığında ölçüm yapılmaktadır. Ayrıca ölçümler sıcaklığa bağlı da yapılabilmektedir. Hall etkisi ile ölçüm cihazı Şekil 3.6' da gösterilmektedir.



Şekil 3. 6: Hall ölçüm cihazı.

3.2.7 X- ışınları kırınım spektrometresi (XRD) ölçümü

X-ışını kırınımı ile malzemenin kristal ebadına bakılarak faz yapıları ve faza ait düzlemin hkl indisleri hakkında bilgi sunmaktadır. Kırınım sonucu görülen pik maksimum şiddetinin gözlendiği açıdaki yarı yükseklikteki genişlikle bağlantılıdır. Ölçüm Rıgaku D/MAX-2200 ile yapılmıştır.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Bu kısımda yapılan ölçüm ve test sonuçları verilmiş olup farklı kaplama katman sayısı için örnekler karşılaştırılmış ardından sonuçlar tartışılmıştır.

4.1 Kaplama Katman Sayısının ITO Filmlerin Elektriksel, Optik ve Yapısal Özelliklerine Etkisi

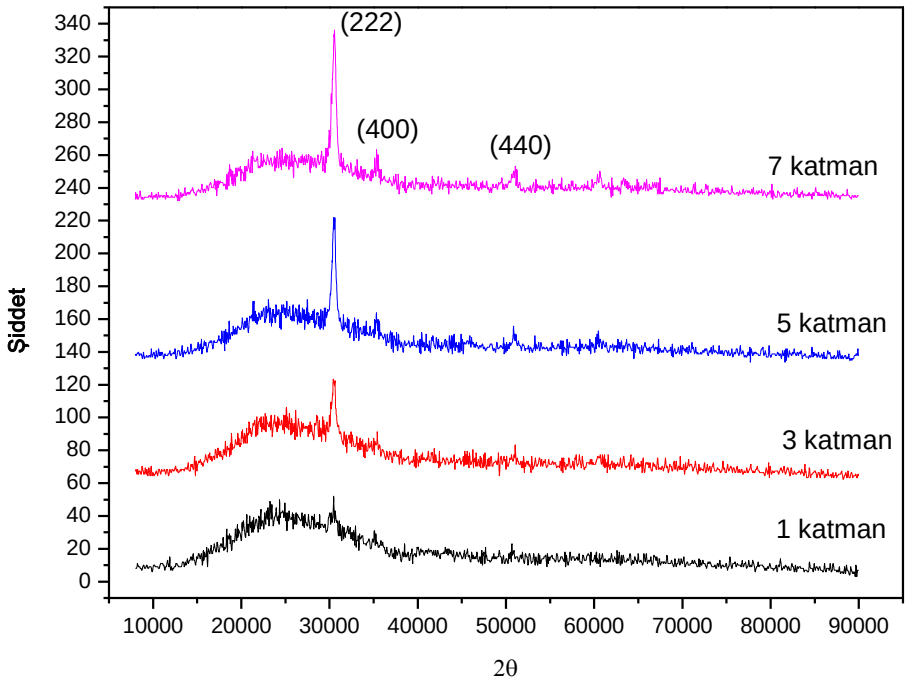
Kalınlık, indiyum kalay oksit ince filmlerin fiziksel özelliklerini etkileyen başlıca kaplama parametreleri arasında sıralanabilir. Malzemelerin özellikle elektriksel dirençleri filmlerin kalınlığı ile değişim göstermektedir.

4.1.1 Yapısal özellikler

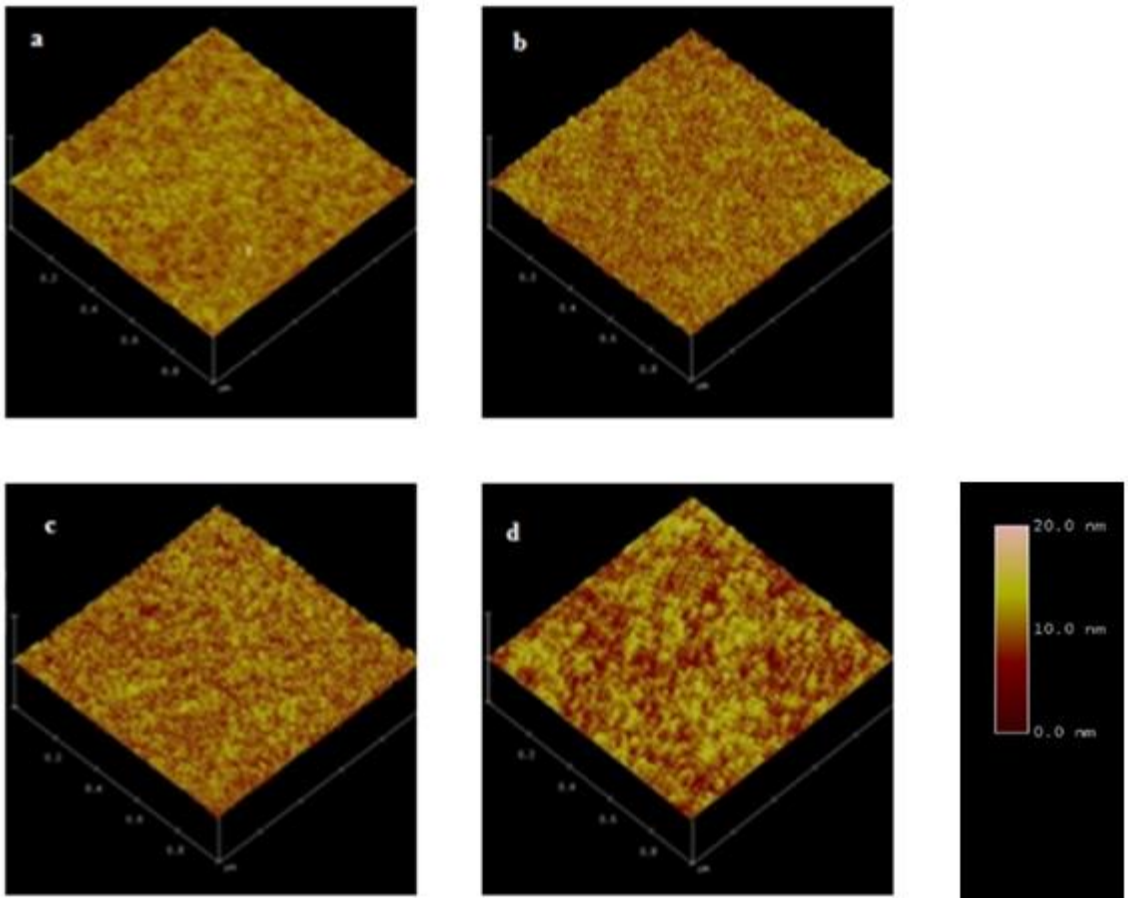
525°C' de ısıl işlem gören ITO ince filmler amorf yapıdan kristal yapıya dönüşmüştür. Şekil 4.1' de katmanlarına göre kıyaslanan Sn/In oranı 0,24 ITO polikristal ince filmlerin kırınım düzlemleri (222), (400), (440) yönelimlerinde olduğu görülmektedir. Katman sayısı ile beraber ITO filmlerde gözeneklilik durumundaki değişim Şekil 4.2' de AFM yüzey morfolojileri incelenmiş ve katman sayısı artışına bağlı olarak yüzeydeki morfoloji karakterinin değiştiği gözlenmiştir. Katman sayısı bağlı olarak pürüzlülüğün hemen hemen aynı kaldığı görülmektedir.(Çizelge 4.1)

Çizelge 4.1: ITO Sn/In oranı 0,15 olan filmlerin pürüzlülük değerleri.

Katman Sayısı	Ortalama Pürüzlülük (nm)	RMS(nm)
1 katman	0,348	0,444
3 katman	0,571	0,729
5 katman	0,496	0,624
7 katman	0,252	0,316



Şekil 4. 1: Sn/In oranı 0,24 olan ince filmlerin katmanlarına göre XRD sonuçları.



Şekil 4. 2: (a)tek katmanlı (b) 3 katmanlı (c) 5 katmanlı (d) 7 katmanlı ITO ince filmlerin 1µmX1µm AFM görüntüleri.

Şekil 4.3’ de görüldüğü üzere, solün doğrudan ısıl işlem aşamalarından geçirilmesinde etüvde 130^{o}C’de 1 saat kahverengine dönerken ardından kül fırında 400^{o}C’de 1 saat kalan jel sarı renk almıştır. Kaplanan ITO ince filmlerinde sarı renkli olduğu düşünüldüğünde birbirini doğrular niteliktedir. EDS ölçümleri de üretilen ITO ince filmlerin elementel yüzdelerinin hemen hemen aynı değerlerde olduğunu göstermektedir(Çizelge 4.2). İnce filmden alınan yüzde değerlerler alt camdan etkilenmektedir.



