

**T.C.  
HARRAN ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**SOL-JEL YÖNTEMİYLE İNDİYUM KALAY OKSİT (ITO) İNCE FİLM  
ÜRETİMİ**

**Esra PALALI**

**FİZİK ANABİLİM DALI**

**ŞANLIURFA  
2005**

Prof. Dr. İ. Halil MUTLU danışmanlığında, Esra PALALI'nın hazırladığı 'Sol-Jel Yöntemiyle İndiyum Kalay Oksit (ITO) İnce Film Üretimi ' konulu bu çalışma 15 /09/2005 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Fizik Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. İ. Halil MUTLU :

Üye : Yrd. Doç. Dr. Ümit ALVER :

Üye : Yrd. Doç. Dr. Oral OLTULU :

**Bu Tezin Fizik Anabilim Dalında Yapıldığını ve Enstitümüz Kurallarına Göre Düzenlendiğini Onaylıyorum.**

**Prof. Dr İbrahim BOLAT**  
**Enstitü Müdürü**

**Bu çalışma HÜBAK tarafından desteklenmiştir.**  
**Projen No :**

**Not:** Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

## İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖZ.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	v
SİMGELER DİZİNİ.....	vi
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Literatür Özeti .....	3
2. KURAMSAL TEMELLER.....	5
2.1. Cam ve Optik özelliği.....	5
2.2. İndiyum Kalay Oksit (ITO) Filmlerin Fiziksel Yapısı ve Özellikleri.....	8
2.2.1. ITO filmlerin kullanım alanları.....	12
2.3. Sol-jel Yöntemi.....	12
2.3.1. Koloidal faz .....	13
2.3.2. Yüzey yükü oluşumu .....	14
2.4. Jel Oluşumu .....	15
2.4.1. Alkoksitlerde sol-jel geçişi .....	16
2.4.1.1. Alkoksit sentezi.....	17
2.4.1.2. Alkoksit tuz metodu .....	17
2.4.1.3. Jel oluşumu .....	17
2.5. Kurutma ve Isıl İşlem.....	18
2.5.1. Jel yüzey gerilimi .....	18
2.6. Sol-jel Kaplama Tekniği.....	21
2.7. Sol-jel Yönteminin Özellikleri ve Uygulamaları.....	23
2.7.1. Sol-jel yönteminin avantajları.....	23
2.7.2. Sol-jel yöntemin dezavantajları.....	24
3. MATERYAL ve YÖNTEM .....	25
3.1. Giriş .....	25
3.2. İnce Film Üretim Sistemi.....	25
3.3. ITO Çözeltilisinin Hazırlanması .....	26
3.4. Film Kaplama İşlemi.....	27
3.5. Tavlama İşlemi.....	28
3.6. X-Işını Kırınımı Ölçümleri.....	29
3.7. Elektriksel Özelliklerin Ölçülmesi.....	30
3.8. Kaplama Kalınlığının Ölçümü.....	32
3.9. Optik Özelliklerin Ölçülmesi.....	32
3.10. ITO Filmlerin LEICA DM LP Polarizasyon Mikroskobu ile Morfolojik Yapılarının İncelenmesi .....	33
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	35
4.1. Giriş.....	35
4.2. İnce Filmlerin Geçirgenlik – Dalgaboyu Değişim Grafikleri .....	35
4.3. Optik Bant Aralığı.....	41
4.4. İndiyum Kalay Oksit İnce Filmlerinde Isıl İşlemin Kristal Yapıya Etkisi.....	42
4.5. Elektriksel Ölçümler.....	44
4.6. Kaplama Kalınlığı Ölçümleri Sonucu.....	46
4.7. ITO Filmlerin Polarizasyon Mikroskobu ile Morfolojik Yapılarının İncelenmesi.....	47
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	50
5.1. Sonuçlar.....	50
5.2. Öneriler.....	51
KAYNAKLAR.....	53
ÖZGEÇMİŞ.....	55

ÖZET.....	56
SUMMARY.....	57

## ÖZ

Yüksek Lisans Tezi

### SOL-JEL YÖNTEMİYLE İNDİYUM KALAY OKSİT (ITO) İNCE FİLM ÜRETİMİ

Esra PALALI

Harran Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof.Dr. İbrahim Halil MUTLU

Yıl: 2005, Sayfa: 57

Sol-jel yöntemiyle, cam altlık üstüne indium tin oxide (ITO) kaplanmıştır. Çözelti, aseton ve etanolde çözünen indiyum klorür ile etanolde çözünen kalay klorür'ün karıştırılması ile hazırlandı. %10 oranında kalay (Sn) içeren ITO filmler, 400°C'den yüksek sıcaklıkta başarılı bir şekilde hazırlandı. ITO ince filmlerin elektriksel, optik ve yapısal özellikleri araştırıldı. Profilmetre ile ITO filmlerin kalınlıkları ölçüldü. Elektriksel direnç dört nokta yöntemi kullanılarak ölçüldü. UV-VIS spektrofotometre ile ITO ince filmlerin geçirgenlikleri 200-900 nm dalga boyu arasında ölçüldü. Filmler %80'in üzerinde yüksek geçirgenliğe sahiptir. ITO filmlerin kristal yapısını tanımlamak için x-ışını analizi yapıldı ve ITO filmlerin polikristal yapıda oldukları gözlemlendi.

**ANAHTAR KELİMELELER:** sol-jel, indiyum kalay oksit

## **ABSTRACT**

**Master Thesis**

### **PREPARATION OF INDIUM TIN OXIDE (ITO) THIN FILMS BY USING THE SOL-GEL METHOD**

**Esra PALALI**

**Harran University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Physics**

**Supervisor: Prof. Dr. İbrahim Halil MUTLU**

**Year: 2005, Page: 57**

Indium tin oxide (ITO) thin films have been deposited onto glass substrates by sol-gel process. The sol was prepared by mixing indium chloride dissolved in acetylacetone and tin chloride dissolved in ethanol. ITO thin films containing 10% Sn by weight were successfully prepared by heat treatment at above 400°C . The electrical, optical and structural properties of ITO thin films were investigated. The thickness of ITO films was measured by surface profiler. The electrical resistivity was measured by using the four point probe method. The spectral transmittance of ITO thin films was measured in the wavelength range 200-900 nm by UV-VIS spectrophotometer. The films have high transmittance above 80 %. X-Ray diffraction measurements were performed to determine the crystallinity of the ITO films which showed that the ITO films were polycrystalline.

**KEYWORDS:** Sol-Gel Method, Indium Tin Oxide

## **TEŐEKKÖR**

Tezimin hazırlanmasında bana her türlü konuda yardımcı olan, yol gösteren sayın danışmanım Prof. Dr. İ. Halil MUTLU'ya Őükran ve saygılarımı sunmayı bir borç bilirim.

## ÇİZELGELER DİZİNİ

	<b>Sayfa No</b>
Çizelge 2.1. Yumuşama aralığına göre bazı cam türleri.....	6
Çizelge 2.2. Farklı yöntemlerle üretilmiş ITO filmlerin elektriksel ve optiksel özellikleri.....	11
Çizelge 4.1. 400 °C, 500 °C ve 550 °C tavlanan 1, 3, 5 ve 7 kez kaplı filmleri kalınlığa ve sıcaklığa bağlı olarak yüzeydirenc değişimleri.....	45
Çizelge 4.2. Kalınlık ölçümleri sonucu.....	46



## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa No

Şekil 2.1. Kristal yapıdaki moleküllerin düzenli yönelimi.....	6
Şekil 2.2. Camın yapısındaki moleküllerin düzensiz yönelimi.....	7
Şekil 2.3. Alttaş olarak kullanılmış mikroskop camına ait geçirgenlik grafiği.....	8
Şekil 2.4. Katkılı ve katkısız indiyum oksidin bant yapısı.....	10
Şekil 2.5. Jel oluşumu, $V_c$ çökelti hacmi.....	15
Şekil 2.6. Çapraz bağlı çizgisel moleküller.....	16
Şekil 2.7. Polimerik zincirli jeller.....	20
Şekil 2.8. Yüzeyde çatlak oluşumu.....	21
Şekil 2.9. Jel kaplama.....	22
Şekil 3.1. Sol-jel daldırarak kaplama sistemi.....	26
Şekil 3.2. ITO çözeltisinin hazırlanış şeması.....	27
Şekil 3.3. Sol-jel daldırma işlemi.....	28
Şekil 3.4. ITO filmlere ait tavlama sıcaklıklarının süreye bağlı grafiği.....	29
Şekil 3.5. Bilgisayar kontrollü Rigaku D/Max-IIIC difraktometresi.....	30
Şekil 3.6. Dört nokta ölçüm sistemi.....	30
Şekil 3.7. ITO numune üzerine ohmik kontaklar.....	31
Şekil 3.8. Perkin Elmer UV-VIS 45 spektrofotometre.....	32
Şekil 3.9. Tencor Alpha Step 500 marka profilometre.....	33
Şekil 3.10. LEICA DM LP polarizasyon mikroskobu.....	34
Şekil 4.1. Hava ortamında 400 °C de tavlanan ITO filmlerin geçirgenlik-dalgaboyu değişim grafiği.....	36
Şekil 4.2. Hava ortamında 500 °C de tavlanan ITO filmlerin geçirgenlik-dalgaboyu değişim grafiği.....	37
Şekil 4.3. Hava ortamında 550 °C de tavlanan ITO filmlerin geçirgenlik-dalgaboyu değişim grafiği.....	38
Şekil 4.4. Hava ortamında 400 °C, 500 °C ve 550 °C de tavlanan 1 kez kaplı ITO filmlerin geçirgenlik-dalgaboyu değişim grafiği.....	39
Şekil 4.5. Hava ortamında 400 °C, 500 °C ve 550 °C de tavlanan 3 kez kaplı ITO filmlerin geçirgenlik-dalgaboyu değişim grafiği.....	39
Şekil 4.6. Hava ortamında 400 °C, 500 °C ve 550 °C de tavlanan 5 kez kaplı ITO filmlerin geçirgenlik-dalgaboyu değişim grafiği.....	40
Şekil 4.7. Hava ortamında 400 °C, 500 °C ve 550 °C de tavlanan 7 kez kaplı ITO filmlerin geçirgenlik-dalgaboyu değişim grafiği.....	40
Şekil 4.8. Farklı sıcaklıklarda tavllanmış ITO filmlerin optik bant aralıkları.....	41
Şekil 4.9. 400 °C de 1 saat süre ile tavlanan 3 kez kaplı ITO filmlerin x-ışınları sonucu..	42
Şekil 4.10. 500 °C de 1 saat süre ile tavlanan 3 kez kaplı ITO filmlerin x-ışınları sonucu..	43
Şekil 4.11. 550 °C de 1 saat süre ile tavlanan 3 kez kaplı ITO filmlerin x-ışınları sonucu	43
Şekil 4.12. Sol-jel yöntemiyle H. Bisht ve arkadaşları tarafından ITO filmler için x-ışınları sonucu.....	44
Şekil 4.13. 1, 3, 5 ve 7 kez kaplı filmlerin kalınlığa ve sıcaklığa bağlı olarak yüzeydirenç değişimleri.....	45
Şekil 4.14. Sol-jel yöntemiyle Y.Djaoued ve arkadaşları tarafından rapor edilmiş sıcaklık-direnç ilişkisi, (1997).....	46
Şekil 4.15. Sigma Aldrich firmasına ait ITO filmin polarizasyon mikroskobu ile 200 kez büyütme ile çekilmiş resmi.....	47
Şekil 4.16. 1 kez kaplı ITO film.....	48
Şekil 4.17. 3 kez kaplı ITO film.....	48
Şekil 4.18. 5 kez kaplı ITO film.....	48
Şekil 4.19. 7 kez kaplı ITO film.....	49

## SİMGELER DİZİNİ

ITO	İndiyum Kalay Oksit
A	Soğurma
d	Optik yol mesafesi
g	Yerçekimi ivmesi
h	Sıvının kılcal boru içindeki yüksekliği
M	Metal
$M_m$	Parçacık kütle ortalaması
$M_n$	Parçacık sayı ortalaması
N	Taşıyıcı Konsantrasyonu
P	Denge Dış Basıncı
$P_S$	Sıvının Basıncı
$P_y$	Yukarı Yönde Yüzey Gerilim Basıncı
R	Yansıtma
$R_S$	Birim Yüzey Alanına Düşen Yüzey Direnci
r	Atomların Birbirleri Arasındaki Uzaklık
$r_D$	Debye mesafesi
T	Optik Geçirgenlik
V	İç Kontaklar Arasındaki Potansiyel Fark
$V_c$	Çökelti Hacmi
$V_g$	Dış Kontak Noktalarına Uygulanan Potansiyel Fark
$\mu_H$	Mobilite
$\rho$	Özdirenç
$\sigma$	İletkenlik
$\alpha$	Geçirgenlik Katsayısı
$\nu$	Frekans
I	Akım Şiddeti
$\Delta G$	Serbest Enerji
$\Delta H$	Entalpi
$\Delta S$	Entropi

## 1. GİRİŞ

Saydam iletkenlere olan ilgi 1907 yılında bulunan hem saydam hem de iletken olan kadmiyum oksit (CdO) filmlere kadar dayanır (FAN, 1997). O zamandan beri teknolojik olarak eşsiz özelliğe sahip bu malzemeler yoğun bir ilgi görmüştür ve bununla birlikte bu malzemelerin üretimi için bir çok teknik geliştirilmiştir. Bugün bilinmektedir ki katkılandırılmış kalay (Sn), indiyum (In), kadmiyum (Cd) ve çinko (Zn) gibi ince filmler yüksek geçirgenlikle birlikte yüksek iletkenlik de sergilemektedirler. Bununla birlikte kalay katkılı indiyum oksit (ITO), %95 oranında geçirgenliğe sahip ve oldukça yüksek iletkenliğe sahip bir saydam iletkenidir.

Görünür bölgede yüksek optiksel geçirgenliğin ve yüksek elektriksel iletkenliğin aynı anda olması malzemeler için mümkün olmamaktadır. Çok ince metallerde kısmi geçirgenlik ve oldukça iyi elektriksel iletkenlik elde edilebilmektedir. Burada metallerin soğurganlıkları aynı bölgede ışık geçirimini engellemektedir. Düşük film kalınlıklarında geçirgenliği azaltmadan elektriksel iletkenliği arttırmanın tek yolu yapıya kontrollü olarak uygun dopantlar katarak, geniş bir bant aralığına ( $>3$  eV) sahip bir okside elektron dengesizliği sağlamaktadır.

Daha iyi performans gösteren ve yüksek kalitede ince filmlere olan ihtiyacın artması, mevcut alternatif tekniklerin geliştirilmesini teşvik etmektedir. Bu tekniklerden biri sol-jel kaplama tekniğidir. Günümüzde bu teknik, toz malzeme, fiber ve kaplama üretiminde kullanılmaktadır. Sol-jel yönteminde, çözelti;  $1 \mu\text{m}$  boyutundaki katı parçacıkların sıvı içinde düzgün dağılarak asılı kalması olarak tanımlanmaktadır. Sıvı içinde katının düzgün dağıldığı faz ise “Jel” olarak tanımlanır. Her çözelti “Jel” faza dönüşmez ve “Jel” oluşabilmesi için parçacık ile çözücü arasında güçlü etkileşim olması gerekmektedir.

Kurumuş jellerde oluşabilecek gözenekler, küçüktür ve karıştırılacak çözeltilerin homojenliğine bağlıdır. Jelleşmeyi etkileyen faktörler çözücü, sıcaklık ve çözeltinin pH değeridir. Isıl işlem sonucunda jel büzülür, sertlik derecesi artar ve büyük gözenekler içinde buharlaşmanın artmasına neden olur. Büyük gözenekler mikroskobik çatlak gibi davranırlar.

İki tür sol-jel yöntemi vardır; bunlardan birincisi metal tuz çözeltisi kullanılarak hazırlanan sıvı bazlı sistem diğeri ise metal alkoksit kullanılarak hazırlanan alkol bazlı sistemdir. Bu çalışmada ince film kaplamalar alkol bazlı sistem kullanılarak elde edilmiştir. Bu sistem inorganik veya metal organik bileşiklerin organik çözücüler içinde, metal-oksit-metal (M-O-M) bağlarından oluşan inorganik polimerlerin oluşması sonucunda gerçekleşir. Hidroliz işlemi sonunda hidrokso (M-OH) veya okso (M=O) ligand oluşmaktadır. Bu uygulamada en çok kullanılan metal organik bileşiği metal alkoksittir ve M(OR) olarak gösterilir. R, alkil grubunu temsil etmektedir. Alkoksit, alkol içinde çözünerek asit veya baz içinde hidroliz olur, alkoksit çözeltinin hidrolizi ve yoğunlaşması sonucunda sıvı fazdan katı faza geçiş yani jel oluşumu gerçekleşmektedir.