Şekil 4. 3: Solün doğrudan kendisinin ısıl işlem görmesi sonucu görüntüleri.

Çizelge 4.2: Solün ince film ve jel olarak ısıl işlem görmesi sonucu SEM’deki bileşen miktarları.

Filmlerin Oluşturulma Özellikleri	%Si	%O	%In	%Sn
Solün 130°C 10 dk Etüvden sonra	0	18.23	62.98	18.79
Solün 400°C 1 sa Fırından sonra	0	17.91	69.63	12.46
İnce filmlerin 400°C 1 sa Fırından sonra	20.78	33.99	31.11	14.12

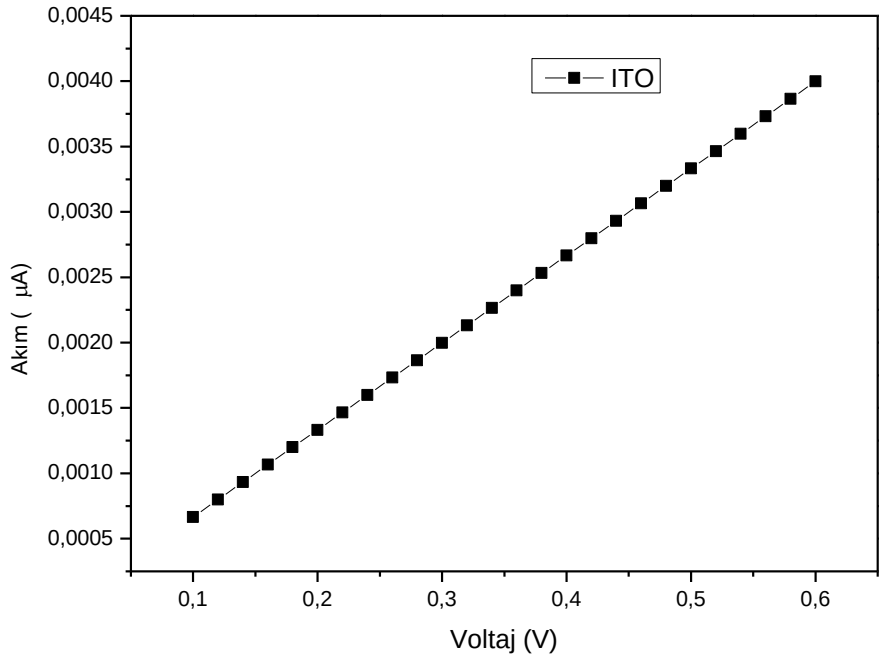
4.1.2 Elektriksel özellikler: İletkenlik

İlk olarak, filmlerin elektriksel özelliklerini araştırmak için kalınlık değerlerine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu bağlamda, ince filmlerin Filmmetrics cihazından ölçülen kalınlık değerleri Çizelge 4.3’ de görülmektedir.

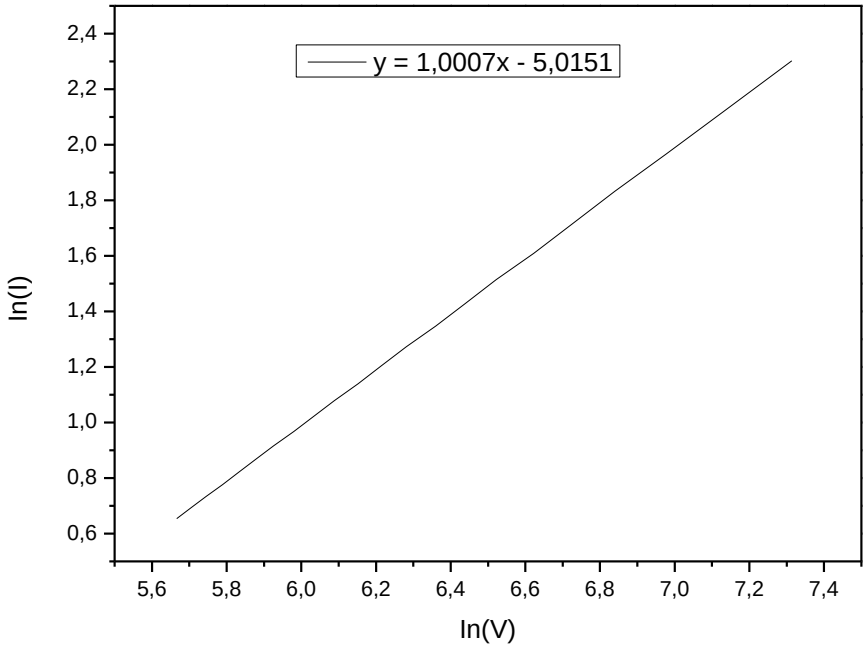
Çizelge 4.3 : ITO ince filmlerin kalınlık değerleri.

Katman sayısı	Kalınlık (nm)
1	38
3	93
5	173
7	254

Termal buharlaştırma tekniği ile 1cm×1cm numunenin her iki tarafına vakum ortamında 10^{-5} vakumda buharlaştırılarak altın kontak yapılmış üzerine In tellerden bağlantı oluşturulmuştur. İki nokta yöntemiyle Keithley 3410C cihazı ile kullanılarak akım voltaj değerleri ölçülmüştür. Oda sıcaklığında incelenen ITO ince filmi ile altın metali arasında akım gerilim ile doğrusal bir değişim sergilemektedir.(Şekil 4.4). Ayrıca Oluşturulan kontağın Şekil 4.5' de logaritma altında akım voltaj grafiğinin eğimi 1 yakın olduğundan omik olduğu belirlenmiştir. 5 katman olan ve Sn/In oranı 0,10 ITO ince filmin oda sıcaklığında alınan ölçüme göre yüzey direnci 290 Ω/□ olarak bulunmuştur.

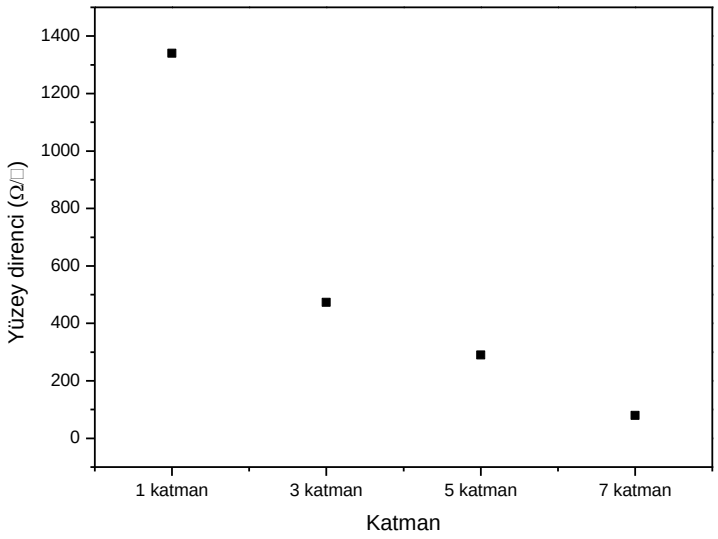


Şekil 4. 4: Sn/In oranı 0,10 olan ITO ince filmin akım-voltaj grafiği.



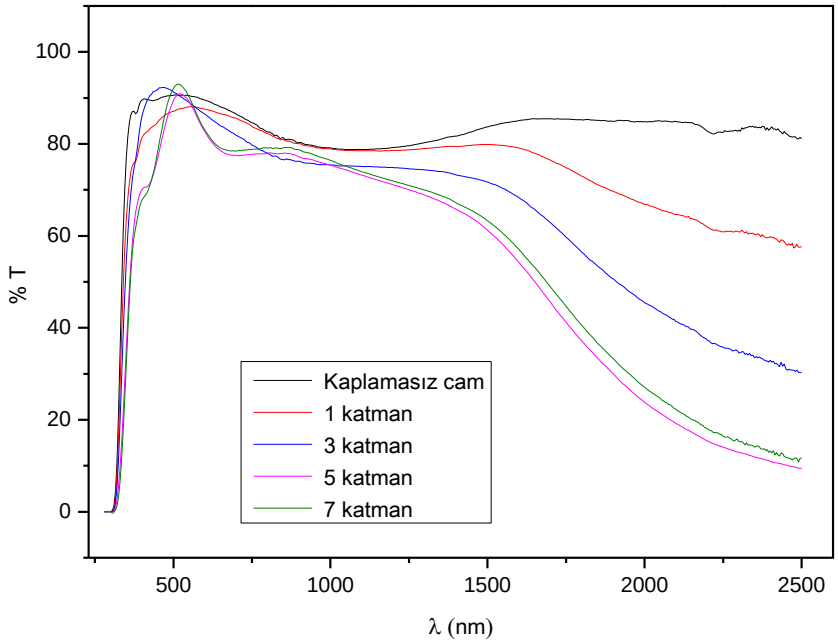
Şekil 4. 5: Sn/In oranı 0,10 olan ITO ince filmin logaritma altında akım voltaj grafiği.

400°C' de argon vakumu altında ısıl işlem görmüş ITO ince filmlerin yüzey direnci ölçülerek iletkenlik hakkında bilgi elde edilmiştir. Cam yüzeylerde, 1 den 7 ye kadar kaplama katman sayısı arttırıldığında dirençte 1 kΩ' dan 100 Ω'a kadar bir düşme gözlemlenmiştir. Böylece filmin kalınlaşması ile taşıyıcı yoğunluğu artmış bu da iletkenliği kuvvetlendirilmiştir. Şekil 4.6' de katman sayısının yüzey direnci yaptığı değişiklik dolayısıyla da elektriksel iletkenliği üzerindeki etkileri gözlemlenmiştir. ITO ince filmlerin 400°C'de ısıl işlem sonucu amorf yapıdan kristal yapıya geçmesiyle elektriksel verimi yükselmiştir.



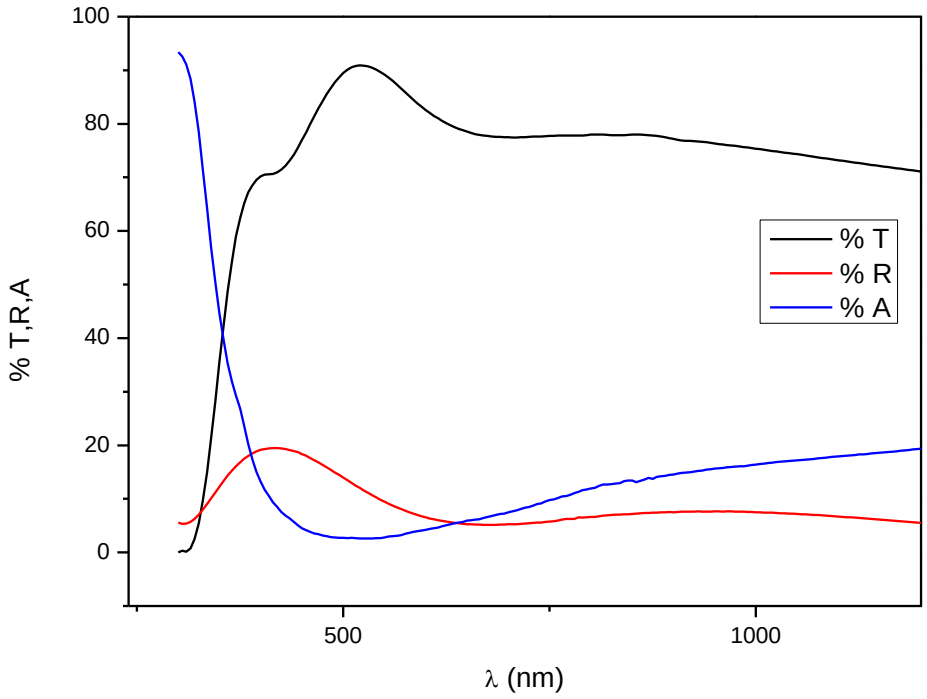
Şekil 4. 6: Sn/In oranı 0,24 olan ITO ince filmlerin katman sayısına göre yüzey direnci.

4.1.2 Optik özellikler



Şekil 4. 7: Sn/In mol oranı 0,20 olan ITO ince filmlerin katman sayısına bağlı olarak geçirgenlik spektrumu

ITO filmlerin katman sayısı yani kalınlığı arttıkça geçirgenliği de farklılık göstermiştir. Şekil 4.7'te katman sayısına göre ITO filmlerin geçirgenliği karşılaştırılmıştır. İnce film kaplı numune ile kaplamasız camın geçirgenliği karşılaştırılmıştır. Görünür bölgede % 80-85 oranında bir saydamlık elde edilmiştir. ITO ince filmlerin soğurma davranışlarına baktığımızda Şekil 4.8 bu durumu göstermektedir.



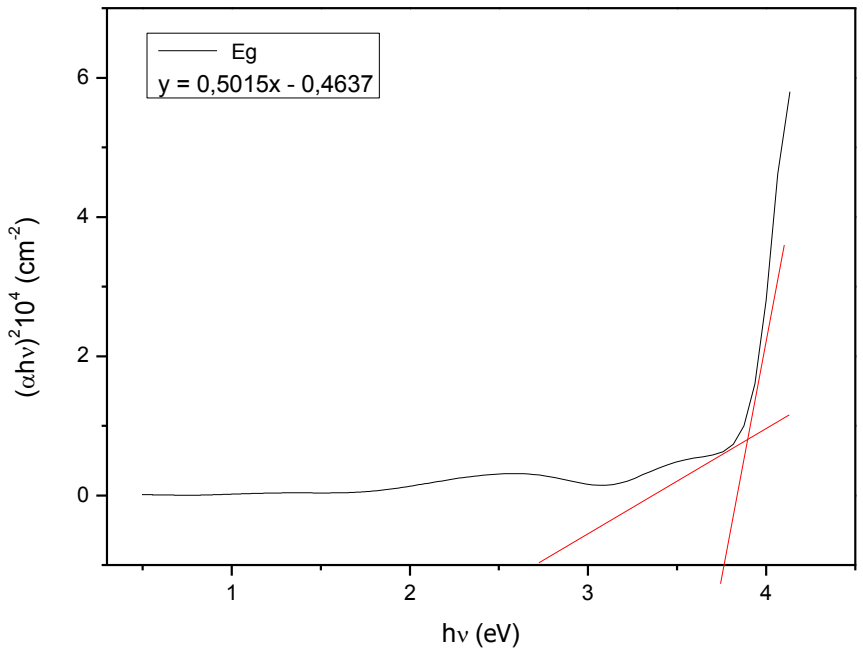
Şekil 4. 8: 5 katman Sn/In oranı 0,20 olan göre optik değerleri.

ITO ince filmlerin optik spektrumundan yararlanarak filmlerin bant boşluğunu bulabiliriz. Görünür bölgedeki ve UV bölgedeki yansımasını ihmal ederek absorblama katsayısı ulaşabiliriz. Şekil 4.9' de olduğu gibi absorblama katsayısına karşı enerji grafiğini çizdiğimizde filmlerin bant boşluğu elde ederiz.

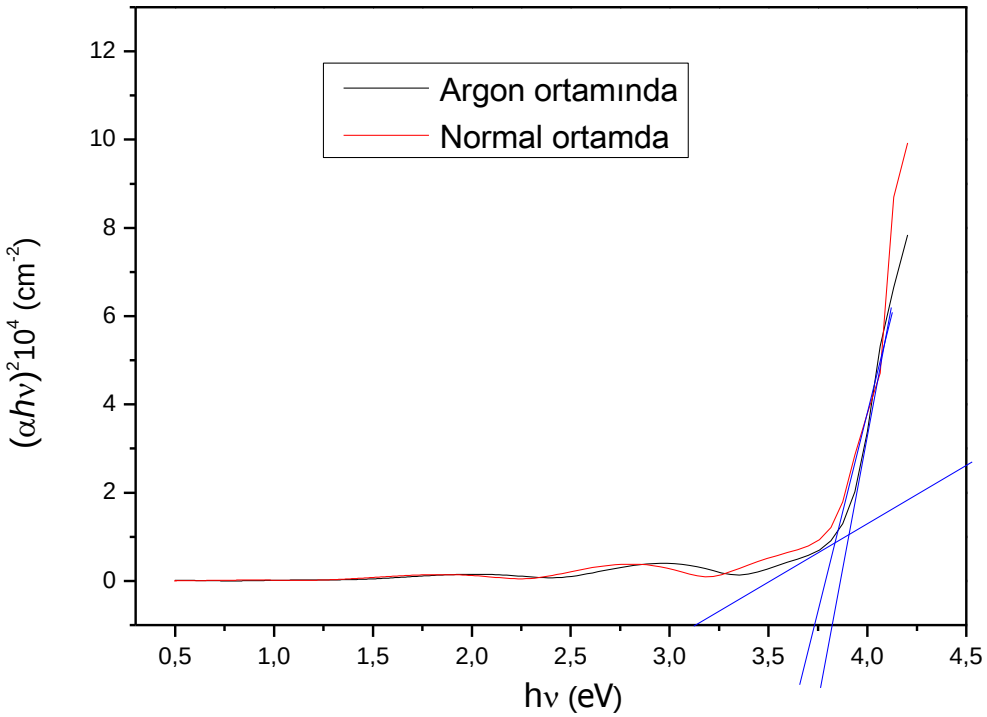
$$T = \frac{(1-R)^2 exp\{-at\}}{1-R^2 exp\{-2at\}} \quad a^2 = \frac{[InT]^2}{t^2} \tag{4.1}$$

Geniş bant boşluğu olan oksitte elektron hareketini oluşturmak malzemeye kontrollü bir biçimde stokiyometrik özelliği olmayan katkılamalar ile mümkündür. Bu şekilde optiksel olarak geçirgenliğide sağlamış oluruz. Şekil 4.9' de kalay katkılı indiyum oksidin bant aralığının Eg ~3.6 olduğunu görmekteyiz. Bu da bize n-tipi bir yarı iletken olan kalay katkılı indiyum oksitin görünür ve yakın IR bölgesinde yüksek geçirgenliğe sahip olduğunu göstermektedir.