Bu çalışmada sol-jel daldırarak kaplama yöntemi uygulandı. Bu yöntem, alttaşın sıvı çözeltilen belirli hızda yukarı çekilmesi prensibine dayanır. Isıl işlem sırasında çözücünün buharlaşması sonucunda cam yüzeyde katı film tabakası oluşmaktadır. Yukarı çekilen cam örnek üzerindeki çözücü buharlaşır ve kaplama gerçekleşir. “Jel”in oluşabilmesi sıcaklığa, çözücüye ve katalizöre bağlıdır. Filmlerin kalınlığı, cam örneğin çözeltilen yukarı çekme hızına, çözeltinin viskozitesine ve konsantrasyonuna bağlıdır. Daldırarak sol-jel kaplama yöntemi, kimyasal buhar ve püskürtme yöntemlerine göre çok daha ekonomiktir ve bu yöntemin avantajlarından biri çok bileşikli sistemlerde kimyasal homojenliği arttırması olarak belirtilebilir. Bu yöntemin diğeri yöntemlere göre en büyük avantajı ise ince filmin mikro yapısına uyumlu en iyi yöntem olmasıdır. Ayrıca sistemde, kaplanan filmin mikro yapısı ve çözeltideki karışım oranları kontrol edilebilmektedir.

### 1.1. Literatür Özeti

İndiyum kalay oksit (ITO) filmler iyi elektriksel iletkenliğe, alttaş yüzeyine çok iyi tutunma ve yüksek kızılötesi yansıtma özelliğine sahiptirler. Yüksek iletkenlik ve optik geçirgenlikleri nedeniyle, ITO filmler, güneş pilleri, foto-diyotlar, imaj sensörleri, sıvı kristal ekranlar gibi opto-elektronik cihazlarda kendilerine değişik uygulamalar bulmaktadırlar (Hamberg ve ark. 1986). İndiyum kalay oksit (ITO) filmlerin optiksel ve elektriksel özellikleri üretim tekniklerine oldukça duyarlıdır. Saydam iletken ITO filmler püskürtme (Wu. ve ark.1993), reaktif termal çökertme (Thilikan ve ark. 1995), kimyasal buharlaştırma ile çökertme (CVD) (Maruyama ve ark. 1991), elektron demetiyle buharlaştırma (Shev ve ark. 1999), sprey piroliz (Malor ve ark. 1988), lazer ablasyon (Cali ve ark. 1998) ve son zamanlarda sol-jel (Stoica ve ark. 1999) yöntemleriyle elde edilmektedir.

Sol-jel yöntemiyle %10 oranında kalay katkılanmış ITO filmlerin minimum öz dirençleri  $\rho = 9.5 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$  olarak ölçülmüştür. 250 nm kalınlığa sahip ITO filmler 900 nm dalgaboyunda %90' lık bir yüksek optiksel geçirgenliğe sahip oldukları görülmüştür ( Alam ve ark. 2001). 50-350 nm aralığındaki kalınlıklara sahip ITO filmlerin polikristal yapıda oldukları ve tanecik boyutlarının (grain size) 20-30 nm aralığında oldukları gözlenmiştir. 250 nm kalınlığa sahip ITO ince filmlerin yüzey dirençleri 400 °C de hava, azot ve oksijen ortamında tavlınca sırası ile  $6.18 \times 10^3 \Omega / \text{cm}^2$  ,  $1.09 \times 10^3 \Omega / \text{cm}^2$  ve  $15.21 \times 10^3 \Omega / \text{cm}^2$  olarak bulunmuştur ( Kim ve ark. 1999).

Sol-Jel kaplama yöntemi, filmin mikro yapısının kontrol edilebilir olmasından dolayı en güvenilir yöntemlerden biridir. Paslanmaz çelik plakalar, alüminyum plakalar silika cam malzemeler sol-jel yöntemiyle kaplanabilmektedir (Sonawane ve ark. 2002). Kaliteli sol-jel kaplama yapabilmek için prekursor ve jelatin (chelating agent) seçimi önemlidir ( Mutlu ve ark. 2001). Homojen sıvı içinde dağılmış kimyasal bileşiklerin tepkimeye girmeleri ile sol-jel işlemi başlamakta olup gözenekli ve ıslak jel ilk katı üründür. Jel, kurutulduğunda su ve çözücü kaybı

meydana gelir. Isıl işlem sonucunda da organikler, OH grupları ve gözenekler yok olurlar (Mackenzie ark. 2000). Çözeltinin viskozitesi, konsantrasyonu, çözücü ve çözelti içindeki etkileşimlere bağlıdır ve hidroliz edilmesi veya asit eklenmesi ile kontrol edilebilmektedir.

**2. KURAMSAL TEMELLER****2.1. Cam ve Optik Özelliği**

Optoelektronik malzeme üretiminde, yarıiletken güneş pillerinde, saydam iletken elektrot yapımında ve birçok saydam iletken kaplamalarda alttaş (substrate) olarak genellikle cam malzemeler kullanılmaktadır. Bu yüzden camın yapısına ve optiksel özelliklerine bakmak gerekir.

Camın en yaygın tanımı: Soğuma sonucunda kristalleşmeden sertleşen inorganik bir ergitme ürünüdür. Camın başka bir tanımı da 1938 yılında G. W. Morey tarafından şöyle yapılmıştır: “Cam sıvı hali ile sürekli bir geçiş aşamasında ve bu hale benzer bir yapıda bulunan, fakat ergimiş durumdan soğuma sonucunda, pratik bakımdan katı olarak kabul edilebilecek viskoziteye sahip inorganik bir maddedir.” Malzemeciler camı aşırı soğutulmuş bir sıvıya benzetirler. Cam sabit bir erime noktası olmayan amorf bünyeli bir silikat bileşimi olarak tanımlanmaktadır. Ana maddelerin ısıtılarak erimesi, biçimlendirilmesi ve biçimlendirilen hamurun kristalleşme olmaksızın soğuması sonucunda cam elde edilmektedir. Erime derecesi, bileşime ve bileşime giren maddelere giren maddelere göre değiştii için belirli sıcaklıkta eriyen metal ve benzeri malzemeler gibi camın sabit bir erime sıcaklık derecesi mevcut değildir.

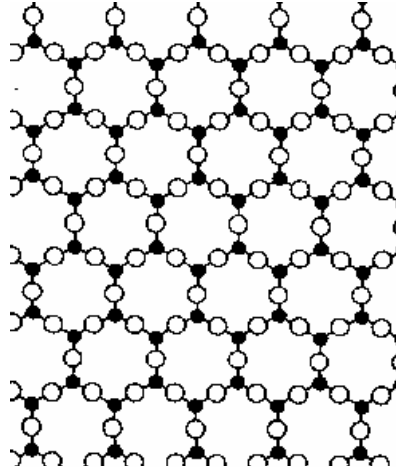
Optiksel özelliklerine ve ısıl özelliklerine göre bir çok cam çeşidi vardır, bunlar oksitli ve oksitsiz olmak üzere iki kısma ayrılırlar. Çizelge 2.1.’de yumuşama aralığına göre bazı cam çeşitlerini göstermektedir.

Çizelge 2.1. Yumuşama aralığına göre bazı cam türleri

Cam Türü	Yumuşama Aralığı ( °C)
Borosilikat Cam	700 - 800
Silis Cam	1100 - 1200
Kurşun Cam	300 – 500
Soda Kireç Cam	500 - 600

Çizelge 2.1.'e bakıldığında bizim ince film üretiminde alttaş olarak kullanmış olduğumuz camlar soda kireç cam türüne girmektedir.

Mikroskobik boyutta birçok katı kristal yapıdadır. Şekil 2.1.'de görüldüğü gibi moleküller periyodik bir düzen içindedirler.



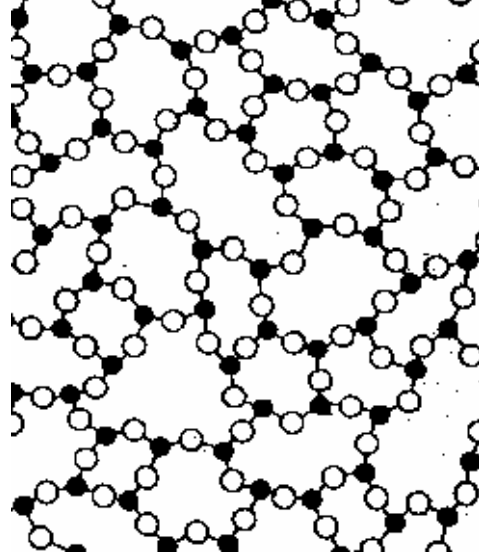
Şekil 2.1. Kristal yapıdaki moleküllerin düzenli yönelimi

Katı ısıtıldığı zaman moleküller buldukları konum etrafında titreşmeye başlarlar. Erime noktasına geldiği zaman kristal yapı bozulur ve moleküller akmaya başlar. Katı ve sıvı hal arasında keskin bir fark vardır. Buna birinci dereceden faz geçişi denir. Her sıvının viskozitesi vardır. Bir sıvı soğutulduğu zaman viskozitesi artar, bununla birlikte viskozitenin kristalleşmeyi önleme gibi bir eğilimi vardır. Genellikle bir sıvı erime noktasının altına soğutulurken kristaller oluşur ve katılaştır.



Fakat bazen “supersoğutma” olarak adlandırılan durum oluşabilir, bu durumda hiçbir kristalleşme olmadan sıvı, erime noktasının altında bile sıvı halde kalabilir.

Moleküller düzensiz bir yapıdadırlar. Bu durum Şekil 2.2.’de görülür ve genellikle amorf katı yada cam olarak isimlendirilir.



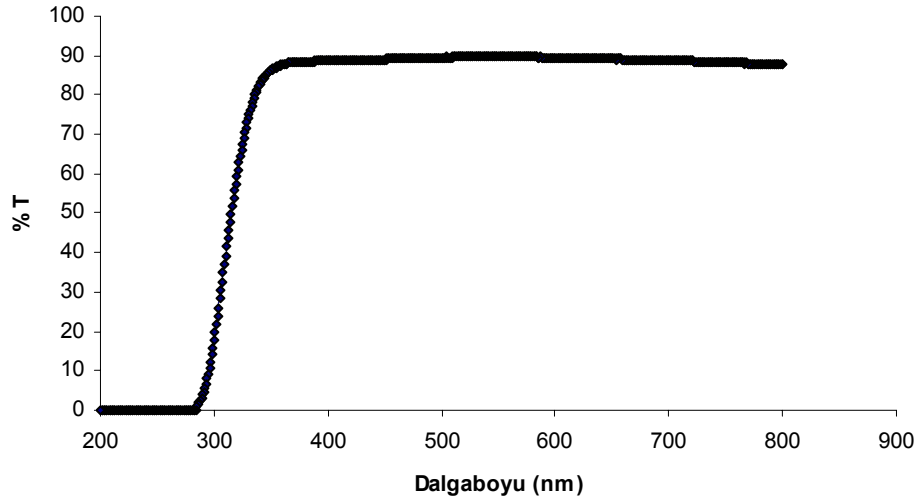
Şekil 2.2. Camın yapısındaki moleküllerin düzensiz yönelimi

Camın özellikleri bileşiklerine ve üretilme tekniğine bağlı olarak değişiklik gösterebilir. Herhangi bir camda mekaniksel, kimyasal, optiksel ve termal özellikler birbirinden bağımsız şekilde ortaya çıkmaz. Aksine her cam bu özelliklerin bir kombinasyonunu gösterir. Bir ışık demeti bir cam parçasına düşürüldüğü zaman, bunun bir kısmı cam yüzeyinden yansır, bir kısmı camdan geçer ve bir kısmı cam tarafından soğrulur.

Cam yüzeyinden yansıyan ışık oranına yansıma (reflectance), soğurma oranına soğurma (absorptance) ve geçirme oranına iletme (transmittance) denir. Her nitelik ışığın toplam miktarının bir kesrini temsil eder. Işık şiddetini “1” sayısı ile, yansıtmayı R harfi ile, soğurmaya A ve geçirgenliği T olarak kabul edersek eğer, ışık şiddeti aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

$$R + A + T = 1 \quad (2.1)$$

Bir çok cam, saydam veya kısmen saydamdır. Tamamen saydam olan bir cam da yansıma ve soğurma olmaz. Fakat hiçbir cam bu özelliğe sahip değildir, yine de ışığın büyük bir oranını geçirirler. Bu yüzden camı saydam bir malzeme olarak sınıflandırabiliriz. Şekil 2.3’de bu tez çalışmasında kullanılmak üzere alınan mikroskop camına (lamel) ait %T geçirgenlik grafiği görülmektedir.



Şekil 2.3. Alttaş olarak kullanılmış cama ait geçirgenlik grafiği

Şekil 2.3’de görüldüğü gibi cama ait optiksel geçirgenlik %90 nın üstündedir. Bu da camın saydam oldukça iyi bir saydam malzeme olduğunu gösterir. Cam yüzeyindeki yansıma oranı cama ince film kaplama yaparak ayarlanabilir. Örneğin bir metalik kaplama maksimum yansımayı sağlamak için kullanılabilir. Diğer kaplamalar, örneğin kızılötesi ışığın büyük oranını yansıtan ve görünür ışığın büyük oranını geçiren ısı korumalı camlarda olduğu gibi seçici özellik gösterebilirler. Bununla birlikte lenslerde olduğu gibi yansıtmasız kaplamalarda olabilir.

## 2.2. İndiyum Kalay Oksit (ITO) Filmlerin Fiziksel Yapısı ve Özellikleri

İndiyum kalay oksit ( $In_{2-x}Sn_xO_{3-x}$ ), indiyum okside ( $In_2O_3$ ), kalay (Sn) katkılıdır. Burada ki kalay, indiyum oksitteki  $In^{+3}$  atomlarıyla yer değiştirir. Böylece kalay oksijenle bir ara-bağ oluşturur ve SnO veya SnO<sub>2</sub> olarak ortaya çıkar. Bundan dolayı sırasıyla ya +2 ya da +4 değerliğe sahiptir. Bu değerlik

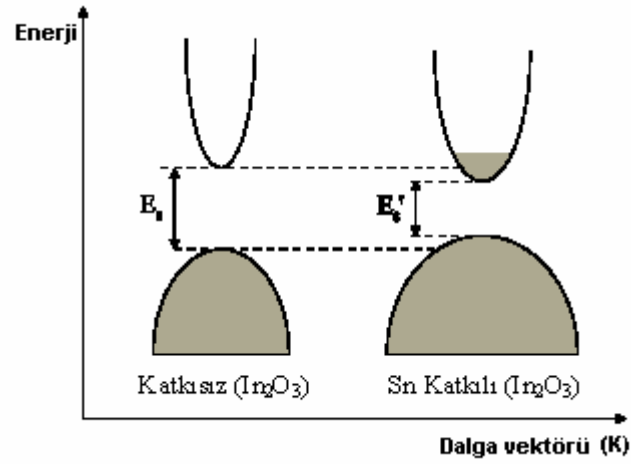
durumu ITO filmlerin iletkenliğinde büyük rol oynamaktadır. Düşük değerlik durumu taşıyıcı konsantrasyonunda net bir düşüşe neden olur ve bununla birlikte bir boşluk (hole) meydana gelir. Oluşan bu boşluk bir tuzak gibi davranır ve iletkenliği azaltır. Öte yandan SnO<sub>2</sub> bileşiği +4 değerliğine ait demektir, bu da n-tipi verici gibi davranır ve iletim bandına elektron verir. Bununla birlikte ITO filmlerde kalay (Sn) ve oksijen (O) boşlukları yüksek iletkenliğe katkıda bulunurlar ve bu yüzden bu filmler In<sub>2-x</sub>Sn<sub>x</sub>O<sub>3-x</sub> şeklinde gösterilebilirler. ITO filmlerin örgü parametreleri indiyum oksidin (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) örgü parametrelerine çok yakındır ve a = 10,12 – 10,31 Å arasında değişmektedir.

ITO filmlerin yüksek iletkenlikleri ( $\sigma$ ), mobilitesinden ( $\mu_H$ ) ziyade yüksek taşıyıcı konsantrasyonuna (N) bağlıdır. Ohm yasasına göre öz direnç,

$$\rho = 1/\sigma = 1/(qN\mu_H) \quad (2.2)$$

ifadesi ile verilir.

ITO filmlerin direkt optik bant aralıkları genellikle 3,75 eV'den daha büyüktür ve literatürde 3,4 ile 4,06 eV arasında farklı değerler rapor edilmiştir. Bu tür filmlerin yüksek optik geçirgenlikleri (T), geniş yasak bant aralığına sahip yarıiletken özellik göstermelerinden dolayıdır. Temel soğurma bölgesi morötesinde olup, taşıyıcı konsantrasyonun artması ile kısa dalga boylu bölgelere kaymaktadır. Bunun nedeni yasak bant aralığının taşıyıcı konsantrasyonu ile N<sup>2/3</sup> şeklinde orantılı olmasıdır. Şekil 2.4'de görüldüğü gibi ITO filmlerin bant yapısı parabolik olarak verilmiştir ve katkısız indiyum oksit (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ile katkılı indiyum oksidin bant yapıları karşılaştırılmıştır.



Şekil 2.4. Katkılı ve katkısız indiyum oksidin bant yapısı

İletim bandı parabolik olarak yukarı yönde ve değerlik bandı aşağı yönde kıvrılmıştır. Fermi seviyesi katkısız indiyum okside ait yasak bant aralığının orta çizgisindedir. Kalay katkılandırılması ile şekilde görüldüğü gibi iletim bandına yakın bölgede verici durumu oluşmuştur.