Optik soğurma metodundan yararlanılarak yasak bant aralığı hesaplandığında argon ve normal hava ortamındaki ısıl işlem sonrasındaki ITO ince filmlerin E_g değerleri arasında çok büyük bir farklılık olmadığı yaklaşık aynı değerde kaldığı görülmüştür.(Şekil 4.10)



Şekil 4. 9: 5 katman 0,20 Sn/In oranındaki ITO ince filmin a^2 karşı hv grafiğinde yasak bant aralığı.



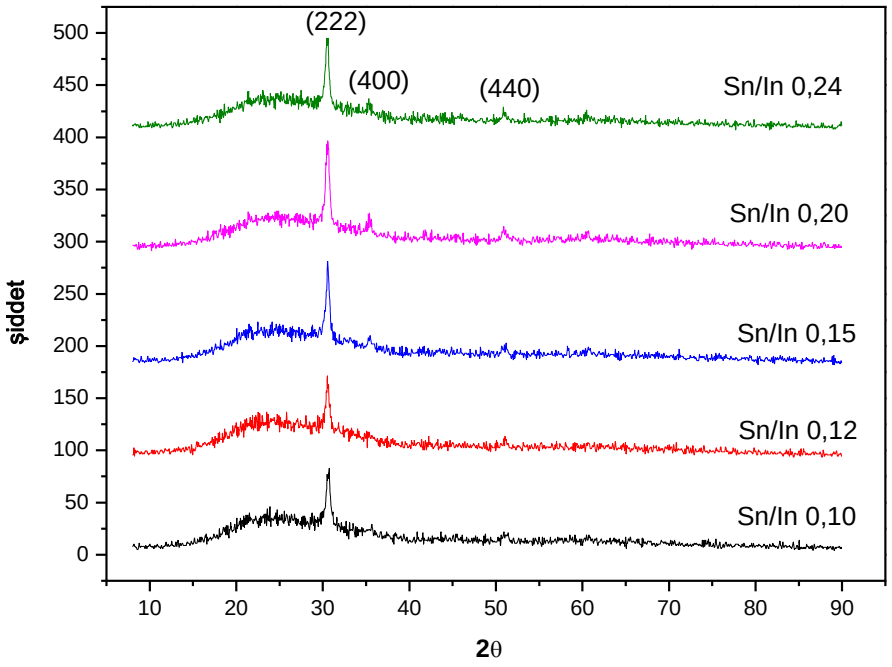
Şekil 4. 10: 7 katman 0,20 Sn/In oranındaki ITO ince filmin argon ve normal ortamdaki ısıl işlem sonrası a^2 karşı hv grafiğinde yasak bant aralığı.

4.2 Sn-In Oranının ITO Filmlerin Elektriksel, Optik ve Yapısal Özelliklerine Etkisi

Tez çalışmasında, hazırlanan kaplama komposizyonlarındaki Sn/In mol oranlarının (stokiyometrik oran) filmlerin optik, elektriksel ve yapısal özelliklerini önemli ölçüde etkilediği belirlenmiştir.

4.2.1 Yapısal özellikler

Büyütülen filmlerde az bir kristalleşme gözlenirken, 525 ºC de argon gazı ortamında ısıl işleme tabi tutularak oluşturulan kristal yapının X-ışını desenlerinden (222) düzleminde kristalleşmelerin arttığı gözlenmiştir. Şekil 4.11' de görüldüğü gibi ITO filminin en baskın piki 30,06º olan (222) miller indisleridir. Kırınım pikinin dar olması tanecik büyüklüğünün büyük olduğunu yanı kristalin yapısının kaliteli olduğunu göstermektedir. Tanecik büyüklüğü (kristal boyutu) çizelge 4.5' te görülmektedir.



Şekil 4. 11: XRD' de alınan Sn/In oranlarının kırınımı.

Denklem 4.2 'de verildiği şekliyle scherrer eşitliği ile ince filmlerin tanecik büyüklükleri ölçülmüştür. Burada d tanecik büyüklüğünü iken λ dalga boyunu (0,15405 nm) ve FWHM radyan cinsinden genişliği maksimum şiddetin yarısına eşit şiddeti ifade etmektedir.(Çizelge 4.4)

$$d = \frac{0.94\lambda}{(FWHM)\cos\theta} \qquad (4.2)$$

Çizelge 4.4: XRD' de alınan Sn/In oranlarına bakılarak 7 katman <222> yöneliminde olan ITO ince filmlerin kristal boyutları.

Sn/In oranı	Θ	FWHM	d (nm)
0,10	30,497	0,365	0,4407
0,12	30,62	0,424	0,3798
0,15	30,564	0,728	0,2211
0,20	30,613	0,584	0,2757
0,24	30,599	0,454	0,3547

Polikristal yapıda olan katkılanmamış oksit filmler ve katkı malzemeleri de kübik biksbayt yapıdadır. Daldırma yöntemi ile elde edilen ve ısıl işlem sonrası <222> yönelmesinde tanecik boyutu 0,2757 nm olarak ölçülmüştür. Aynı zamanda williamson-hall metoduyla hesapladığımızda da 0,2445 nm tanecik boyutu görülmektedir.

Şekil 4.13' de Sn/In oranlarına bakıldığında filmlerin morfolojisi oran değeri arttığında nispeten artış göstermektedir. Bu görüntüler kalay katkılı indiyum oksitin alttaban üzerine taneciklerin heterojen bir dağılım oluşturduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.5 : Argon atmosferinde tavlanmış 5 katman ITO ince filmlerin AFM görüntülerinden ölçülen pürüzlülük değerleri.

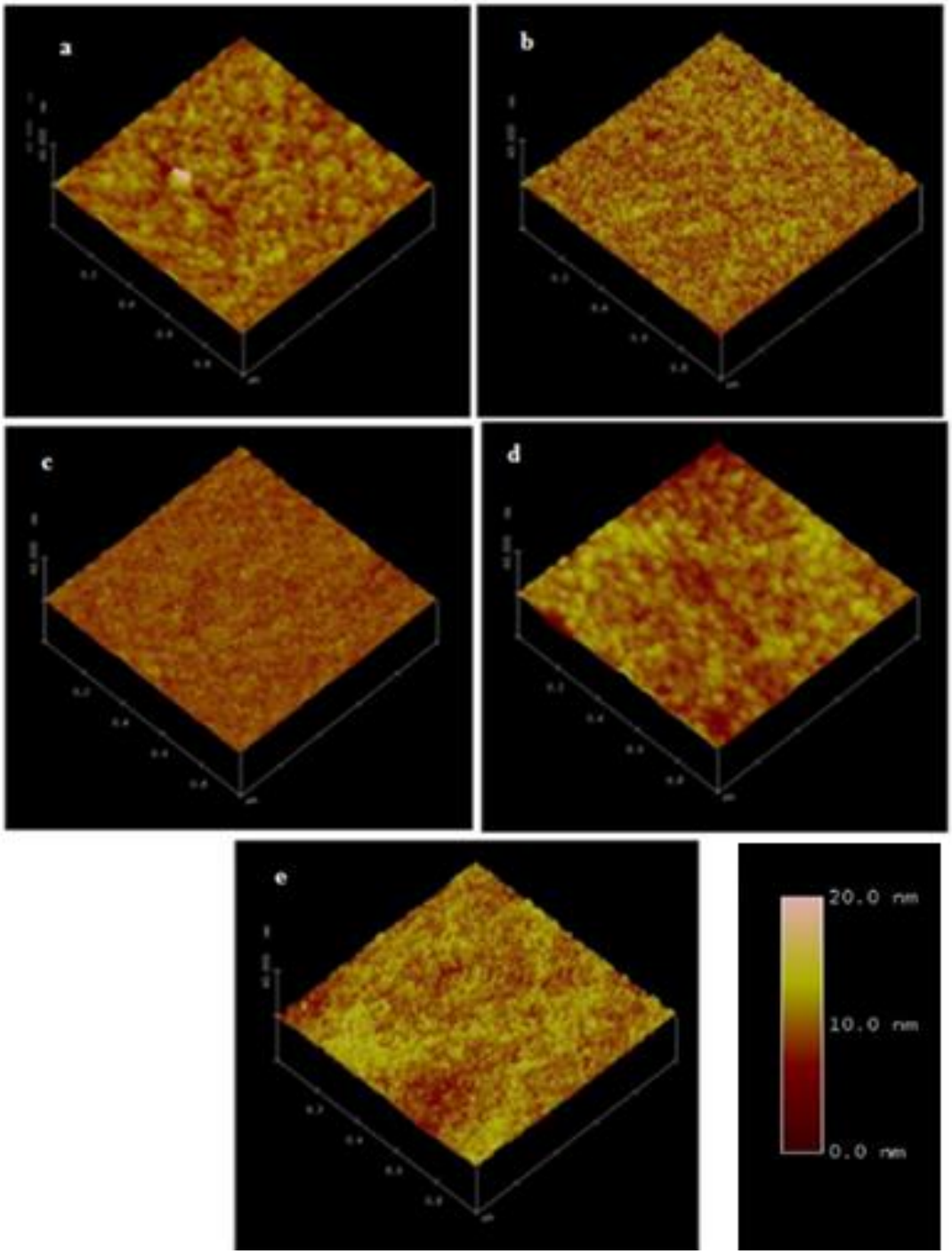
Sn/In oranları (%)	525ºC'deki RMS (nm)
0,10	1,098
0,12	0,569
0,15	0,590
0,20	0,773
0,24	1,005