ITO filmlerin farklı tekniklerle elde edilmiş elektriksel ve optiksel özellikleri Çizelge 2.2'de verilmiştir.

Çizelge 2.2. Farklı yöntemlerle üretilmiş ITO filmlerin elektriksel ve optiksel özellikleri

Üretim Tekniği	Kalınlık (Å)	Taşıyıcılar N (cm <sup>-3</sup> )	Geçirgenlik T (%)	Referans no.
Radyo frekansı ile püskürtme (r.f.s.)	7000	6x10 <sup>20</sup>	90	[2]
Manyetron Püskürtme (m.s.)	800	6x10 <sup>20</sup>	85	[3]
Reaktif püskürtme (r.s.)	2500	5x10 <sup>20</sup>	91	[4]
Sprey priloiz (s.p.)	3000	5x10 <sup>20</sup>	85	[5]

filmlerin optik ve elektronik özellikleri yüksek oranda biriktirme parametrelerine ve buharlaştırmada kullanılan malzemenin başlangıç kompozisyonuna bağlıdır. Biriktirilmiş film tabakaların iletkenliği sağlanması açısından yüksek yük taşıyıcı yoğunluğuna sahip olması gerekmektedir. Bu taşıyıcılar, serbest elektronlar ve oksijen boşluklarıdır ve bunların oranındaki artış absorpsiyona neden olmaktadır.

### 2.2.1. ITO filmlerin kullanım alanları

ITO filmler, araba camlarında, elektronik cihazların ekranlarında, anti-statik kaplamalarda, ısı yansıtıcı aynalarda, yüksek sıcaklık gaz sensörlerinde ve uçaklarda saydam ısıtıcı olarak kullanılmaktadır. Son zamanlarda ise ITO filmler sıvı kristal ekranlarında kullanılmakta ve ayrıca saydam elektrot olarak da kullanılmaktadır. Güneş pillerinde saydam kontak olarak kullanılmakta ve lazerlerde, foto diyotlarda, foto transistorlerde kullanılmaktadırlar (Jones, 1989).

### 2.3 Sol - Jel Yöntemi

Sol-jel metodu, alttaş (substrate) üzerine kolayca kaplanabilir oluşu ve pürüzlü, pürüzsüz yüzeylere ve geniş yüzeyli alanlara da uygulanabilir olması nedeni ile tercih edilen kaplama tekniğidir. Bu yöntem kullanılarak herhangi geometrideki numuneler de çok ince kalınlıklarda kaplanabilmektedir. Ayrıca numunelere birden çok kaplama yapılabilmektedir (Alam, 2001).

Sol-jel yöntemi, kaplama yapımında, toz veya fiberlerin oluşturulmasında, seramik tozlar ve camlar gibi kimyasal maddelerin sentezlenmesinde kullanılmaktadır.

Bu yöntemde, elementlerin alkoksit veya tuzları kullanılarak cam, seramik ve cam-seramikleri, çok bileşenli oksit karışımları şeklinde elde etmek mümkündür. Yöntem basit olarak kompleks oluşturma, hidroliz ve polikondensasyon olarak üç kimyasal reaksiyon kademesinden meydana gelir. İlk kademe oksit karışımını oluşturacak olan bileşiklerin başlangıç maddeleriyle bir çözelti hazırlanır, daha sonra, çözültide gelişen hidroliz ve polikondensasyon reaksiyonları sonucunda elde edilen ürüne ısı işlem uygulayarak oksit yapıya ulaşır. Ürün, kütle, ince film, elyaf, düz cam vb. yapılarından biri olabilir. Bu yöntemle hazırlanan ürünler çok homojen ve saf olmaktadır. Başlangıç maddeleri çözelti oluşturan bütün maddeler bu yöntemde kullanılabilir.

Çözelti, kimyasal türlerin kararlı halde bulunduğu sistemdir. Sistemin

çözünüm ve süspansiyon durumu değiştiğinde çözeltinin kararsızlığı kaçınılmaz olur. Bunun en önemli sebeplerinden biri, çözelti oluşumunun başlangıç koşulu olan çözücünün doğası, koloit çökeltinin oluşumu veya jel oluşumu için uygulanan metottur.

### 2.3.1. Koloidal faz

Moleküller ve atomlar, moleküller arası kuvvetlerin etkisi altında bir araya gelip küme oluştururlar. Bu kümenin kararlı hale geldiği duruma *koloit* denir. Koloitler, güncel hayatta un, kozmetik, renkli cam ve doğal silika jeller de görülmektedir. Katının sıvı içinde erimeden koloidal fazda bulunma durumuna ise *çözelti* denir. Koloidal faz, teknolojik anlamda sol-jel yönteminde farklı formlarda bulunabilir.

Koloidal sistemdeki parçacıklar belirli şekil ve büyüklükte dirler. Bu yüzden sistemin ortalama değeri incelenmektedir. Büyük parçacıkların ölçülen değerlere katkısı daha fazladır. Eğer her bir parçacığın katkısını parçacığın kütlesi ile orantılı olarak kabul edersek kütle orantılı molekül ağırlığı tanımlanabilir. “ $M_m$ ”, parçacık kütle ortalaması ve “ $M_n$ ”, parçacık sayı ortalaması olarak tanımlarsak,  $M_m > M_n$  ve  $M_m = M_n$  koşullarında çözeltiler termodinamik olarak kararsızdır. Parçacıkların yüksek yüzey serbest enerji değerlerinden dolayı parçacıklar katı çökelti oluştururlar ve tekrar çözelti faza dönüşemezler, reaksiyon tersinmezdir. Bu tip koloidal çözeltiler başlangıç maddesi olarak kullanılır. Koloidal olmayan çözeltilerdeki parçacıklar birbirleri ile çapraz ve polimerik bağ oluştururlar. Bağlanma sonucunda çözücü madde, sistemde tuzaklanır ve yarı katı yani “jel” faza dönüşür. Bu tür çözeltilerin tepkimeleri tersinirdir ve oluşan jel tabaka kuru olduğu zaman bile tekrar çözücü faza ayrışabilmektedir. Parçacıklar birbirlerine yaklaştıkça kuvvet uygularlar ve bu kuvvet Van Der Waals kuvvetidir. Atomlar birbirlerinden uzaklaştıkça kuvvet azalır. Atomların birbirleri arasındaki uzaklığı “ $r$ ” olarak tanımlarsak elektrostatik kuvvet,  $1/r^2$  ile orantılı iken Van Der Waals kuvveti  $1/r^6$  ile orantılıdır. İki ardışık atom veya moleküller arasındaki sürekli veya indüklenmiş polarizasyon, Van Der Waals kuvvetlerinin oluşumu sağlanmıştır. Parçacıkların çözücü ile tepkimeye girmeleri sonucunda yüzeylerinde koruyucu bir film tabakası oluşur. Bu film,

parçacıkların birbirlerini itmesini engellemez fakat birbirleri ile temas halinde giriciliği önlemektedir.

Koloidal çözelti oluşturma yöntemlerinden biri kimyasal yöntemdir. Çözelti içinde oluşacak koloidal parçacıkların oluşumu, reaksiyonun özelliğine, tepkimeye giren elementlerin konsantrasyonuna ve tepkimenin sıcaklığına ve pH değerlerine bağlıdır.

### 2.3.2. Yüzey yükü oluşumu

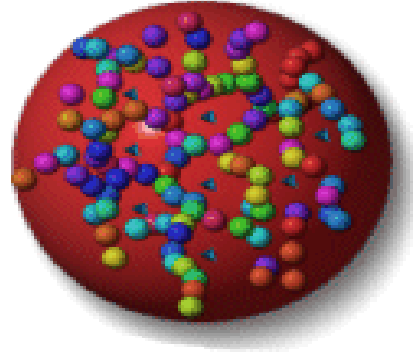
Su ve benzeri gibi kutuplu moleküllerde koloidal parçacıklar yüzey yükü kazanırlar. Yüzey yükleri, yüzey etrafında biriken ters kutuplu iyonlar ile etkileşirler. Bu etkileşim koloit yüzeyinde tabaka oluşana kadar devam eder. Bu oluşuma elektriksel çift katman denir. Parçacığa yakın olan iç katman dengeye ulaşmış düzgün dağılmış zıt iyon grupları tarafından çevrelenmiştir. Birinci katmanı çevreleyen düzgün yük dağılımı, Debye ve Huckel tarafından geliştirilen elektrolit teorisi ile açıklanabilir (Jones,1989). Elektrolit teorisine göre, çözücü ile çözünen arasındaki kuvvet, Van Der Waal's ve elektrostatik kuvvetlerin dışında bir kuvvetse çözelti ideal çözelti özelliklerinden uzaklaşır. Elektrolit çözeltilerde, elektrostatik kuvvetler baskın kuvvetlerdir. Merkez iyonun (koloidal parçacık) iyonik atmosfer ile elektrostatik etkileşimden dolayı enerjisi azalır. Bu, koloidal parçacığın kararlı yapıda olmasını sağlar. Merkez iyonun etrafındaki yük dağılımı yoğunlaştırılmış kabuklardan oluşmaktadır. İki kabuk arasındaki mesafe kabuğun iyonik gücüne göre değişmektedir. İyonların, iyonik gücü, yük miktarı ile doğru orantılıdır. İyonik gücü büyük olan iyonlar, iyon ya da koloit parçacığa daha etkin perdeleme uygularlar. İyon ya da parçacığın yükünün diğer iyonlar tarafından ne kadar güçlü perdelendiği Debye mesafesi  $r_D$  ile belirtilir. Diğer bir deyişle  $r_D$  iyonik atmosfer kalınlığıdır. Yüksek iyonik güç değerinde parçacık etrafında daha yoğun iyonik atmosfer oluşmaktadır. Bu da parçacık yüzeyindeki potansiyel fark değerini çok kısa mesafede ortalama değerine düşürür ve koloidal parçacıklar katılaşmaya başlar. Debye mesafesi  $r_D$  yeteri kadar büyükse perdelene potansiyeli de büyük olur. Koloidal parçacığın etrafında oluşan iyonik atmosferdeki iyonik güç Debye mesafesi azaldıkça artar. Yüzeydeki iyonik türlerin ve yüklerin işareti çözeltilinin pH değerine göre



belirlenir. Asidik ortamda çözeltildeki protonlar bazik gruplara yapışırlar ve parçacık pozitif yüklenir, proton kaybeden koloidal parçacıklar negatif yüklenir. Yüzeyde belirli pH değerinde net yükün olmadığı bir nokta olmalıdır. Bu nokta izoelektrik durum olarak tanımlanır ve jel oluşumu bu noktada gerçekleşir (Jones,1989).

#### 2.4. Jel Oluşumu

Çökeltinin hacmi tüm çözeltinin hacmine eşit olduğu durumda çapraz bağlı parçacıklar veya büyük moleküller çözeltiyi hareketsiz kılarak, viskoz, elastik yapılı olan ve jelatin özelliği gösteren katı yapı oluşturur (Şekil 2.5). Bu faz “Jel” olarak adlandırılır. Oluşan jel faz, parçacıklar arasındaki çapraz-bağların sayısına bağlıdır. Büyük miktardaki bağlar, yapının daha sert olmasını sağlar. Çözeltide yapılan değişiklik (pH değişimi) büyük molekülleri koloit yapıya dönüştürmektedir (Jones,1989).



$$V = V_c$$

Şekil 2.5. Jel oluşumu,  $V_c$  çökelti hacmi

Makromoleküler çözeltiler, çözücü ile etkileşimlerinden ve sistemin dışında kalan hacimdeki etkileşimlerden dolayı ideal olmayan çözeltilerdir. Çözücü ile olan etkileşim çözelti entalpisindeki değişime, dış hacim etkileşimi ise entropide değişime neden olur. Serbest enerji değişiminin sıfır olduğu, entalpik etkilerle entropik etkilerin

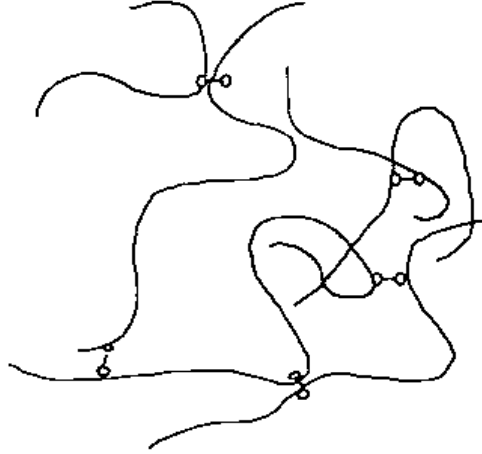
birbirini yok ettiği durumda çözelti ideal çözelti özelliği gösterir. Serbest enerji denklemini denklem 2.3’de yazarsak,

$$\Delta G = \Delta S - T\Delta H \quad (2.3)$$

burada  $\Delta G$  serbest enerji değişimi,  $\Delta H$  entalpi değişimi,  $\Delta S$  entropi değişimi ve  $T$  sıcaklıktır.

#### 2.4.1. Alkoksitlerde sol-jel geçişi

Metal alkoksitler  $M(OR)_n$  kimyasal formülü ile gösterilir. Bu formülde,  $M$ ; metal,  $R$ ; alkil grubu ( $CH_3$  metil,  $CH_2$  etil,  $C_3H_7$ .propil veya  $C_4H_9$  bütül) ve  $n$ ; metal atomun değerliğidir. Metal - oksit dönüşümü alkol ve su kaybı (hidroliz) sonucunda gerçekleşir. Alkoksitlerin hidroliz tepkimesi, çözeltiye asit veya baz eklenmesi ile sağlanır ve çözeltinin pH değeri hidroliz tepkimesini etkiler. Çok düşük pH değerlerinde metal iyonlar Şekil 2.6’daki gibi çizgisel moleküller oluştururlar.



Şekil 2.6. Çapraz bağlı çizgisel moleküller

Çözeltinin pH değeri azaldıkça polimer zincirlerin arasındaki çapraz bağların sayısı artar. Bu, çözelti içinde tekrar dağılılabilen yumuşak jel oluşumuna neden olur.

Negatif yüklü atom içeren moleküller,  $H^+$ ,  $H_3O^+$ , halojen ve halojen asitler ile

etkileşime girerler. Çizgisel zincir yapıdaki moleküller, alkoksitlerdeki yüksek pH değerlerinde, hidroliz ve polimerleşme sonucu çözünür. Homojen jelleşme, hidroliz hızına ve çözünme miktarına bağlıdır.

#### 2.4.1.1. Alkoksit sentezi

Alkoksit sentezinde, metal alkoksit grupların hidroliz edilmesi ve bunun sonucunda, M1-O-M2 (M; metal iyon) bağlarını oluşturmaktır. Bu bağlar kompleks polimerleri oluştururlar. Polimer moleküllerdeki molekül ağırlıkları ve moleküllerin çapraz bağ dereceleri arttıkça polimerler çözünemez hale gelir ve jel oluşur. Asidik ortamda tepkimeye giren alkil grubu miktarı ve bazik ortamda eklenen hidroksit miktarı ile hidroliz hızı artmaktadır.

#### 2.4.1.2. Alkoksit tuz metodu

Nitratlara göre asetatlar, alkolde daha iyi çözünebildiklerinden dolayı başlangıç maddesi (prekursor) olarak tercih edilmektedir. Ayrıca asetatlar çözeltide bazik özellik gösterirler ve bu özellik jelleşmenin hızlı gerçekleşmesini sağlamaktadır. Bu yüzden tepkimeyi yavaşlatmak için çözeltiliye asetik asit eklenir. Asetat grupların alkoksitlerle tepkimeleri sonucunda alkil asetat "ROAc" oluşmaktadır. Alkoksit ve asetatın çözücü yokluğunda ısıtılması ve RCO.COR esterinin saflaştırılması gerekmektedir. Bazik çözeltilerde karboksilik esterler alkil-oksijen bölünme tepkimesi ile hidroliz olurlar. Alkil-oksijen bölünme tepkimesinde tepkime hızı, çözeltiliye OH<sup>-</sup> eklenmesiyle ve çözeltideki ester molekülünün iyonlaşması ile artmaktadır. Bu yöntemle oluşan bazı asetat-alkoksit çiftlerine, magnezyum asetat – alüminyum alkoksit, kalsiyum asetat – alüminyum alkoksit örneklerini verebiliriz.

#### 2.4.1.3. Jel oluşumu

Jel oluşum yöntemlerinden biri, metal tuzlarının hidroliz edilmesi ile hidroksit oluşturmaktır ve oluşan hidroksit, polimerik yapılar meydana getirmektedir. Metal

tuzların hidroliz tepkimesi, çözeltiliye asit (nitrik asit veya hidroklorik asit) eklenmesi ile gerçekleşir. Bunun sonucunda koloidal çözeltideki fazla su miktarı buharlaşır ve jelleşme meydana gelir. Diğer bir yöntem oksit ve hidroksillerin birleşmesi ile oluşan alkoksitlere asit eklenmesi ile jel oluşturmaktır. Ayrıca alkoksit ve koloitlerden oluşan karışımdan jel oluşturmak da mümkündür.

Genellikle ikiden fazla alkoksitin farklı hızlarda hidroliz olacak şekilde karıştırıldığında jelleşme oluşumunda bazı problemlerle karşılaşmaktadır. Bunlardan en önemlisi hızlı hidroliz tepkimelerinde çökme oluşmasıdır. Hızlı hidroliz olabilen katyonun hızını yavaşlatmak için jelatin (chelating agent) kullanılabilir ve jelatin (chelating agent) ile alkoksitteki hızlı hidroliz olan katyonlarla bileşik oluşturulabilmektedir.

## 2.5. Kurutma ve Isıl İşlem

Jelin kurutma işlemi sırasında gözenekler ve bu gözeneklerdeki yüzey gerilim kuvvetlerinden dolayı çatlakların oluşması kaçınılmaz olur. Kurutma işleminin esas amacı, alkoksitten türetilmiş jellerde fazlaca bulunan alkol ve su gibi çözücülerini jelden çıkarmaktır. Kurutma işlemi başladıktan sonra jel, mikro ölçekte gözenekli katı faza geçene kadar büzümeye başlar ve oluşan bu katı faza Kerojel (Xerogel) denir. Bu işlem, çok yavaş kurutma işlemi ve düşük sıcaklık değişimi sonucunda oluşmaktadır. Jel bileşiğinin, kurutulması sonucunda monolitik şekiller, fiberler, kaplamalar ve toz ürünler, elde edilir. Kaplamanın kalınlığı kurutma hızına bağlıdır (Jones,1989).

### 2.5.1. Jel yüzey gerilimi

Kılcal yapıdaki cam tüp, sıvı içine daldırıldığında içindeki sıvının yükseldiği gözlenmektedir. Su, cam ile etkileşiminden dolayı dengeye ulaşana kadar kılcal tüp içinde yükselir. Sıvı yüzeyine yakın moleküller birbirlerine daha sıkı bağlıdır bu da moleküller arası etkileşim kuvvetini artırır. Yerçekimi kuvvetinden dolayı kapiler tüpün çeperlerinde su yükselirken tüpün ortasında basıktır. Kapiler boru ile su arasındaki etkileşim kuvveti yüzey gerilimi olarak adlandırılır. Dengede dış basınç P

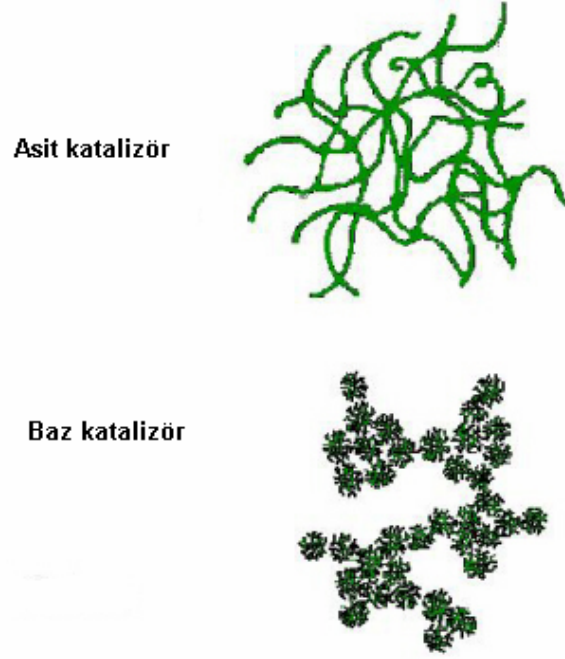
iken yüzeyin altındaki basınç  $P - 2(\gamma/r)$  dir. Fazlalık dış basınç, dengeye ulaşınca kadar sıvıyı yukarı sürükler. Denklem 2.4’de  $P_s$  sıvının basıncı;  $r$  kılcal borunun yarıçapı,  $\rho$ ; sıvının yoğunluğu,  $h$ ; sıvının kılcal boru içindeki yüksekliği,  $g$ ; yerçekimi ivmesi, Denklem 2.5.’de ise  $\gamma$ ; yüzey gerilimi,  $P_y$ ; yukarı yönde yüzey gerilim basıncıdır.

$$P_s = \rho \pi r^2 h g \quad (2.4)$$

$$P_y = 2 \frac{\gamma}{r} \quad (2.5)$$

Kılcal tüpün çapı ne kadar küçükse sıvı, sıvı basıncından dolayı o kadar yükselmektedir. Jelde oluşan gözenekleri nanometre mertebesinde kılcal tüp olarak düşünürsek içindeki sıvı hidrostatik basınç altındadır. Gözeneği fazla olan jellerin çatlama olasılıkları yüksektir. Gözenek oluşumunu engellemek için örnek, yavaş kurutulmalıdır.

Katalizör olarak asit kullanılan alkoksitlerde Şekil 2.7’de görüldüğü gibi karışık dallanmış polimerik zincirli jeller oluşmaktadır. Baz katalizör kullanıldığında ise dallanma sayısı artmaktadır. Jelleşme dallanmış türlerin birleşmesi sonucu oluşmaktadır.



Şekil 2.7. Polimerik zincirli jeller

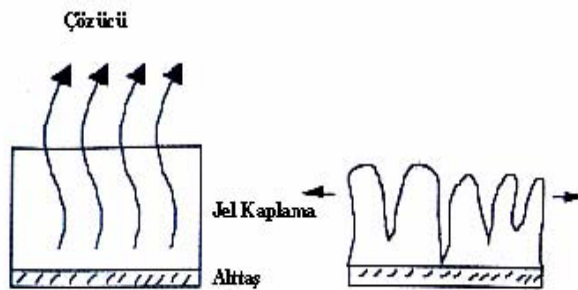
Çözeltide katalizör olarak baz kullanıldığında, koloidal jel oluşma olasılığı yüksektir. Bunun nedeni asit kullanılmış jeldeki katı yoğunluk, baz kullanılına göre daha yüksektir. Düşük yoğunlukta oluşan gözenekler büyük çaptadır. Bu tür jellerin bir süre bekletilmesi jelin sertleşmesini sağlamaktadır. Sıvı ve katı arasındaki yüzey gerilimini gaz fazı veya buhar basıncı sağlamaktadır. Çözeltiler buharlaştıkça büzüşme meydana gelir ve gözenekler oluşur. Gözenekler de gaz fazının oluşmasına, sıvı ve katı arasında kontak oluşmasına neden olur. Yan yana duran iki farklı boyuttaki gözenek, basınç farkının artmasına ve çatlakların oluşmasına sebep olur. Bu durum Şekil 2.8.'de görülür.



- Yarı yansımali güneş pilleri,
- Ultraviöle ışın filtreleri,
- Süperiletken film yapımı,
- Pirinç ve demir metallarinde oksidasyon direnci ,
- Nemden koruma amaçlı optik camları,
- Güçlendirilmiş normal camları üretmede kullanılırlar.

Sol-jel tekniği ile kaplama yapılacak cam numuneler kimyasal olarak temizlendikten sonra hidroliz olabilen metal bileşik içine daldırılırlar. Numuneler atmosferde hidroliz olur, yoğunlaşır ve uygulanan ısı işlem ile numunelerin tam olarak yoğunlaşması sağlanır.

Bu yöntemde oluşabilecek en büyük problem anizotropik büzülmedir. Bunu engellemek için yanal yüzeyin yapışma (adhezyon) yolu ile genişletilmesi gerekmektedir. Bu durum Şekil 2.9.'da görülür.



Şekil 2.9. Jel kaplama

Sol-jel uygulaması üç ana metotla gerçekleşir. Bunlar;

- Daldırarak kaplama,
- Döndürerek kaplama ve
- Püskürterek Kaplamadır.

Daldırarak kaplamada kullanılan çözelti, kaplanacak olan örneğin, her yüzeyine



eşit olarak dağılır. Ancak numuneyi çözeltiden geri çağırıcı sistemin titreşimsiz olması gerekmektedir. Akışkanlar mekaniğine göre çözeltiye daldırılan hareket halindeki numune yüzeyinde kaplama gerçekleşir. Numune çözeltiye daldırıldığında numune üzerinde iç ve dış olmak üzere iki tabaka oluşur. İç tabaka taşıyıcı ile birlikte hareket ederken dış tabaka ters yöne doğru hareket ederek “sol” e geri döner. Film kalınlığı aşağı yukarı hareket eden tabakaları ayıran ana akıntının şiddetine bağlıdır. Film oluşurken meydana gelen kuvvetler;

- Yerçekimi kuvveti
- Yukarı yönde hareket eden taşıyıcının sıvı ile oluşturduğu sürtünme kuvveti
- Çözeltinin yüzey gerilimidir.

## 2.7. Sol-jel Yönteminin Özellikleri ve Uygulamaları

### 2.7.1. Sol-jel yönteminin avantajları

- 1) Klasik eritmeyle üretimi zor olan, erime sıcaklıkları yüksek ve soğuma sırasında kristallenme eğilimi gösteren maddelerden düşük sıcaklıklarda camlar elde edilir.
- 2) Çok çeşitli elementlerin katılımıyla yeni ve değişik türde seramik ve camlar yapılır.
- 3) Ürünler yüksek saflıkta elde edilir. Ortamdan gelen safsızlıklar ve reaksiyon kabıyla etkileşim oldukça düşüktür. Bu özellikten dolayı optik ürünlerde önemli avantajlar sağlar.
- 4) İşlem sırasındaki karıştırma moleküler düzeyde olduğundan üretilen seramik ve camlar homojen bir yapıya sahiptir. Bu özellikten yine optik malzemeler üretiminde faydalanılır.
- 5) Polimerizasyon sırasında jel içinde değişik zincir uzunluğunda polimer moleküllerinin bulunması ve işlem sırasında bunların kısmen faz ayrımına uğramaları nedeniyle seramik yapıda bileşim farklılığı göstermeden yapısal değişiklikler gösteren bölgelerin oluşabilmesi mümkündür.

- 6) İşlem için gerekli ısı işlem sıcaklıkları genellikle 1000 °C' nin altında olduğundan önemli ölçüde enerji tasarrufu sağlanır.
- 7) Eritme işleminde buharlaşmadan kaynaklanan kayıplar bu yöntemde en aza indirilir.
- 8) Jel yapısındaki porların büyüklük ve dağılımı kurutma işleminin kontrollü bir şekilde yapılmasıyla, asit veya baz katalizör kullanılmasıyla veya ısı işlem sıcaklığı gibi işlem parametrelerinin porozitede ürünler üretilebilmektedir.
- 9) Camların ve yüksek sıcaklığa dayanıklı olmayan plastik gibi maddelerin yüzeyleri seramikle kaplanarak bu maddelerin çizilme, sürtünme, aşınma gibi fiziksel, optiksel ve kimyasal özellikleri geliştirilir.

### 2.7.2. Sol-jel yöntemin dezavantajları

- 1) Hammadde fiyatları yüksek olduğundan uygulamalar bazı özel seramikler ve kaplama üretimi ile sınırlıdır.
- 2) İşlem süresinin uzunluğu üretim miktarını kısıtlayıcı bir faktördür. Yürüyen hat üzerinde kaplama mümkün değildir.
- 3) Kullanılan organik hammaddelerin sağlığa zararlı olmaları uygulamalarda özel koruyucu tedbirler alınmasına neden olduğundan maliyet artar.
- 4) Jel içinde kalan porlar, hidroksil iyonları ve karbon atomları bazı özel amaçlı seramiklerde hataya neden olur.

### 3. MATERYAL ve YÖNTEM

#### 3.1. Giriş

Sol-Jel metodu, alttaş (substrate) üzerine kolayca kaplanabilir oluşu ve pürüzlü, pürüzsüz yüzeylere ve geniş yüzeyli alanlara da uygulanabilir olması nedeni ile tercih edilen kaplama tekniğidir (Sonawane ve ark., 2002). Cam üzerine ince film hazırlayabilmek için Şekil 3.1.'deki gibi daldırarak sol-jel sistemi tasarlanmıştır. Bu sistem kullanılarak ITO kaplı filmler üretilmiştir. Üretilen ince film malzemelerin optik geçirgenlik ölçümleri 200nm - 1100nm dalgaboyu aralığında çalışan Perkin Elmer UV-VIS Lamda 45 spektrofotometre kullanılarak elde edilmiştir. Dört nokta probe yöntemi ile malzemelerin yüzeydirenç ölçümleri gerçekleştirilmiştir. ITO filmlerin LEICA DM LP Polarizasyon mikroskobu ile morfolojik yapıları incelenmiştir. Kaplama kalınlığı Tencor Alpha Step 500 marka profilometre ile ölçülmüştür. Bu çalışmada üretilen ince filmlerin x-ışını kırınım analizi, Şekil 3.5.'deki Rigaku D/Max-IIIIC difraktometresinde  $CuK_{\alpha}$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) ışınımı kullanılarak yapılmıştır.

#### 3.2. İnce Film Üretim Sistemi

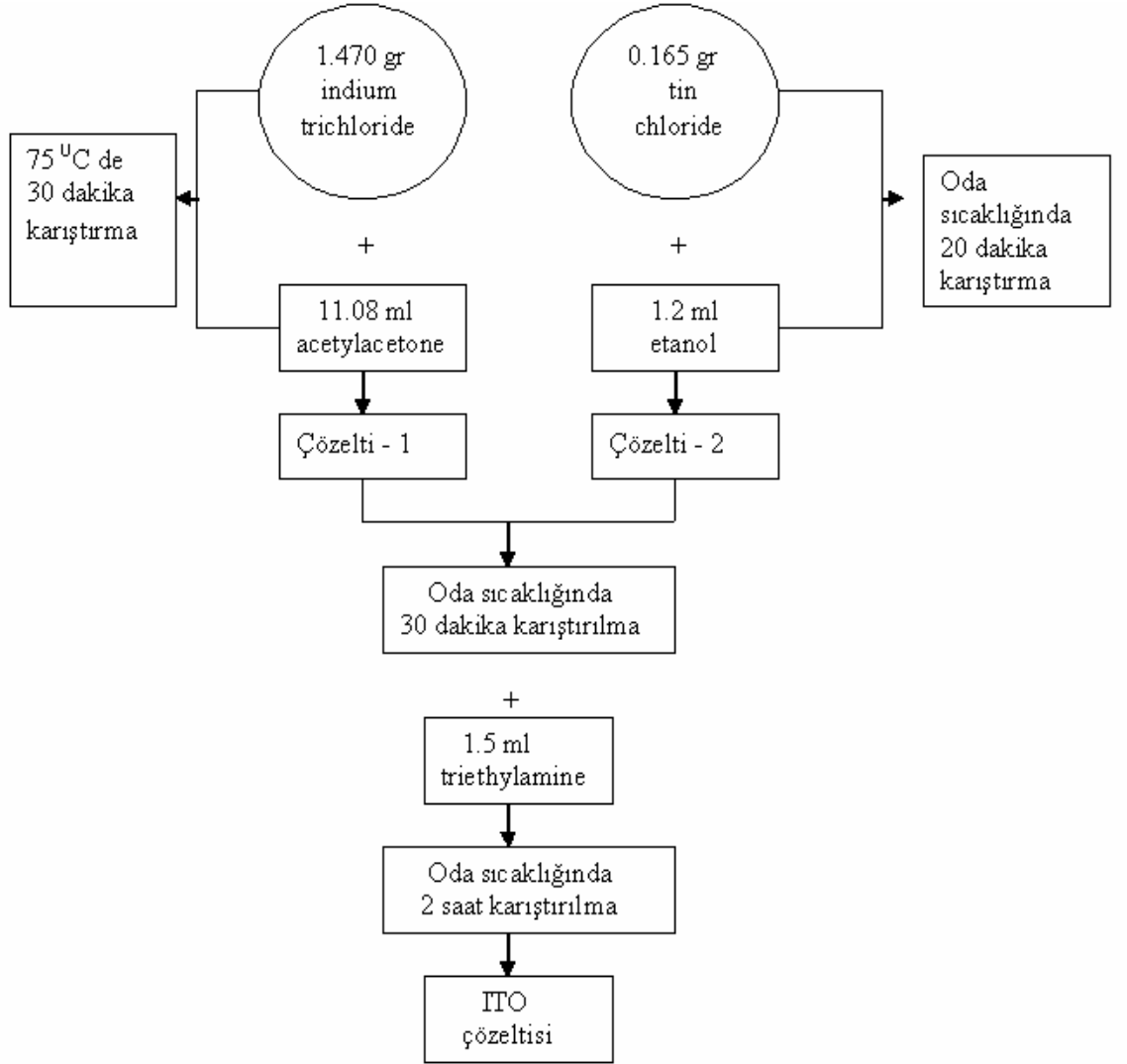
60 cm eninde, 120 cm boyunda 1200 °C sıcaklıkta çalışan dikey konumlu fırın içine helizoidal direnç telleri yerleştirilmiştir. Hem elektriksel izolasyonu hem de fırının içindeki ısının düzgün dağılması için 8 cm iç çapında seramik tüp helizoidal direnç tellerinin içine yerleştirilmiştir. Numunenin hareketi alüminyum malzemedeki üretilen 20 cm çapındaki makaralar tarafından sağlanmaktadır. 5m uzunluğunda 1000 °C sıcaklığa dayanabilen NiCr kantal tel, makaralardan geçirilerek iki ucuna titreşimi önlemek ve dengeyi sağlamak için birer kg ağırlıklar asılmıştır. Fırındaki ısı değişimi, harici K-tipi termoçift kullanılarak, Şekil 3.1.'deki numune hızının ayarlanması ise maksimum 3,2A-30V'a kadar çalışan güç kaynağı kullanılarak elde edilmiştir. Sistemde, numuneyi sarsmamak için DC motor kullanılmıştır.