Üretilen ITO ince filmlerin 525ºC ısıl işlem sıcaklığında yüzey pürüzlülüğü incelendiğinde tanecik boyutlarının 0,10 ve 0,24 Sn/In mol oranlarında arttığı yani taneciklerin birbirine yaklaştığı görülmektedir. Diğerlerinde ise yüzey pürüzlülüğünün azaldığı dolayısıyla da taneciklerin birbirinden uzaklaştığı anlaşılmaktadır.(Çizelge 4.5)

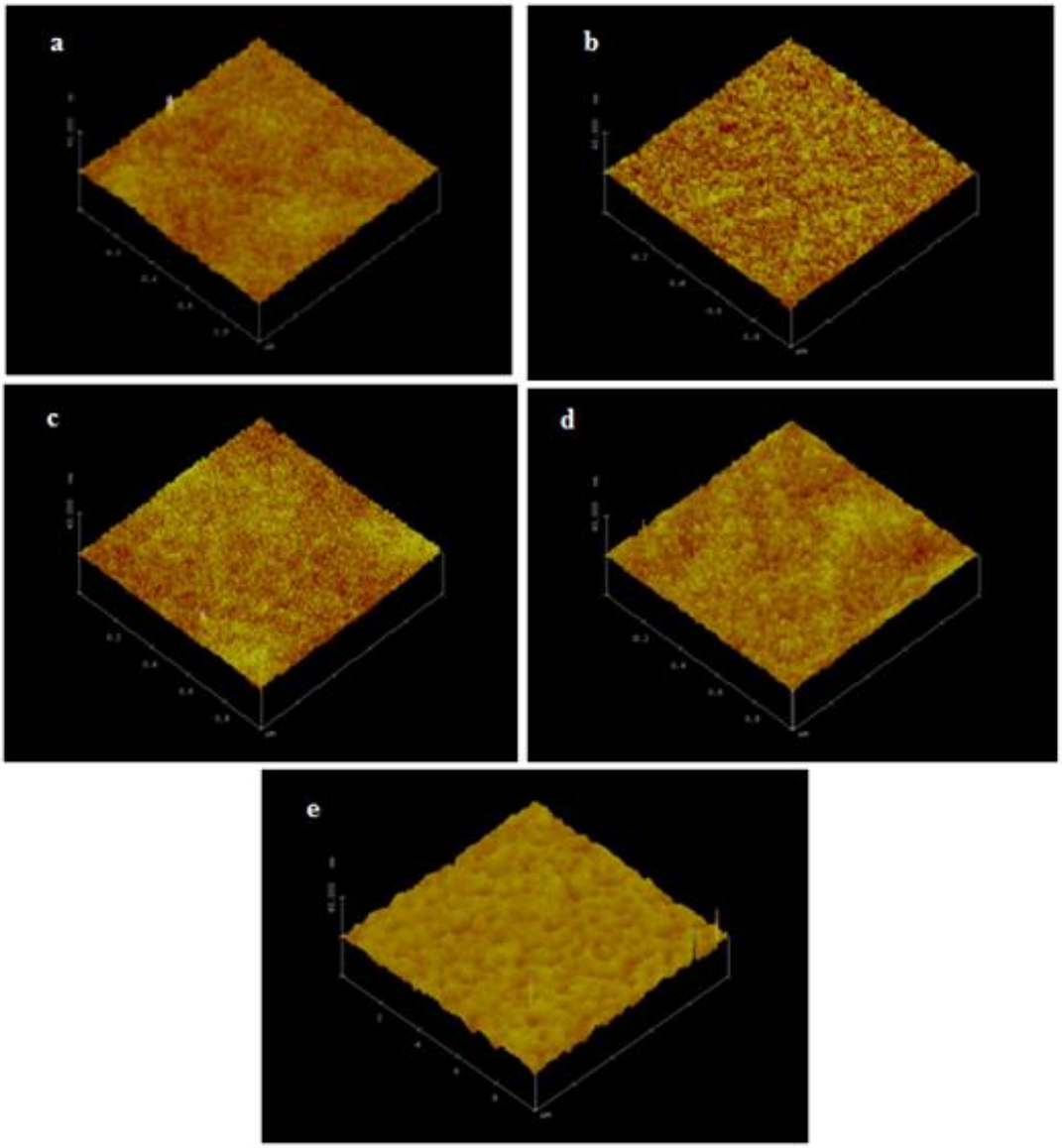
AFM görüntüleri oluşan indiyum oksit filmlerin homojen bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. ITO ince filmler makro gözenekli yapı oluşturmuştur. Isıl işlem ile tanecik boyutları büyütülmüştür ve böylece tanecik sınırı küçülmüştür. Hava ortamında ısıl işlem yapılmış indiyum kalay oksit filmlerin pürüzlülük değerleri hemen hemen aynı değerlerde kalmıştır.

Çizelge 4.6 : Normal tavlamamış 7 katman ITO ince filmlerin AFM görüntülerinden ölçülen pürüzlülük değerleri.

Sn/In oranları (%)	Ortalama Pürüzlülük (nm)	RMS (nm)
0,10	0,633	0,915
0,12	0,402	0,512
0,15	0,483	0,648
0,20	1,207	1,678
0,24	0,552	0,690



Şekil 4. 12: AFM' de alınan Sn/In oranları0,10 (a), 0,12(b), 0,15(c), 0,20(d) ve 0,24(e) olan filmlerin 1µm×1µm'luk görüntüdeki morfolojileri.



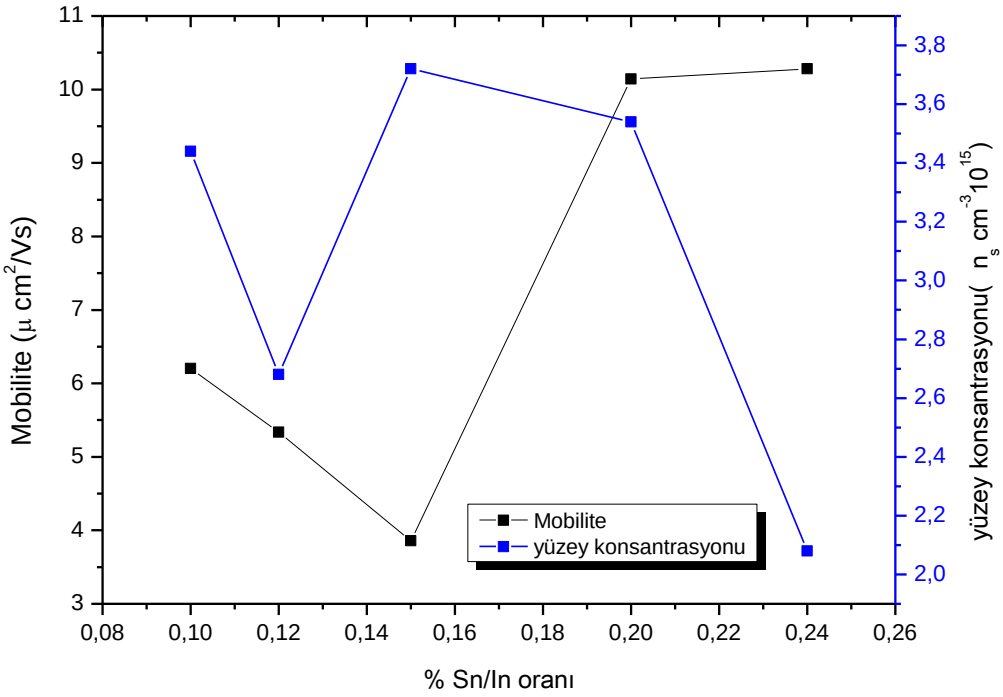
Şekil 4. 13: AFM' de alınan normal tavlama görmüş Sn/In oranları 0,10 (a), 0,12(b), 0,15(c), 0,20(d) ve 0,24(e) olan filmlerin 1μm×1μm'luk morfolojileri.