Şekil 3.1. Sol-jel daldırarak kaplama sistemi

### 3.3. ITO Çözeltisinin Hazırlanması

ITO çözeltisi için Aldrich firmasından elde edilen indiyum klorür ( $\text{InCl}_3$ ) % 99.9 ve kalay klorür ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )% 99.9 metal alkoksitleri kullanılmıştır. 1.470 gr indiyum klorür  $75^\circ\text{C}$  de 30 dakika, 11.08 ml asetilaseton ile karıştırılıp çözelti -1 elde edilmiştir. 0.165 gr kalay klorür oda sıcaklığında 20 dakika, 1.2ml etanol ile karıştırılıp çözelti-2 elde edilmiştir. Daha sonra, elde edilen bu iki çözelti oda sıcaklığında 30 dakika manyetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra, çözeltiye 1.5 ml trietilamin bazı katılarak oda sıcaklığında 2 saat karıştırılıp pH 'ı 4.01 olarak ayarlanmıştır.



Şekil 3.2. ITO çözeltisinin hazırlanış şeması

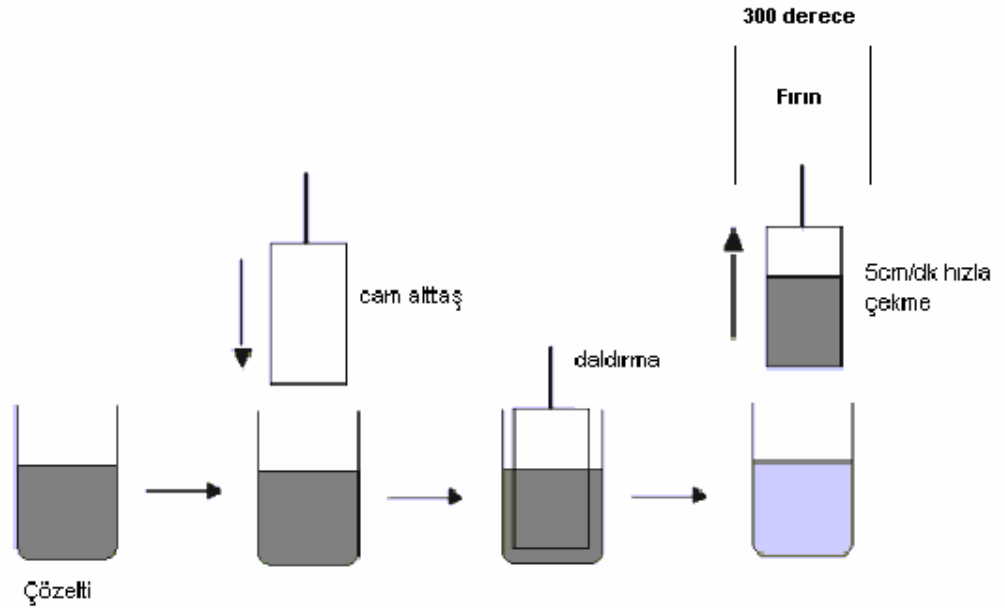
### 3.4. Film Kaplama İşlemi

Sol-jel yöntemi kullanılarak kaplama yapılacak numunelerin ve hazırlanma ortamının temiz olması kaliteli ince film hazırlanması için gerekli ön koşuldur. Kaplama yapılmadan önce cam numuneler saf su ile temizlenmiş daha sonra saf asetona daldırılarak fırında 500 °C sıcaklıkta 10 dakika bekletilmiştir. Yüksek sıcaklıkta camların bekletilmesi, camların üzerinde birikebilecek yağ zerreciklerinin

temizlenmesi açısından önemlidir.

Laboratuar ortamının sıcaklığının ve neminin kaplama yapılan cam örnekler etkisi fazladır. Nemli ortamda çözeltilerin korunması zordur fakat oluşan filmlerin çatlaklardan arındırılması için ideal ortamlardır (JONES, 1989). Dikey konumda yerleştirilmiş fırın içinde numuneye 150 °C ile 300 °C arasında ısıl işlem uygulanmıştır. Belirli sabit geri çağırma hızında fırın içine giren numune ısıl etki sonucunda organikler yanmaya başlar.

Boyutları 1,5x3cm olan cam alttaşlar (substrate), çözeltiliye daldırılıp 5 cm/dakikalık hızla çekilerek fırın içerisinde 250 °C de 10 dakika bekletilmiştir. Bu işlem Şekil 3.3'deki gibi tekrarlanarak 1, 3, 5 ve 7 kez kaplı ITO filmler elde edilmiştir.

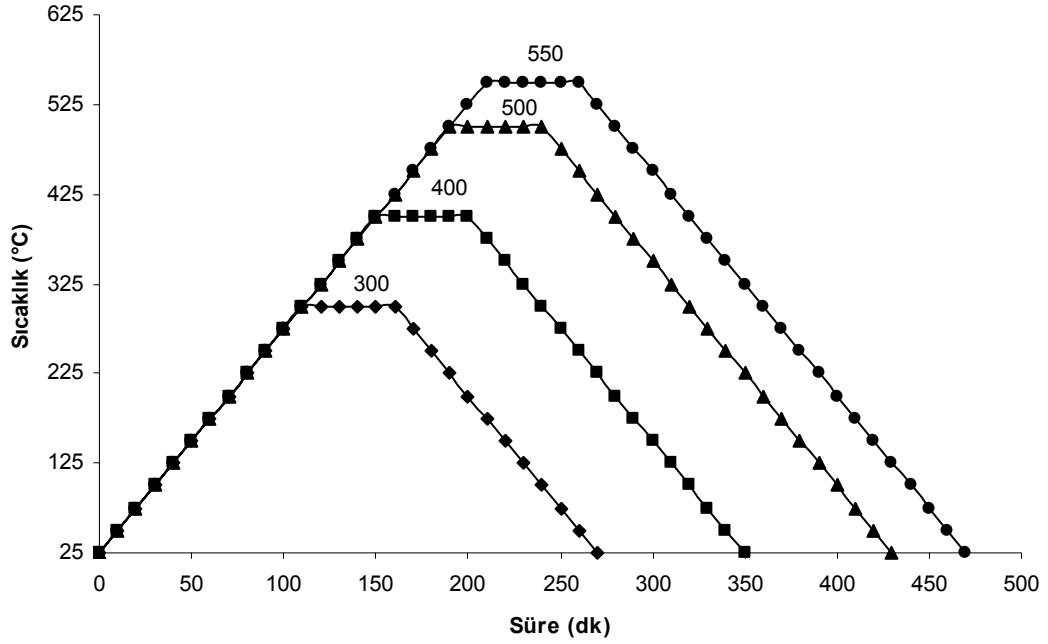


Şekil 3.3. Sol-jel daldırma işlemi

### 3.5.Tavlama İşlemi

Tavlama işlemi başlangıçta amorf yapıda olan ince filmlerin kristalleşmesi açısından gerekli olan bir adımdır. Tavlama sıcaklığı, süresi ve ortamı filmlerin yapısını çok yakından etkilemektedir. Bu çalışmada farklı kalınlıklardaki filmlere

300 °C ile 550 °C arasında ısıl işlem uygulanmıştır. Çünkü organik bileşiklerin yanması 500 °C de olmaktadır. Tavlama süresi bir saat olarak alınmıştır ve bütün ısıl işlemler hava ortamında gerçekleştirilmiştir. Farklı sıcaklıklarda ki tavlama işlemi Şekil 3.4.'de görülmektedir.



Şekil 3.4. ITO Filmlere ait tavlama sıcaklıklarının süreye bağlı grafiği

### 3.6. X-Işını Kırınımı Ölçümleri

Bu çalışmada üretilen ince filmlerin X-ışını kırınım analizi, Şekil 3.5'deki Rigaku D/Max-IIIC difraktometresinde  $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) ışınımı kullanılarak yapıldı. Ölçümler, oda sıcaklığında,  $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$  aralığında  $0,02^\circ$  lik adımlarla yapıldı.



Şekil 3.5. Bilgisayar kontrollü Rigaku D/Max-IIIC difraktometresi

### 3.7. Elektriksel Özelliklerin Ölçülmesi

Üretilen ince filmlerin fiziksel özellikleri hakkında bilgi edinmenin yollarından biri de elektriksel özdirenç ölçümleridir. ITO ince filmlerin özdirenç ölçümleri, Şekil 3.6'deki gibi dört nokta yöntemi ile yapıldı.

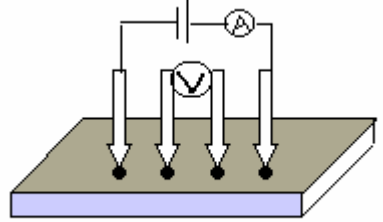


Şekil 3.6. Dört nokta ölçüm sistemi

Örnek üzerindeki kontaklar iletkenliği attırmak için gümüş pasta kullanılarak



alınmıştır. Kontaklar arasındaki akım ve gerilim ölçümlerinde Keithley 2000 Multimetre kullanılmıştır. Kontaklar iletken gümüştür ve yaklaşık  $0.5 \text{ mm}^2$  alanındadır. Kontaklar arası mesafe 2 mm olarak alınmıştır.



Şekil 3.7. ITO numune üzerine omik kontaklar

Yüzey direnç ölçümü Şekil 3.7.'de görülen düzenek yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Dış kontak noktalarına  $V_g$  potansiyel fark uygulanmıştır ve bu noktalar arasındaki akım değeri ( $I$ ) ampermetre, iç noktalar arasındaki potansiyel fark ( $V$ ), voltmetre ile ölçülüp  $\rho$  değeri elde edilmiştir.

Dört nokta yöntemine göre öz direnç, Denklem 3.1.'e göre verilmektedir. Burada  $t$  numunenin kalınlığını,  $\rho$  öz direncini,  $R_s$  ise birim yüzey alanına düşen yüzey direncini,  $a$  ve  $b$  numunenin boyutlarını ifade eder (SMITS, 1957).

$$\rho = \frac{\pi}{\ln(2)} t \left( \frac{V}{I} \right) = 4.5324 t \left( \frac{V}{I} \right) \quad (3.1)$$

$$R = \frac{\rho}{t} = 4.532 \left( \frac{V}{I} \right) \quad (3.2)$$

$$R_s = \frac{R}{a.b} \quad (3.3)$$

### 3.8. Optik Özelliklerin Ölçülmesi

Optik ölçümler, Şekil 3.8.'deki Perkin Elmer UV-VIS 45 spektrofotometre cihazı kullanılarak elde edilmiştir.



Şekil 3.8. Perkin Elmer UV-VIS 45 spektrofotometre

Geçirgenlik katsayıları “ $\alpha$ ” farklı dalgaboyu değerlerinde her bir örnek için geçirgenlik değerleri ( $I/I_0$ ) Denklem 3.4.'de ayrı ayrı hesaplanmıştır. Numunenin optik yol mesafesi “ $d$ ” dir.

$$\alpha = (1/d) \ln(I_0/I) \quad (3.4)$$

İnce film malzemelerin optik bant aralığı ölçümleri Tauc metodu kullanılarak elde edilmiştir (Kumar Pushendra ve ark.,2004). Doğrudan bant geçişi olan yarıiletkenlerin soğurma katsayısı “ $\alpha$ ”,  $(\alpha h\nu)^2 = \text{sabit}(h\nu - E_g)$  bağıntısı ile tanımlanabilir. Foton enerjisi ( $h\nu$ ) ile  $(\alpha h\nu)^2$  arasında çizgisel bağımlılık doğrudan bant geçişi için gerekli koşuldur. Tauc metoduna göre,  $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$  grafiğinde,  $(\alpha h\nu)$  değerinin ekstrapole edilmesi ile optik bant aralığı ölçülmektedir.

### 3.9. Kaplama Kalınlığının Ölçümü

Kaplama kalınlığı, Şekil 3.9.'daki Tencor Alpha Step 500 marka profilometre ile ölçülmüştür.



Şekil 3.9. Tencor Alpha Step 500 marka profilometre

Değişik uygulamalara yönelik olarak, yüzey pürüzlülüğünü, yüzeydeki dalgalanmaları ve kaplamalı ile kaplamasız yüzeyler arasındaki adım yüksekliğinin belirlenmesinde kullanılabilir. Ana cihaz; monitör, klavye ve bilgisayar olmak üzere 4 ana birimden oluşmaktadır.

Sistemin çalışma prensibi bir iğne şeklindeki probun yüzey üzerinde yatay hareket ederek yüzeyin mekanik olarak izlenmesi prensibine dayanmaktadır. Probun yatay ve aşağı yukarı hareketleri optik olarak izlenerek bilgisayarda değerlendirilmekte, gerek grafik gerekse de sayısal sonuçlar elde edilebilmektedir.

Kaplama kalınlığını yüksek hassasiyetle ölçmek için, cam üzerine kaplanan filmlere kaplama yapılmadan önce bant yapıştırılmıştır. Düşük sıcaklıkta ısıl işlem uygulandıktan sonra bant kaldırılmıştır. Böylece kaplanmış bölge ile kaplanmamış bölge arasında keskin ve düzgün bir kısım elde edilmiştir.

### **3.10. ITO Filmlerin LEICA DM LP Polarizasyon Mikroskobu ile Morfolojik Yapılarının İncelenmesi**

Şekil 3.10.'deki LEICA DM LP Polarizasyon mikroskobu ile ITO filmlerin morfolojik yapıları incelendi. Mikroskopla yapılan inceleme sonucu filmdeki moleküllerin yoğunluk olarak malzeme içindeki dağılımları ve çatlaklar hakkında fikir elde edilebilir. İnce filmlerde en çok rastlanan problemlerden biri yüzeyde oluşan çatlaklıklardır. Bu çatlaklıklar filmin bir çok özelliğini etkilemekte ve

kalitesini bozmaktadır. Mikroskopla yapılan incelemeler doğrultusunda bu çatlaklıkların varlığı hakkında bilgi elde edilebilir.



Şekil 3.10. LEICA DM LP polarizasyon mikroskobu

## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

### 4.1. Giriş

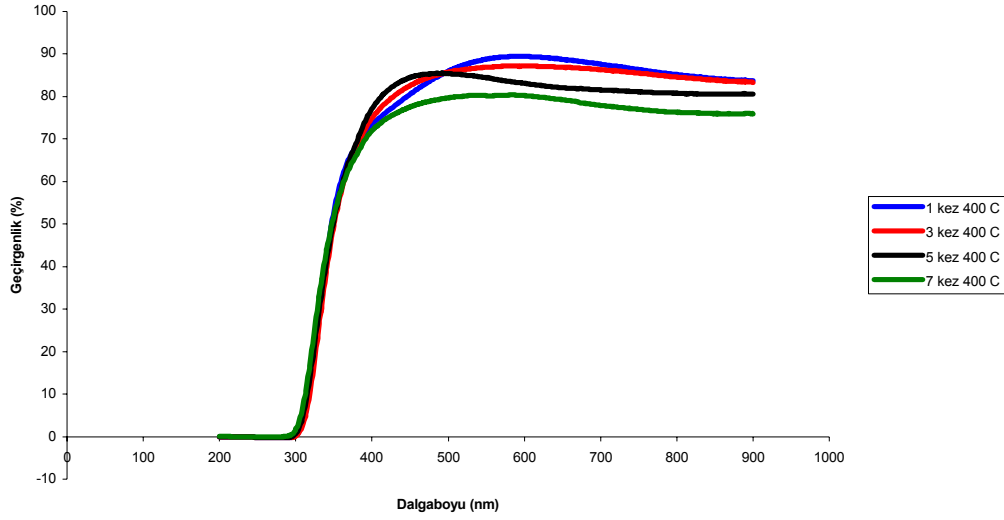
Bu tez çalışmasında sol-jel yöntemi ile cam altlıklar üzerine indiyum kalay oksit (ITO) ince film kaplanması amaçlanmıştır. 1, 3, 5 ve 7 kez daldırma işlemi ile elde edilen numunelere, 400 °C, 500 °C ve 550 °C lerde ayrı ayrı ısıtma işlemleri uygulanarak, tavlama işleminin numunelerin, elektriksel, yüzeysel ve yapısal özelliklerine etkisi tartışılmıştır. Bu amaç doğrultusunda üretilen filmlerin optik geçirgenlik ölçümleri 200nm - 1100nm dalgaboyu aralığında çalışan Perkin Elmer UV-VIS Lambda 45 spektrofotometre kullanılarak elde edilmiştir. Dört nokta probe yöntemi ile malzemelerin yüzeydirenç ölçümleri gerçekleştirilmiş ve LEICA DM LP Polarizasyon mikroskobu ile morfolojik yapıları incelenmiştir. Kaplama kalınlığı Tencor Alpha Step 500 marka profilometre ile ölçülmüştür. Bu çalışmada üretilen ince filmlerin x-ışını kırınım analizi, Rigaku D/Max-IIIC difraktometresinde  $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) ışınımı kullanılarak yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar literatürle karşılaştırılmıştır.

### 4.2. İnce Filmlerin Geçirgenlik – Dalgaboyu Değişim Grafikleri

ITO filmler, dik fırında 5 cm/dak geri çağırıcı hızda 1, 3, 5 ve 7 katlı olarak kaplanmıştır. Kaplama kalınlığı arttıkça optik geçirgenlik de buna bağlı olarak azalmıştır. Farklı sıcaklıklarda tavlanan ince filmlerin geçirgenlik-dalgaboyu değişim grafikleri karşılaştırılmıştır. Kaplanan filmlerin dalga boylarına karşılık geçirgenlik grafikleri ile farklı katmanlı kaplamaların kalınlıklarına göre geçirgenlik değerleri incelenmiştir. Filmlerin görünür bölgedeki geçirgenlikleri ortalama %85 olarak bulunmuştur.

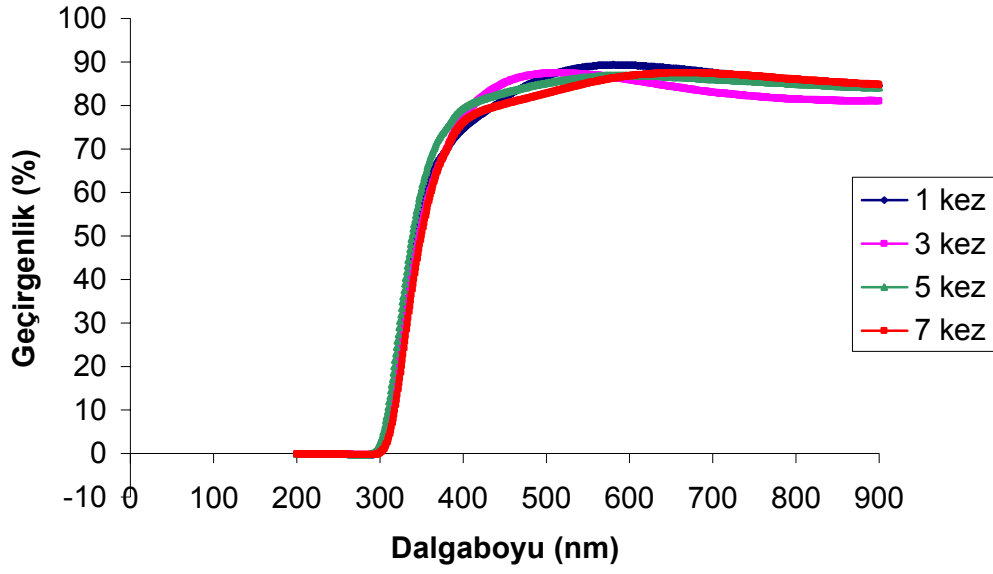
400 °C, 500 °C ve 550 °C tavlanan ince filmlerden 1, 3, 5 ve 7 kez kaplanmış

olan filmlerin geçirgenlikleri karşılaştırılmıştır.



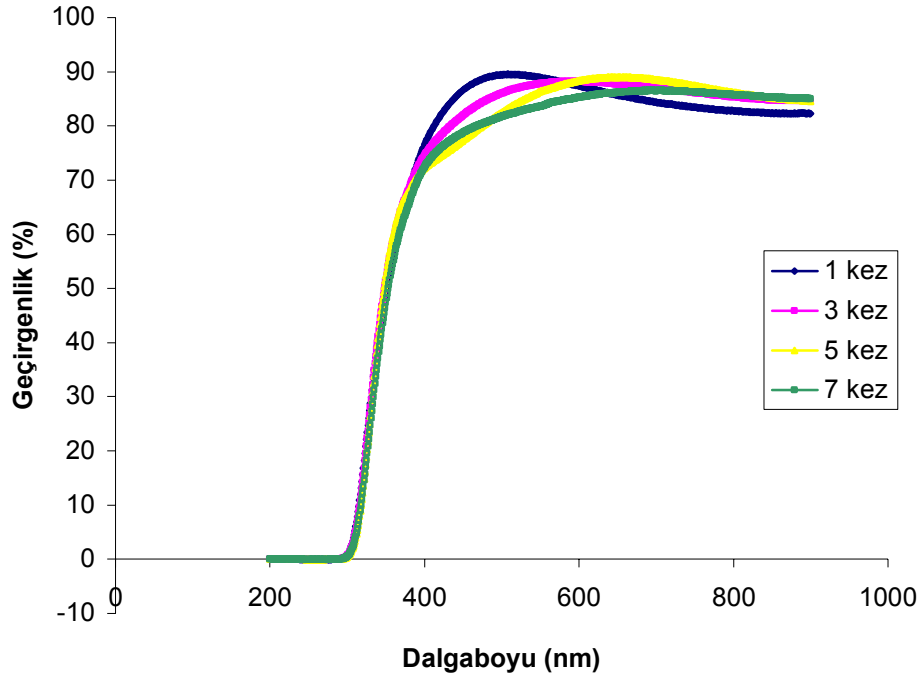
Şekil 4.1. Hava ortamında 400 °C de tavlanan ITO filmlerin geçirgenlik-dalgaboyu değişim grafiği

400 °C de tavlanan ITO ince filmlerin, geçirgenlik – dalgaboyu değişim grafikleri Şekil 4.1.'de görülmektedir. Katman sayısı arttıkça geçirgenliğin de azaldığı görülmektedir. Buna göre, Şekil 4.1.'deki gibi sırası ile 1, 3, 5 ve 7 kez kaplı numunelerin maksimum geçirgenlikleri, % 88, % 87, % 85 ve % 80 olarak gözlenmiştir.



Şekil 4.2. Hava ortamında 500 °C de tavlanan ITO filmlerin geçirgenlik-dalgaboyu değişim grafiği

500 °C de tavlanan ITO ince filmlerin geçirgenlik-dalgaboyu değişim grafikleri Şekil 4.2’de verilmiştir. Yine şekilde görüldüğü gibi kaplama kalınlığına bağlı olarak kalınlık arttıkça geçirgenlikte azalmaktadır. Buna göre, sırası ile 1, 3, 5 ve 7 kez kaplı numunelerin maksimum geçirgenlikleri, % 89,2, % 88,4, % 87 ve % 82 olarak gözlenmiştir.

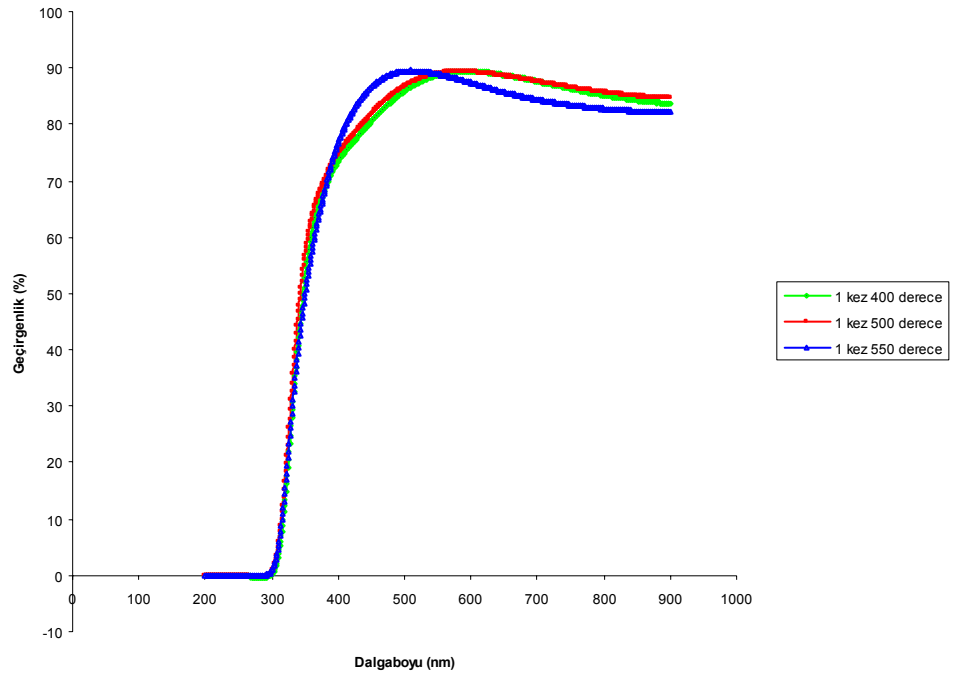


Şekil 4.3. Hava ortamında 550 °C de tavlanan ITO filmlerin geçirgenlik-dalgaboyu değişim grafiği

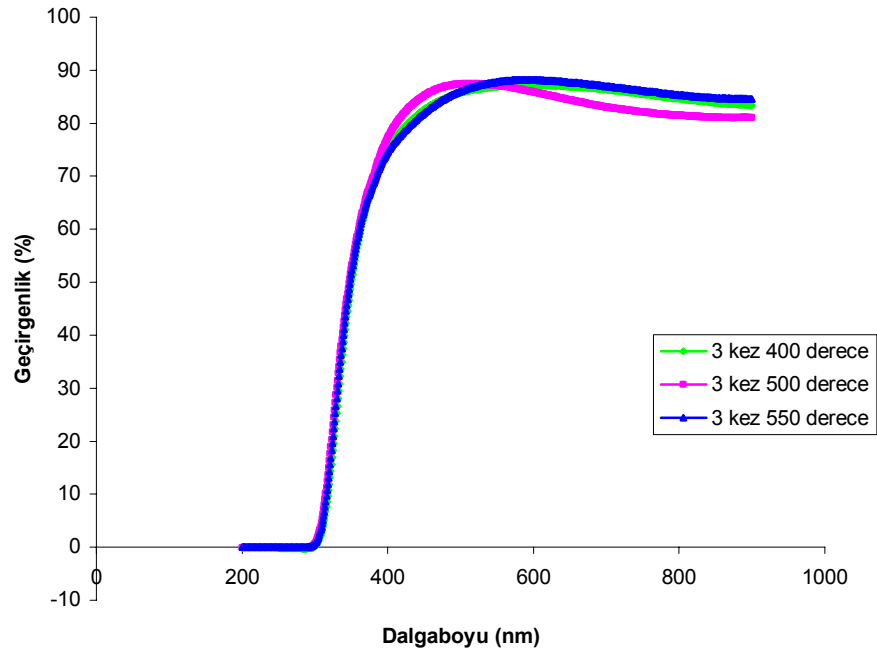
550 °C de bir saat tavlanan ITO ince filmlere ait geçirgenlik-dalgaboyu değişim grafiği Şekil 4.3' de görülmektedir. Buna göre, Şekil 4.3.'deki gibi sırası ile 1, 3, 5 ve 7 kez kaplı numunelerin maksimum geçirgenlikleri, % 89,6 % 88,7 % 87,5 ve % 85 olarak gözlenmiştir.

Sıcaklığın artması ile 1, 3, 5 ve 7 kez kaplı filmlerin geçirgenliklerinin tümünde belli bir artış gözlenmektedir. Şekil 4.4, Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'da bu durum grafik olarak sergilenmiştir. Şekil 4.7 de ise 400, 500 ve 550 °C de tavlanan 7 kez kaplı filmlerin geçirgenlik-dalgaboyu değişim grafiği verilmiştir.

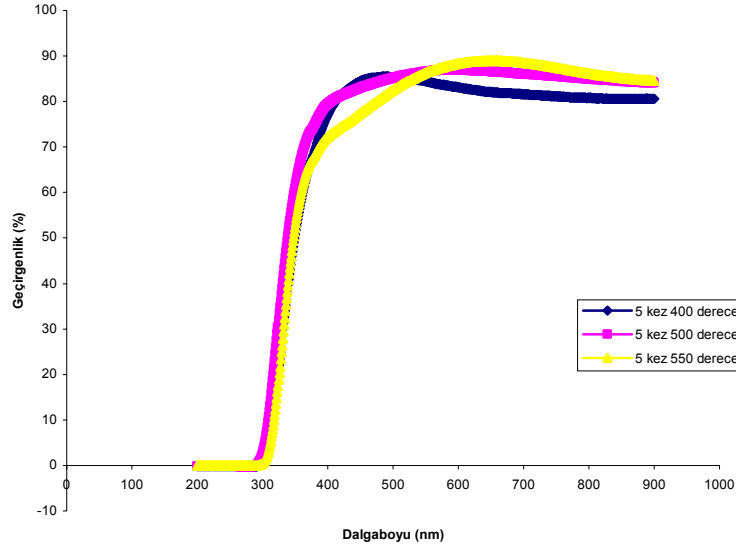




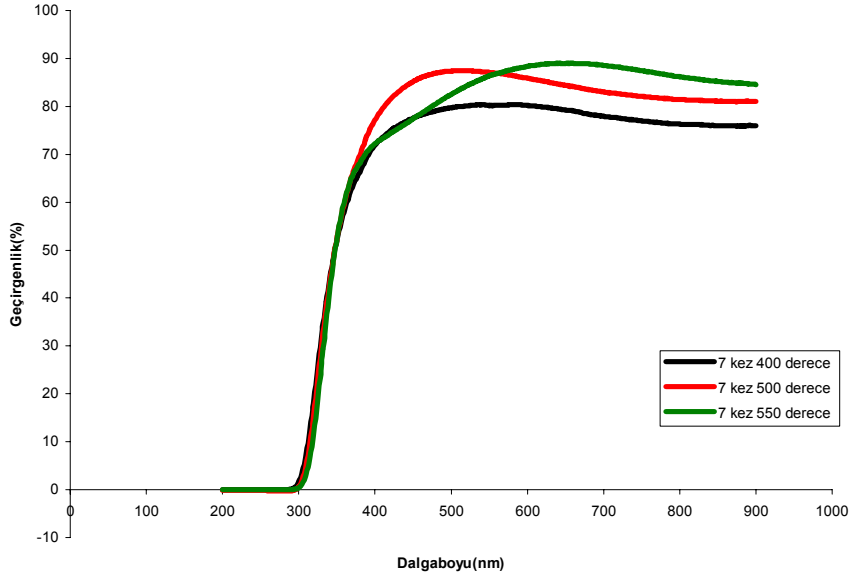
Şekil 4.4. Hava ortamında 400 °C, 500 °C ve 550 °C de tavlanan 1 kez kaplı ITO filmlerin geçirgenlik-dalgaboyu değişim grafiği



Şekil 4.5. Hava ortamında 400 °C, 500 °C ve 550 °C de tavlanan 3 kez kaplı ITO filmlerin geçirgenlik-dalgaboyu değişim grafiği



Şekil 4.6. Hava ortamında 400 °C, 500 °C ve 550 °C de tavlanan 5 kez kaplı ITO filmlerin geçirgenlik-dalgaboyu değişim grafiği



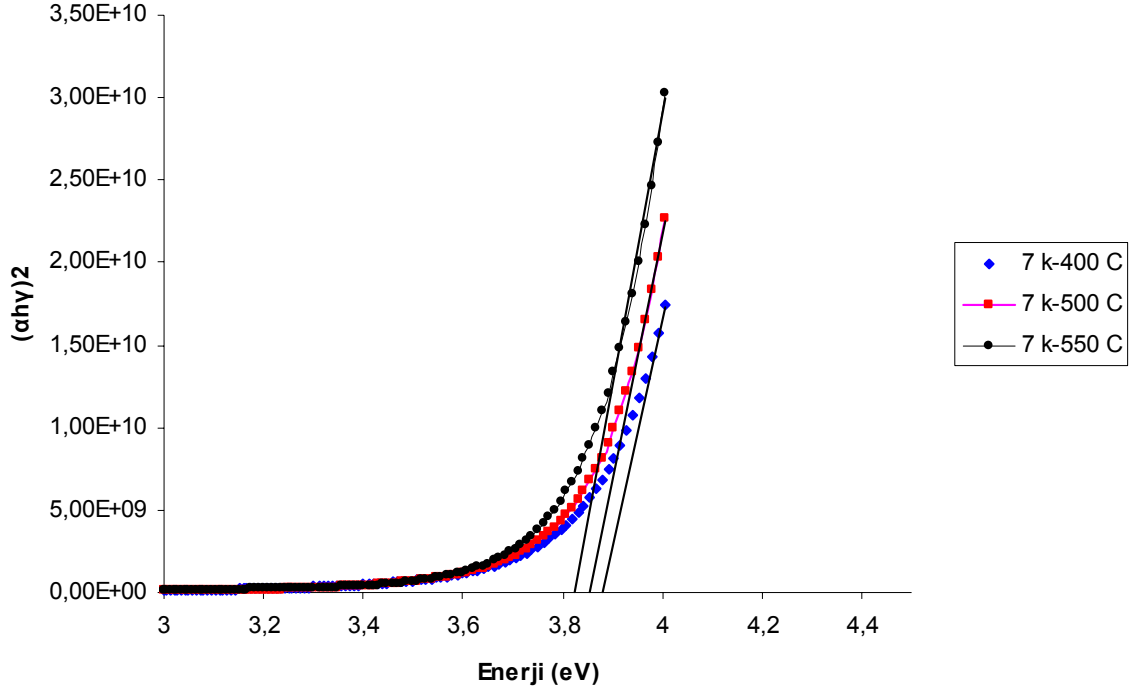
Şekil 4.7. Hava ortamında 400 °C, 500 °C ve 550 °C de tavlanan 7 kez kaplı ITO filmlerin geçirgenlik-dalgaboyu değişim grafiği

Şekillerde görüldüğü gibi tavlama sıcaklığı arttıkça geçirgenlik artmaktadır. Bu durum, ısıl işlem sıcaklığının yükselmesi ile beraber artan oksidasyonun yol açtığı

yapıdaki şeffaflığın artmasının bir sonucudur. Ayrıca tavlama sıcaklığı arttıkça filmlerin kristalleşmesi de artmakta, daha düzgün ve homojen bir yapı elde edilmektedir (Alam, 2000). Geçirgenlikle ilgili elde edilen bu sonuçlar literatürle uyum sağlamıştır.