Çizelge 4.6' de normal ortamda ısıl işlem görmüş ITO filmlerin pürüzlülük değerleri katkılamaya bağlı olarak değişiklik göstermiştir. Normal ortamda ısıl işlem görmüş katkı oranları farklı olan ince filmlerin argon ortamında ısıl işlem görenlere göre daha az pürüzlü bir yapı ve homojen bir yapı göstermektedir.(Şekil 4.14)

4.2.2 Elektriksel özellikler: İletkenlik

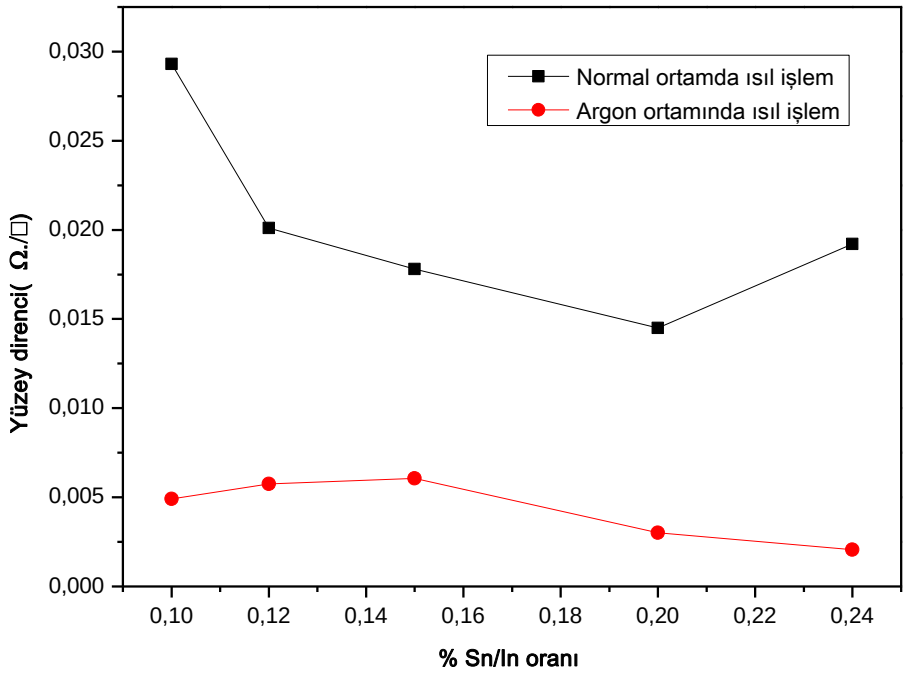
Sn/In mol oranlarının ITO ince filmlerin elektriksel iletkenlik ve mobiliteyi anlamlı bir şekilde etkilediği ortaya çıkmıştır (Şekil 4.15). Katkılama arttığında yük yoğunluğunu arttırdığından yüzey direnci düşer. Katkılama kristal yapısının büyümesini sağlar. Böylece elektron-tanecik kırınımı azalır elektron bir yere

çarpmadan daha çok ilerlemiş olduğu için iletkenliğini arttırmış olur.



Şekil 4. 14: Farklı Sn/In mol oranlarındaki ITO ince filmlerin mobilite ve yüzey yoğunluğu.

Soygaz atmosferinde ısıl işlemle elde edilen ince film, normal atmosferdeki ısıl işleme göre iletkenlik özelliğinde farklılık göstermektedir. Soygaz yani bu tez kapsamında kullanılan argon gazı ince filmlerin en ideal koşullarda tavlanmasını sağlamakla birlikte aynı zamanda hava ortamında kristal yapıya geçmeye çalışan yapının oksitlenme eğilimine girerek farklı değerliklerde (InO_2) oksitlerin oluşumunu önlemektedir. Şekil 4.16' de anlaşıldığı üzere argon gazı ile yapılan tavlama ITO ince filmleri üzerinde belirgin olarak özdirençte düşme meydana getirmiştir.



Şekil 4. 15: Sn/In mol oranlarındaki ITO ince filmlerin hava ve argon ortamında yüzey direnç değerleri.

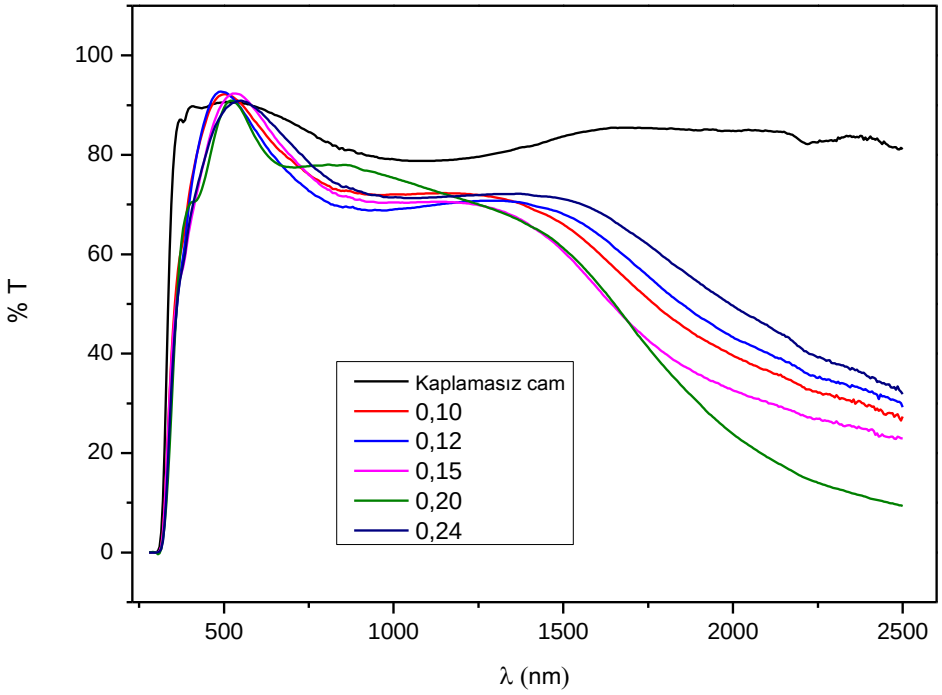
4.2.3 Optiksel özellikler

Şekil 4.17' de Sn/In oranı dikkate alınarak ITO filmlerin kaplamasız cama göre geçirgenliği karşılaştırılmıştır. Sn/In oranlarına göre ITO ince filmler değerlendirildiğinde camın geçirgenliğinden çokta uzaklaşılmadığı göstermektedir. Şekil 4.18' da ince filmlerin kaplamanın ara yüzlerinden oluşan yansımaların % 25 değerini geçmediği gözlenmiştir.

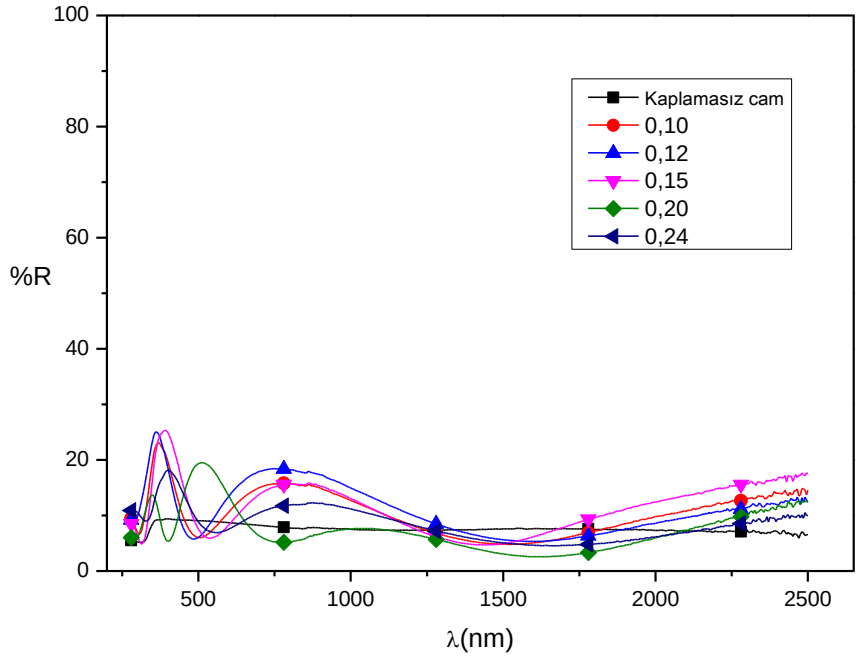
Çizelge 4.7 : ITO ince filmlerin yayınım değerleri ile özdirenç karşılaştırılması.

Numune	Yayınım	Özdirenç
1 katman	0,8856	0,00963
5 katman	0,6556	0,00302

Inglass TIR 100 infrared yansıma aleti ile yayınım ölçümü alınmıştır. Çizelge 4.7' te bakıldığında yüksek iletkenliğin düşük yayınıma sahip olduğu görülmektedir.