#### 4.2. Optik Bant Aralığı

ITO ince film malzemelerin optik bant aralığı ölçümleri Tauc metodu kullanılarak elde edilmiştir (Kumar ve ark., 2004). Tauc metoduna göre,  $(\alpha h\nu)^2$ - $h\nu$  grafiğinde,  $(\alpha h\nu)^2$  değerinin ekstrapole edilmesi ile malzemelerin optik bant aralık değerleri hesaplanır. Enerji ( $h\nu$ ) eksenini kesen değer malzemenin bant aralığını vermektedir. Bu çalışmada 400 °C, 500 °C ve 550 °C de birer saat tavlanan 7 kez kaplı filmlerin optik bant aralığı ölçülüp bir birleriyle karşılaştırılmıştır.

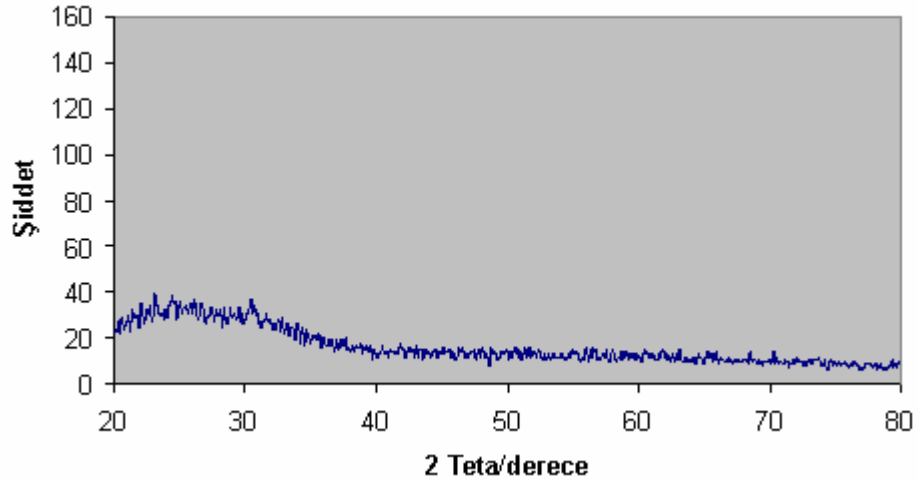


Şekil 4.8. Farklı sıcaklıklarda tavllanmış ITO filmlerin optik bant aralıkları

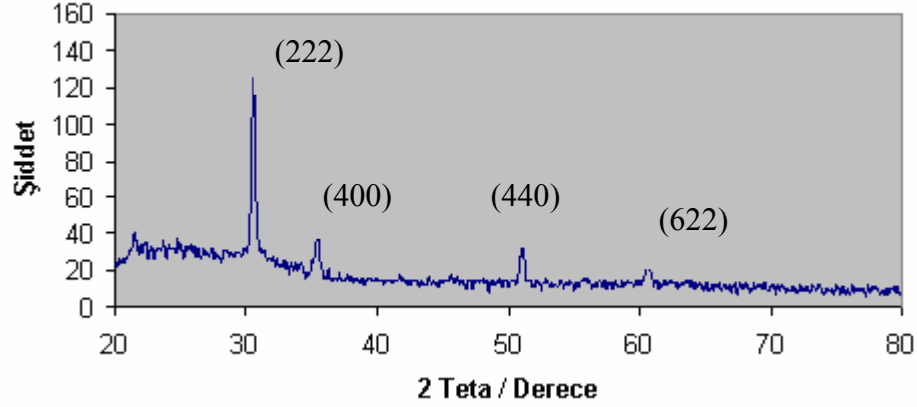
Optik bant aralığı, 400 °C, 500 °C ve 550 °C de birer saat tavlanan 7 kez kaplı filmler için sırasıyla, 3,886 eV, 3,859 eV ve 3,827 eV olarak bulunmuştur. Şekil 4.8' de de görüldüğü gibi filmlerin tavlama sıcaklığı arttırıldıkça optik bant aralıkları azalmaktadır. Bu sonuç literatürle uyumludur (Zhang ve ark. 2000).

### 4.3. İndiyum Kalay Oksit İnce Filmlerinde Isıl İşlemin Kristal Yapıya Etkisi

Sol-jel yöntemi ile hazırlanan ITO ince filmlerden, 400 °C, 500 °C ve 550 °C de birer saat tavllanmış 3 kez kaplı numunelerin x-ışınları analizi, Rigaku D/Max-IIIC difraktometresinde incelendi. Analiz sonucu ısıl işlemin filmlerin kristal yapısına olan etkisi incelendi ve filmlerden elde edilen grafikler karşılaştırıldı. 400 °C derecede tavlanan indiyum kalay oksit filmin kristalleşmediği ve henüz amorf yapıda olduğu Şekil 4.9.'deki gibi görülmektedir.

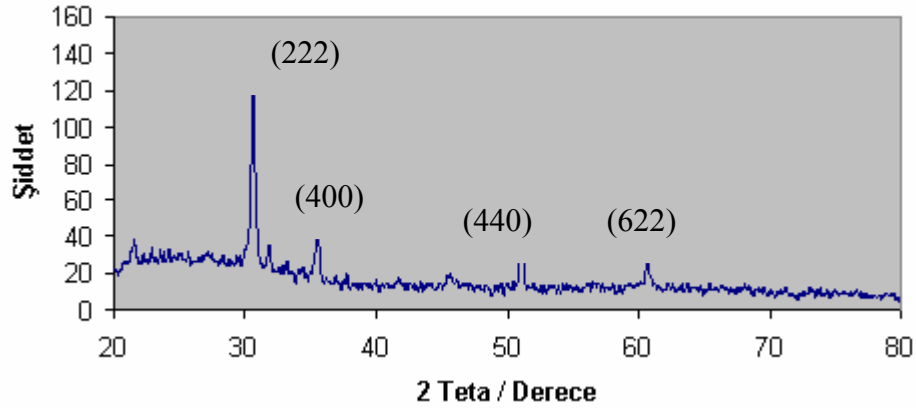


Şekil 4.9. 400 °C de 1 saat süre ile tavlanan 3 kez kaplı ITO filmlerin x-ışınları sonucu



Şekil 4.10. 500 °C de 1 saat süre ile tavlanan 3 kez kaplı ITO filmlerin x-ışınları sonucu

Tavlama sıcaklığı artırıldığında kristalleşmenin ortaya çıktığı Şekil 4.10.'de görülmektedir. Burada ki  $2\theta = 30,56$  de ortaya çıkan ( 222 ) indisli pik indiyum kalay okside ait karakteristik piktir ve bu filmlerin kübik yapıda olduklarını gösterir. Tavlama sıcaklığı arttıkça ITO filmler amorf yapıdan polikristal yapıya geçmektedir ( Alam, 2000). Diğer piklerde ITO malzemesine ait piklerdir.

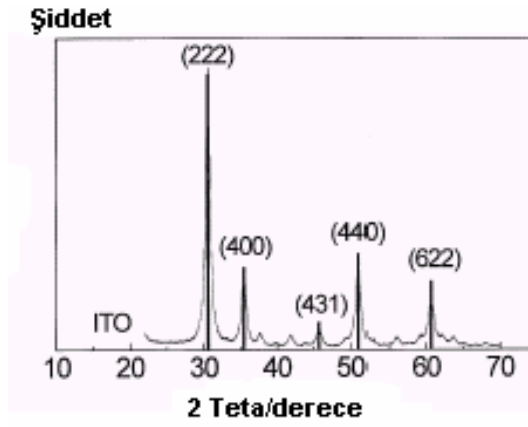


Şekil 4.11. 550 °C de 1 saat süre ile tavlanan 3 kez kaplı ITO filmlerin x-ışınları sonucu

Şekil 4.11.'de 550 °C de 1 saat süre ile tavllanmış ITO filme ait X-ışını grafiğini göstermektedir. Şekilde açıkça görüldüğü gibi tavlama sıcaklığı artışı ile piklerin şiddetleri de artmaktadır. Bu durum, ısı işlem ile yapıda meydana gelen tane büyümesinin neden olduğu iç gerilmelerin artışından kaynaklanmaktadır.

Şekil 4.12'de sol-jel yöntemiyle H. Bisht ve arkadaşları tarafından ITO filmler için kaydedilen x-ışınları sonucu gözlenmektedir. Bu sonuç bu tez çalışmasında elde

edilen x-ışınları sonuçları ile uyum sağlamaktadır.



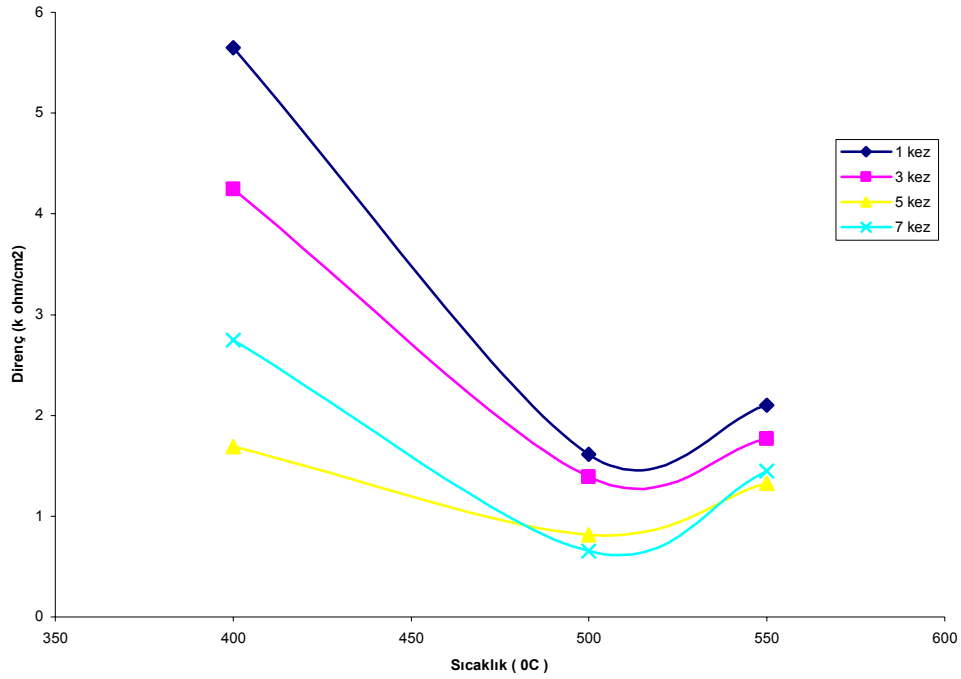
Şekil 4.12. Sol-jel yöntemiyle H. Bisht ve arkadaşları tarafından ITO filmler için kaydedilen x-ışınları sonucu

#### 4.4. Elektriksel Ölçümler

ITO ince film örneklerin yüzey direnç ölçümleri oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Yine daldırma sayısına ve tavlama sıcaklığına bağlı olarak ince filmlerin yüzey dirençlerinin değişim grafikleri elde edilmiş ve literatürle karşılaştırılmıştır. 400 °C, 500 °C ve 550 °C tavlanan 1, 3, 5 ve 7 kez kaplı filmlerin kalınlığa ve sıcaklığa bağlı olarak yüzey direnç değişimleri Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. 400 °C, 500 °C ve 550 °C tavlanan 1, 3, 5 ve 7 kez kaplı filmlerin kalınlığa ve sıcaklığa bağlı olarak yüzeydirenç değışimleri

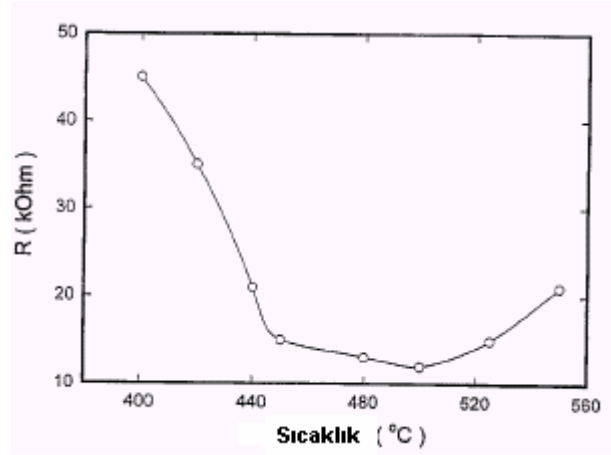
Daldırma sayısı	Yüzey direnci (kΩ/cm <sup>2</sup> ) (400 °C)	Yüzey direnci (kΩ/cm <sup>2</sup> ) (500 °C)	Yüzey direnci (kΩ/cm <sup>2</sup> ) (550 °C)
1 kez	5.65	1.61	2.10
3 kez	4.24	1,39	1.77
5 kez	1.69	0.81	1.32
7 kez	2.75	0.65	1.45



Şekil 4.13. 1, 3, 5 ve 7 kez kaplı filmlerin kalınlığa ve sıcaklığa bağlı olarak yüzeydirenç değışimleri

Şekil 4.13'de ve Çizelge 4.1'de görüldüğü gibi kalınlık arttıkça ince filmlerin yüzeydirençleri azalmaktadır. Bununla birlikte tavlama sıcaklığı arttıkça da yüzeydirençinde belli bir yere kadar düşme gözlenmekte ve daha sonra tekrar artmaktadır. Bu nedenle en önemli etkilerden biri filmin üzerindeki çatlaklar ve yapım hatalarından dolayı homojen kaplama olmamasından direnci düşüktür ve diğer ölçümleri de olumsuz yönde etkiler. ITO ince filmlerde elektriksel iletkenlik, indiyuma kalay katkılandırılması sonucu malzemede ortaya çıkan oksijen eksikliği kusurlarına bağlıdır. Sıcaklığın artması ile oksijen kaybı sonucu ortaya çıkan

malzemedeki oksijen boşlukları da artmakta ve bu da direncin düşmesine neden olmaktadır (Cameron, 2000). Bu filmlerde elektriksel iletkenlik iletim elektronları ve boşluklardan kaynaklanmaktadır. Öte yandan direncin tekrar artması, filmlerin kristalleşmesinden sonra tekrar oksitlenmesi ile ilişkilidir (Djaoued, 1997).



Şekil 4.14. Sol-jel yöntemiyle Y.Djaoued ve arkadaşları tarafından rapor edilmiş sıcaklık-direnç ilişkisi, (1997)

#### 4.5. Kaplama Kalınlığı Ölçümleri Sonucu

Profilometre ile ölçülen 1, 3, 5 ve 7 kez kaplı filmlerin kalınlıkları Çizelge 4.2’de verilmektedir.

Çizelge 4.2. Kalınlık ölçümleri sonucu

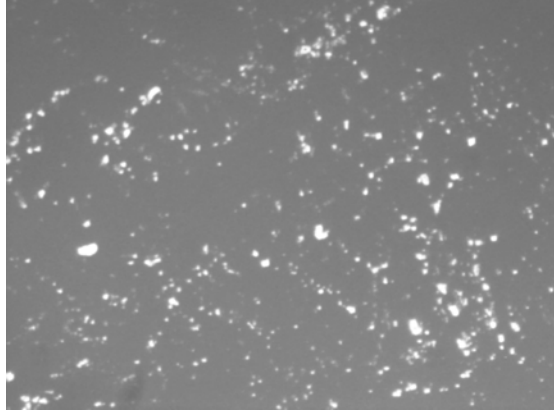
Numune	Kalınlık (nm)
1 kez kaplı	280
3 kez kaplı	330
5 kez kaplı	400
7 kez kaplı	480



Kaplama sayısı arttıkça buna bağlı olarak filmlerin kalınlıkları da artmaktadır. Kaplama kalınlığı başlıca geri çekme hızına, katı içeriğine ve sıvının viskozitesine bağlıdır.

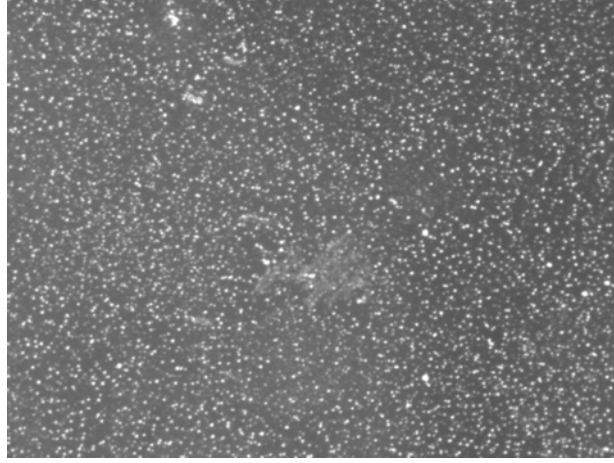
#### 4.5. ITO Filmlerin Polarizasyon Mikroskobu ile Morfolojik Yapılarının İncelenmesi Sonuçları

LEICA DM LP Polarizasyon mikroskobu ile ITO filmlerin morfolojik yapıları 200 kez büyütme ile incelendi. Bu tez çalışmasında elde edilen filmlerin yüzey yapıları incelenmiş ve Sigma Aldrich firmasından alınan ITO kaplı filmlerin yüzey yapısı ile kıyaslanmıştır. Şekil 4.15'de Sigma Aldrich firmasına ait ITO filmin polarizasyon mikroskobu ile 200 kez büyütme ile çekilmiş resmi görülmektedir.

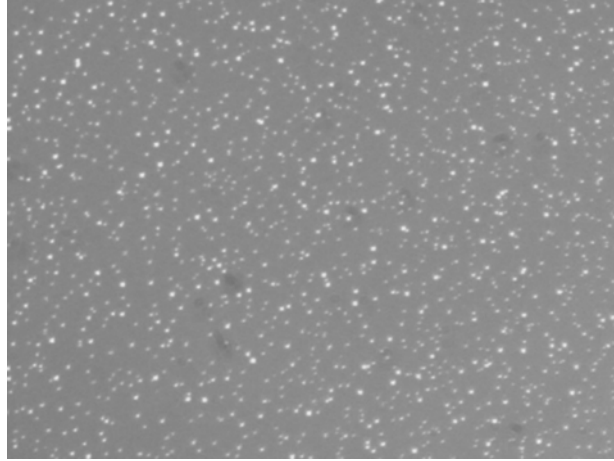


Şekil 4.15. Sigma Aldrich firmasına ait ITO filmin polarizasyon mikroskobu ile 200 kez büyütme ile çekilmiş resmi

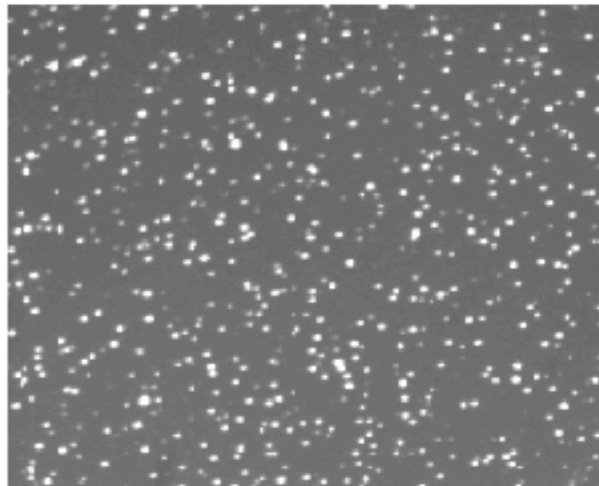
Polarizasyon mikroskobu ile yapılan incelemeler doğrultusunda 1, 3, 5 ve 7 kez kaplı filmlere ait resimler aşağıda verilmiştir.



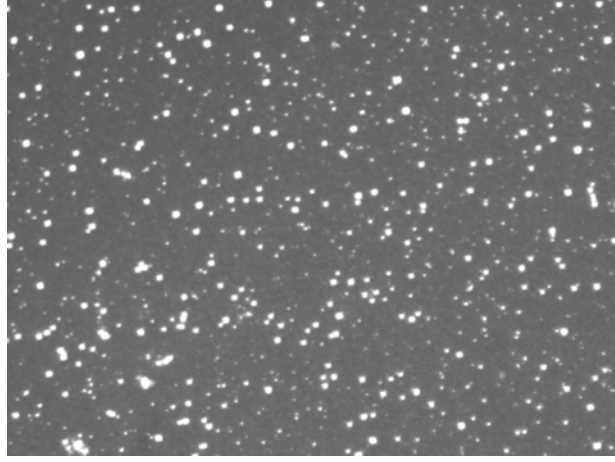
Şekil 4.16. 1 kez kaplı ITO film



Şekil 4.17. 3 kez kaplı ITO film



Şekil 4.18. 5 kez kaplı ITO film



Şekil 4.19. 7 kez kaplı ITO film

Şekillerde görüldüğü gibi film yüzeylerinde herhangi bir çatlak yoktur ve film yüzeylerinde homojen bir dağılım vardır. Filmlerde çatlaklıklar önemli derecede sorun olmaktadır ve numunenin verimini azaltmaktadırlar. Bu yüzden kaliteli malzemeler için çatlaksız ve pürüzsüz yapılar tercih edilmektedir.

## 5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

### 5.1. Sonuçlar

Bu tez çalışmasında sol-jel yöntemiyle ITO ince filmler üretilmiştir. Üretilen ince filmlerin, standart dört nokta yöntemiyle yüzey dirençleri ve sıcaklık-direnç ilişkileri; Perkin Elmer UV-VIS 45 spektrofotometre cihazı ile görünür dalga boyu aralığında % ışık geçirgenliği (T) ve filmlerin Tauc yöntemiyle optik bant aralıkları ölçülmüştür. Ayrıca bu numunelerde ısıtılmanın malzemenin kristal yapısına olan etkisini gözlemek amacıyla Rigaku D/Max-IIIIC difraktometresinde XRD çalışması da yapılmış ve elde edilen sonuçlar literatürle karşılaştırılmıştır. Kaplamaların kalınlıkları Profilometre ile ölçülmüştür.

Bu çalışmalar ve elde edilen sonuçlar ışığında,

- Kaplama sayısı arttıkça, ince filmlerin kalınlıkları da artmıştır.
- Farklı sıcaklıklarda tavlanan ince filmlerin geçirgenlik-dalga boyu değişim grafikleri karşılaştırılmıştır. Kaplanan filmlerin dalga boylarına karşılık geçirgenlik grafikleri ile farklı katmanlı kaplamaların kalınlıklarına göre geçirgenlik değerleri incelenmiştir. Filmlerin görünür bölgedeki geçirgenlikleri ortalama %85 olarak bulunmuştur. Bu sonuç diğer yöntemlerle ve sol-jel yöntemiyle yapılmış önceki çalışmalarla uyumludur.

- Katman sayısı arttıkça geçirgenliğin de azaldığı görülmüştür. Bilindiği gibi % ışık geçirgenliği filmin kalınlığı ile doğrudan ilişkilidir.
- 400 °C, 500 °C ve 550 °C tavlanan ince filmlerin geçirgenlikleri karşılaştırıldığında, maksimum geçirgenlik 550 °C de tavlanan ince filmlerde gözlenmiştir. Sıcaklık arttıkça ince filmlerin kristalleşmesi artmakta ve daha düzgün bir yapıya dönüşmektedir. Bu, 550 °C X-ışınları deseninde kendini göstermektedir.
- X – ışınları incelemeleri sonucunda sıcaklığın filmlerin kristalleşmesi açısından çok önemli olduğu görülmüştür. 400 °C, 500 °C ve 550 °C sıcaklıklarda tavlanan numunelerin x- ışınları sonuçlarına bakıldığında, 400 °C de tavlanan filmin henüz kristalleşmediği ve amorf yapıda olduğu gözlenmiştir. Bununla birlikte sıcaklık arttıkça amorf yapıdan kristal yapıya geçiş olduğu gözlenmiştir. X- ışınları sonucu elde edilen pikler literatürle uyumludur ve burada gözlenen (222) indisli pik, ITO’ ya ait bilinen karakteristik piktir. Kristalleşmenin artışı sıcaklıkla doğrudan ilişkilidir, bu yüzden 550 °C de tavlanan ince filmin pik şiddetleri daha yüksek bulunmuştur.
- Standart dört nokta yöntemi elektrik direnci ölçüm sonuçlarına göre, aynı kalınlıkta ve farklı sıcaklıklarda tavllanmış numunelerin yüzey dirençleri, sıcaklık arttıkça azalmakta ve belli bir değerden sonra artmaktadır. Bu sonuç yine literatürle uyumludur. Sıcaklık arttıkça malzemenin oksijen kaybı sonucu meydana getirdiği oksijen boşlukları konsantrasyonu artışı direncin azalmasına neden olmuştur. Ayrıca kristalleşme ile birlikte belli bir sıcaklıktan sonra filmlerin oksitlenmesi ile direnç tekrar bir artış göstermektedir.

## 5.2. Öneriler

Sol-jel yöntemiyle elde edilen sonuçlara göre, indiyum kalay oksit ile ilgili ilerdeki çalışmalarda yapılabilecek değişiklikler şöyle sıralanabilir,

- İndiyum kalay oksit çözeltisi hazırlanırken çözeltideki kalay (Sn) ve indiyum (In) elementlerinin, stokiyometrik oranları değiştirilerek farklı stokiyometriye sahip ince filmler elde edilebilir. Elde edilecek numunelerin yapısal, elektriksel ve optiksel özellikleri incelenebilir.
- Yapılan ölçümler sonucunda tavlama işleminin filmlerin kristalleşmesinde ve buna bağlı olarak elektriksel, optiksel ve yapısal özelliklerde önemli rol oynadığı görülmüştür. Bu tez çalışmasında bütün filmlerde tavlama işlemi sırasında hava ortamı kullanılmıştır. Azot, Argon ve vakumlu ortamlarda tavlama işlemi yapılarak, sonuçlar karşılaştırılıp optimum değerler elde edilebilir.
- Bilindiği gibi ITO filmler günlük hayatta bir çok alanda kullanılmaktadır. Bunlar arasında en bilinenler optoelektronik sistemler ve güneş pilleri gelmektedir. Güneş pilleri yapımında n-tipi yarı iletken olarak kullanılan bu filmlerin, farklı yarıiletkenlerle p-n kavşağı oluşturacak şekilde çeşitli kaplamalar yapıp, güneş pillerinin verimine olan etkileri incelenebilir.

## KAYNAKLAR

- ALAM, M.J. and CAMERON, D.C., 2001. Characterization of transparent conductive ITO thin films deposited on titanium dioxide film by a sol-gel process. *Surface and Coatings Technology* 142 ;776-780
- AI-DAHOUDI, N., BIST, H., GOBBERT, C., KRAJEWSKI, T. and AEGERTER, M.A., 2001. Transparent conducting, anti-static and anti-static\_anti-glare coatings on plastic substrates. *Thin Solid Films* 392 ; 299-304
- ALAM, M.J. and CAMERON, D.C., 2000. Optical and electrical properties of transparent conductive ITO thin films deposited by sol-gel process. *Thin Solid Films* 455-459
- ALAM, M.J. and CAMERON, D.C., 2002. Investigation of annealing effects on sol-gel deposited indium tin oxide thin films in different atmospheres. *Thin Solid Films* 420, 76–82
- BALASUBRAMANIAN, N., and SUBRAHMANYAM, A., 1988. Effect of Substrate Temperature on the Electrical and Optical Properties of Reactively Evaporated Indium Tin Oxide Films. *Materials Science and Engineering*, 279 - 281
- BALASUBRAMANIAN, N. and SUBRAHMANYAM, A., 1989. Electrical and Optical Properties of Reactively Evaporated Indium Tin Oxide (ITO) Films - Dependence on Substrate Temperature and Tin Concentration. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 206 - 209
- FAN, J.C.C., BACHNER, F.J. and FOLEY, G.H., 1977. Effect of Oxygen Partial Pressure During Deposition on Properties of r.f. Sputtered Sn-Doped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Films. *Applied Physics Letters*, 31(11), 773 – 775
- BISWASA, P.K., DEB, A., PRAMANIK, N.C., CHAKRABORTY, P.K., ORTNER, K., HOCK, V. and KORDERC, S., 2003. Effects of tin on IR reflectivity, thermal emissivity, Hall mobility and plasma wavelength of sol-gel indium tin oxide films on glass. *Materials Letters* 57, 2326–2332
- DAOUDI, K., CANUT, B., BLANCHIN, M.G., SANDU, C.S., TEODORESCU, V.S. and ROGER, J.A., 2002. Tin-doped indium oxide thin films deposited by sol-gel dip-coating technique. *Materials Science and Engineering C*;21 313–317
- DAOUDI, K., SANDU, C.S., MOADHEN, A., GHICA, C., CANUT, B., TEODORESCU, V.S., BLANCHIN, M.G., ROGER, J.A., OUESLATI, M. and BESSAY, B., 2003. ITO spin-coated porous silicon structures. *Materials Science and Engineering B*101 262-265
- DAOUDI, K., SANDU, C.S., TEODORESCU, V.S., GHICA, C., CANUT, B., BLANCHIN, M.G., ROGER, J.A., OUESLATI, M. and BESSAY, B., 2002. Rapid thermal annealing procedure for densification of sol-gel indium tin oxide thin films. *Crystal Engineering* 5 187–193
- HAITJEMA, H. and ELICH, J.J.Ph., 1991. Physical Properties of Pyrolytically Sprayed Tin-Doped Indium Oxide Coatings. *Thin Solid Films*, 93 – 100
- RYOKO, OTA, SHIGEYUKI, SEKI, YUTAKA, SAWADA, MAKOTO, OGAWA, TOSHIKAZU, NIHIDE, AZUSA, SHIDA, MIEKO, IDE, 2003. Indium-tin-oxide films prepared by dip coating using an ethanol solution of indium chloride and tin chloride. *Surface and Coatings Technology* 169,521–524

- SEON-SOON KIMA, SE-YOUNG CHOIA, CHAN-GYUNG PARKB and HYEON-WOO JINB 1999. Transparent conductive ITO thin films through the sol-gel process using metal salts. *Thin Solid Films* 347, 150-160
- STOICA, T.F., TEODORESCU, V.S., BLANCHIN, M.G., STOICA, T.A., GARTNER, M., LOSURDO, M. And ZAHARESCU, M., 2003. Morphology, structure and optical properties of sol-gel ITO thin films. *Materials Science and Engineering B101* 222-226
- STOICA, T.F., GARTNER, M., LOSUDA, M., TEODORESCU V., BLANCHIN, M., STOICA, T and ZAHAR M., 2004. Spectroellipsometric study of the sol-gel nanocrystalline ITO multilayer films. *Thin Solid Films* 455, 509-512
- ZHANG, J., AU, K.H., ZHU, Z.Q. and O'SHEA S., 2004. Sol-gel preparation of poly(ethylene glycol) doped indium tin oxide thin films for sensing applications *Optical Materials* 26, 47-55
- ZHANG, H.X., KAM, C.H., ZHOU, Y., HAN, X.Q., LAM, Y.L., CHAN, Y.C., and PITA, K., 2000. Optical and electrical properties of sol-gel derived BaTiO<sub>3</sub> films on ITO coated glass, *Materials Chemistry and Physics* 63 ; 174-177
- ZHENG, JIAO., MINGHONG, WU, JIANZHONG, GU, XILIAN, SUN 2003. The gas sensing characteristics of ITO thin film prepared by sol-gel method. *Sensors and Actuators B* 94, 216-221



## **ÖZGEÇMİŞ**

6 Haziran 1977 tarihinde İstanbul'da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Şanlıurfa'da tamamladı. Harran Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünden mezun oldu. Yüksek lisans çalışmalarına Harran Üniversitesi Fizik Bölümünde devam etmektedir.

## ÖZET

Saydam iletken olan indiyum kalay oksit filmler elektro-optiksel davranışlarından dolayı çok ilgi çekmektedirler. ITO ince filmler, yüksek optiksel geçirgenliğe, kızılötesi yansıtıcılığa ve iyi elektriksel iletkenliğe sahiptirler. Bu özellikler ITO ince filmleri, elektrokromik camlar, gaz sensörleri, fotovoltajik cihazlar, ısı yansıtıcı aynalar ve saydam elektrotlar olarak kullanılmasına neden olmuştur. Saydam iletken ITO ince filmler, püskürtme, reaktif çökertme, kimyasal buhar yolu ile çökertme ve sol-jel gibi çeşitli metotlarla hazırlanmıştır. Bu yöntemler arasında sol-jel yöntemi diğer metotlar ile karşılaştırıldığında her yüzeye rahatlıkla kaplama yapılabilir olmasından dolayı daha kullanışlıdır. Sol-jel yöntemiyle, cam altlık üstüne indium tin oxide (ITO) kaplanmıştır. ITO ince filmlerin elektriksel, optik ve yapısal özellikleri araştırılmıştır.

## SUMMARY

Indium tin oxide (ITO) films as transparent conductors have caused a great deal of interest due to their prominent electro-optical behavior. ITO films have high luminous transmittance, high infrared reflectance and good electrical conductivity . Those properties have made ITO thin films applied as electrochromic windows, gas sensors, photovoltaic devices, heat reflecting mirrors, and transparent electrodes. Transparent conductive ITO films have been prepared by a variety of methods, such as sputtering, reactive evaporation, chemical vapor deposition, and the sol-gel process. Among those, the sol-gel process is very useful for the films preparation due to coating on the desired shape and equipment when compared with other methods. Indium tin oxide (ITO) thin films have been deposited onto glass substrates by sol-gel process. The electrical, optical and structural properties of ITO thin films have been investigated.