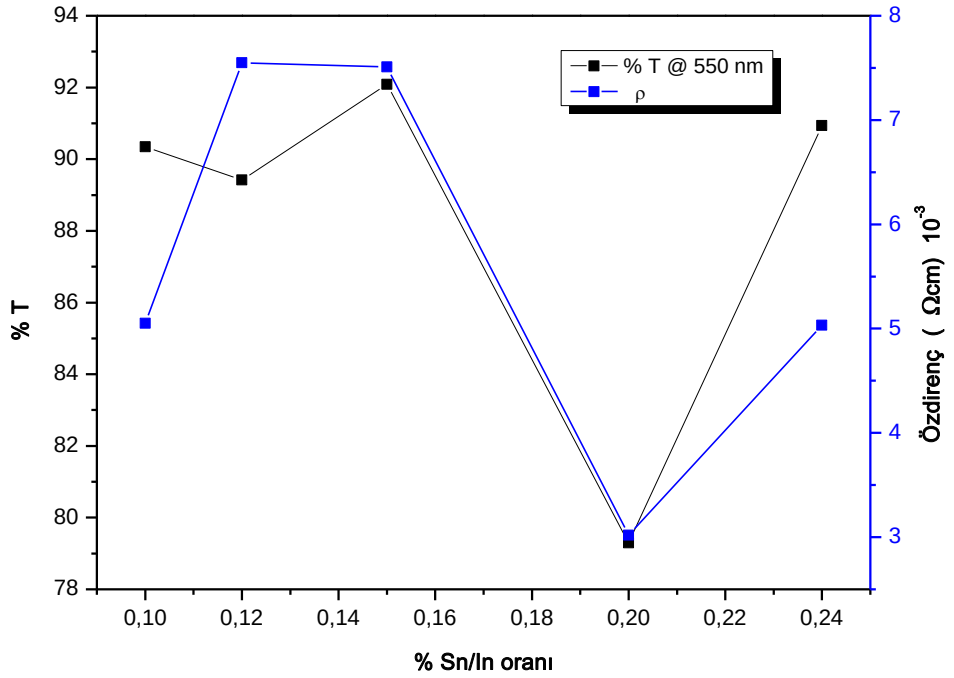
Şekil 4. 16: 5 katman için Sn/In mol oranına göre optik geçirgenlik değerleri



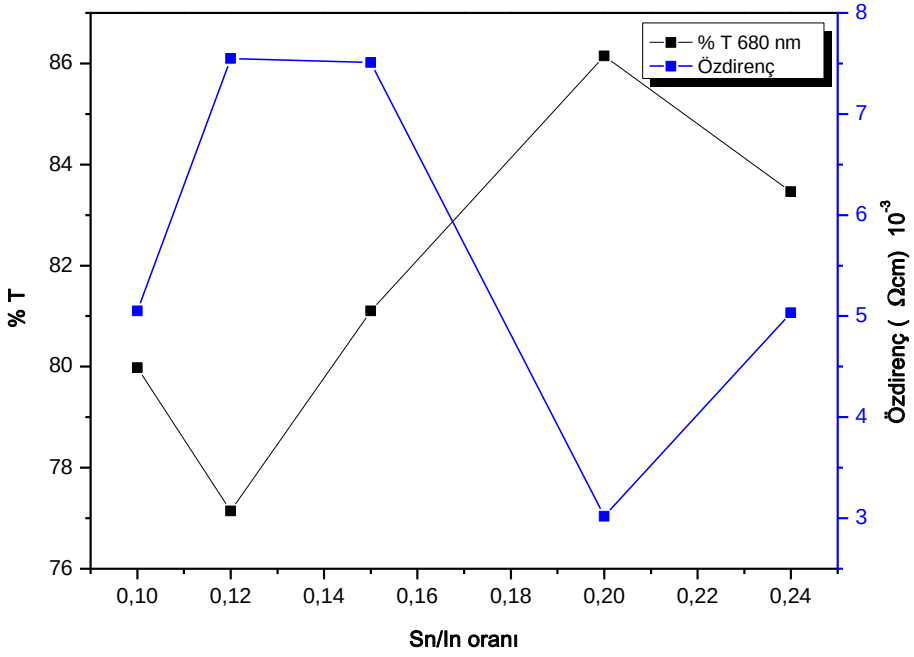
Şekil 4. 17: 5 katman için Sn/In mol oranına göre optik yansıtma değerleri.

Şekil 4.19 ve Şekil 4.20'de 5 katmana sahip ince filmlerin farklı Sn/In oranlarında özdirence karşılık sırasıyla 550 nm ve 680 nm dalgaboyundaki geçirgenlik değerleri

arasındaki optimum Sn/In oranı aranmıştır.



Şekil 4. 18: 5 katmana sahip ince filmlerin farklı Sn/In oranlarında özdirence karşılık 550 nm dalgaboyundaki geçirgenlik değerleri.



Şekil 4. 19: 5 katmana sahip ince filmlerin farklı Sn/In oranlarında özdirence karşılık 680 nm dalgaboyundaki geçirgenlik değerleri.

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışma ile, kalay katkılandırılmış indiyum oksit ince filmler oluşturarak (5x5) cm^2 düz camlar üzerine daldırma yöntemiyle kaplanmış ve böylece görünür bölgede %88 geçirgenliğe ve yüksek elektriksel iletkenliğe 80 Ωcm yüzey direncine sahip yüzeyler elde edilmiştir. Elde edilen filmlerin yapısal, elektriksel ve optik özellikleri Sn/In mol oranına ve biriktirilen katman sayısına bağlı olarak incelenmiştir. Cam üzerine büyütülen indiyum kalay oksit ince filmlerin kristal ve faz analizi X-ışınları kırınımı (XRD) ile, optiksel ölçümleri UV-Vis spektrometresi ile, morfolojik analizleri taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile gerçekleştirilmiştir.

Amorf yapıya nispeten kristal faza geçen filmin elektriksel iletkenliği artış göstermektedir. ITO filmin karakteristik piki olan 2Θ~30º'de bir pik ölçülmüştür. Kristalleşme yönü (222), (400), (440) hkl düzlemlerinde gözlenmiştir.

Polikristal yapıda olan katkılanmamış oksit filmler ve katkı malzemeleri de kübik biksbayt yapıdadır. Daldırma yöntemi ile elde edilen ve ısıl işlem sonrası <222> yönelmesinde tanecik boyutu 0,2757 nm olarak ölçülmüştür. Aynı zamanda williamson-hall metoduyla 7 katman ve Sn/In oranı 0,20 olan ince filmin farklı yönelimlerindeki dağılıma baktığımızda dağılımın fitinin y eksenini kestiği noktada 0,2445 olarak görülmektedir. Bu da bize yine kristal boyutunu göstermektedir. Öte yandan fitin eğimi (0,692) elde edilen ince filmin latisler arası oluşan gerilmeyi yani stresi belirtmektedir.

ITO ince filmlerin geniş bant aralığı 3,5 eV büyük elde edilmiş ITO ince filmlerin geçirgenlik değerlerinin kaplamasız temiz camla karşılaştırıldığında yüksek olduğu görünür bölgede (400-700 nm) %89 civarında iken solar bölgede ise %75-85 arasında olduğu gözlenmiştir. Katman sayısına bağlı olarak az miktarda azaldığı gözlenmiştir. Kalay katkılanmasına bağlı olarak taşıyıcı yoğunluğunun artışıyla geçirgenlikte bağlantılıdır.

Üretilen ince filmlerin yüzey özellikleri argon ortamında ısıl işlemle ideal şartlar sağlanmış ve Sn/In mol oranını ile kontrol edilmiştir. Argon gazı ile tavlama yapılarak Sn atomlarının cam üzerine büyütülen ince filmde In_2O_3 yapısı içine Sn atomlarının daha iyi nüfuz etmesi sağlanmıştır. Yüksek elektriksel iletkenliği elde etmek için 525º C' de argon ortamında ısıl işlem ile oksijen eksikliğini sağlamak yeterli olmuştur. Böylece sıcaklığın arttırılması ile oksijenin kimyasal reaksiyona girme eğilimi artacağından argon ortamında indiyum ve kalayın oksitlenme

eğiliminin önüne geçilmiştir. Bunun yanında katman sayısıyla ince filmin kalınlığını arttırmakta iletkenliği iyi yönde etkilemiştir. Filmlerin hall etkisi sistemi ile elektriksel özelliklerin ölçümünde özdirencin literatürdeki çalışmalarla yakın sonuçlar bulunmuştur. Oda sıcaklığında n-tipi filmlerin özdirenç değerinin $\sim 3 \times 10^{-3}$ Ω-cm olduğu belirlenmiştir.

ITO ince filmler üzerine Ag(gümüş), Al(alüminyum), In(indiyum) ve Au(altın) metalleri ile vakum termal evaporasyon sistemi ile kontak yapılarak filmlerin I-V ölçülmüştür. Böylece, filmlerdeki kontakların omik olduğu bulunmuştur. Sıcaklığın kademeli olarak arttırılması ile oda sıcaklığında, 50^{o}C ve 100^{o}C' de uygulanan gerileme karşılık akım gözlemlenmiş, altlık sıcaklığının filmin özelliklerini büyük ölçüde etki etmediği anlaşılmıştır. Oluşturulan ITO ince filmler sıcaklığın arttırılması ile çok büyük ölçüde direncinde değişiklik göstermezken tekrar saklığın oda sıcaklığına getirilmesi işleminde direnç değeri aynı kalmış daha uzun bir bekleme sonunda eski direnç değerine dönmüştür.

Sonuçta gelinen noktada, saydam iletken ITO kaplamalı ince bir film elde etmek için katman sayısının etkisine ve Sn/In oranı üzerinde yoğunlaşılmıştır. Katman sayısını artması iletkenliğin artmasına fakat geçirgenliğin azalmasına yol açmaktadır. Sn/In mol oranındaki değişiklikle birlikte geçirgenlik belli bir seviyede tutulurken kalınlıkta daha küçük değerlerde sabitlenmiştir. Bu iki parametrenin değiştirilmesi ile uygun değer aralığı yakalanmıştır. Sn/In oranı 0,20 olan ve 5 katmandan oluşan indiyum ince filmlerin optimum geçirgenlik ve elektriksel iletkenlik elde edilmiştir. Böylece 4 milimetre kalınlıktaki camın görünür bölgede geçirgenlik özelliği devam ederken aynı zamanda metalik iletkenliğe yakın bir iletkenlik özelliği kazandırılmıştır.

KAYNAKLAR

[1] **Gordon RG.**, 2000. Criteria for choosing transparent conductors. MRS Bulletin 25:52.

[2] **Granqvist CG.**, 2007. Transparent conductors as solar energy materials: a panoramic review. Solar Energy Materials and Solar Cells, 91:1529

[3] **Minami T.**,2005. Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes. Semiconductor Science and Technology ,20:35.

[4] **Livage J.** ,2001. Sol-gel electrochromic coatings and devices: a review. Solar Energy Materials and Solar Cells;68:365-381.

[5] **Livage J.**,1997. Sol-gel processes. Current Opinion in Solid State & Materials Science, 2, 132-138, 1997.

[6] **Gupta R.** , Chaudhury N.K., 2007.Entrapment of biomolecules in sol-gel matrix for applications in biosensors: Problems and future prospects Biosensors and Bioelectronics,22,2387-2399

[7**] Wasa K. Ve Hayakava, S.** , 1992. Handbook of sputtering deposition Technology,Noyes publication.

[8] **Hyun C. , Young-Hoon Y.**, Caracterization of indium tin oxide (ITO) thin films prepared by a sol-gel spin coating process 2011; 37 :615-619

[9] **Bahşi, Z.B.**, 2004 Sol-jel Tekniği ile hazırlanan katkılı ZnO İnce filmlerin Mikroyapısal ve optik özelliklerinin incelenmesi ,Yüksek Lisans Tezi ,GYTE, Gebze

[10] **Volmer, M. ve Weber A.**,1926 Z.Phys.Chem. 119, p.277

[11] **Frank, F.C., ve Van der Merwe, J.H.** ,1949. Proc.R.Soc.London , Ser. A 198, p.205

[12] **Stranski J.n., ve Krastanov, L.**, 1938. Ber. Akad. Wiss. Wien 146, p 797

[13] **Şahin D.**, 2012 Sol-Jel Yöntemi ile Elde edilen Na katkılı ZnO ince filmleri Yapısal, Elektriksel ve optik özelliklerin İncelenmesi Yüksek Lisans Tezi, Gaziosmanpaşa Üni.Fen Bilimleri

[14] **Bless, M.H.**, Winkelman, G.B., Balkenende, A.R., Toonder, J.M.J., 2000 The effect of friction on scrath adhesion adhesion testing:Application to a sol-gel coating on polypropylene, Thin Solid Film, 359, 1-13.

[15] International energy agency,World energy Outlook 2012 http://energyatlas.iea.org/?subject=-1076250891

[16] **Pierre A., C.**,1998. "Intrucduction to Sol-Gel Processing", Kluwer Academic Publishers,Boston,Dordrecht, London

[17] **Brinker C.J., Scherer G.W**., 1989. 'Sol-gel science the physics and chemistry of sol-gel processing', Academic, New York

[18] **Seon-Soon K., Se-Young C., Chan-Gyung P., Hyeon-Woo J.**,1999. 'Transperent conductive ITO thin films through the sol-gel process using metal salts', Thin Solid Film, 347, 155-160, Korea

[19] **Livage J**, 1997. Sol- gel processes, Current Opinion in solid State & Materials Science 2,132-138.

[20] **Brinker C.J., Scherer G.W.**, 2004. Sol-gel science- the physics and chemistry of sol-gel processing, Academic, New York.

[21] **Qiao, Z.**, 2003, Fabrication and study of ITO thin films prepared by magnetron sputtering, PhD Thesis, Duisburg University, Deparment of Physics, DuisburgEssen Chapter 2, pp 3-11.

[22] **Hultaker, A**., Transperent conductive tin doped indiyum oxide. PhD Thesis, Uppsala University, Department of Materials Science, Uppsala, Sweden Chapter 1, pp, 1-8.

[23] **Biswas P.K., De A., Dua L. K., Chkoda L.**, 2006, Surface characterization of sol-gel derived indium tin oxide films on glass, Indian Academy of Sciences

[24] **Cui H., Teixeira V., Merg L., Martin R.**, 2008,Influence of oxygen/argon pressure ratio on the morphology, optical and electrical properties of ITO thin films deposited at room temperature, Elsevier

[25] **Ibrahem H., Moghdad M.**, 2013. Preparation of ITO thin film by sol-gel method, IPASJ Internatinol Journal of Electrical Engineering

[26] **Li Y., Zhao G., Ren Y., Chen D.**, 2010. Microstructure analysis of sol-gel-derived nanocrystalline ITO thin films, Surface and Interface Analysis

[27] **Sung-Jei H., Jeong-In H**., 2006.Indium tin oxide thin film fabricated by indium-tin-organic sol including ITO nanoparticle,Elsevier

[28] **Hwang M., Jeong B., Moon J., Chun S., Kim J.,** 2011. Inkjet-printing of indium tin oxide (ITO) films for transparent conducting electrodes, Elsevier

[29] **Gheidari A.M., Behafarid F., Kavei G., Kazemzad M.,** 2006. Effect of sputtering pressure and annealing temperature on the properties of indium tin oxide thin films, Elsevier

[30] **Kim J.H., Jeon K.A., Kim G.H., Lee S.Y.,** 2006. Electrical, structural and optical properties of ITO thin films prepared at room temperature by pulsed laser deposition, Elsevier

[31] **Arier Akkaya Ü.Ö.,** 2006. Saydam iletken kaplamaların optik ve elektriksel parametrelerinin üretim parametrelerine bağımlılığı, Sigma

[32] **Tepehan F.,**2014. İnce film fiziği dersi notları, İTÜ

[33] **Chen Q., Soutar A. M.**, 2009. Progress on nanoceramics by sol gel process, Key Engineering Materials, 391, 79-95.

[34] **Yazıcı E.**, Ultrasonik sprey piroliz tekniğiyle küresel gümüş nanoparçacıklarının üretimi

[35] http://www2.ece.gatech.edu/research/labs/vc/theory/sheetRes.html

[36] **Agrawal P.**, ECE/67/08,Report on diffusion & measurement of sheet resistance

[37] **Tombak A**., 2012. Al:ZNO ince filmlerin optik ve elektriksel özelliklerine gama ışınlarının etkileri

[38] **Çolak S.**, 2002. Reaktif DC magretron sıçratma ile ITO üretimi ve karakterizasyonu

[39] **Chopra, K.L., Major S., Panndya D.K.**, 1982. Transparent conductors, a Status Review, Elsevier Sequoia/Printed in The Netherlands

[40] http://www.cerac.com/pubs/proddata/ito.htm

[41] **Türküz S.,** 2010. İndiyum kalay oksit ince filmlerin optoelektronik özelliklerinin iyileştirilmesi

[42] Card No. 41-1445, 1997. Joint committee on powder diffraction standarts (JCPDS), International centre for diffraction data



ÖZGEÇMİŞ

Ad- Soyad **: Sanem GÜZELLER**

Doğum Tarihi ve Yeri **: 01.01.1991- Kırklareli**

E-posta **: sanemguzeller@gmail.com**

ÖĞRENİM DURUMU:

- Lisans : 2014, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Mühendisliği

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR:

- **ICCG11 International Conference on Coatings on Glass and Plastics 2016 '**Wet chemical deposited ITO thin films anda their optoelectronic and microstructural properties'