

Fotovoltaik Uygulamalar için Döndürerek Kaplama Yöntemiyle Elde Edilen In₂O₃ Filmleri

Metin KUL*¹, Melih ŞENEL²

¹Anadolu Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, 26470, Eskişehir

²Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik ABD, 26470, Eskişehir

(Alınış / Received: 10.07.2016, Kabul / Accepted: 10.11.2016,
Online Yayınlanma / Published Online: 02.05.2017)

Anahtar Kelimeler
İndiyum Oksit,
Döndürerek
Kaplama Yöntemi,
X-ışını kırınımı,
FESEM,
Yasak Enerji
Aralığı

Özet: In₂O₃ yarıiletken filmleri oda sıcaklığında döndürerek kaplama yöntemiyle elde edilmiştir. Bu yöntem ile numunelerin elde edilme aşamalarında çözelti konsantrasyonunun, taban dönüş hızının, çözelti miktarının, kaplama sayısının, kaplama süresinin ve tavlama sıcaklığının belirlenmesi çalışmaları yapılmıştır. Filmlerin fiziksel özellikleri x-ışını toz kırınımı (XRD), elipsometre, alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FESEM), absorpsiyon ve geçirgenlik spektroskopisi ölçümleri ile karakterize edilmiştir. Numunelerin kırınım desenleri filmlerin polikristal olduğunu ve kübik yapıda kristallendiğini göstermiştir. Optik absorpsiyon ölçümlerinden filmlerin yasak enerji aralıklarının direk bant geçişli olduğu belirlenmiştir. Farklı tavlama sıcaklıklarında In₂O₃ filmlerinin yasak enerji aralığı değerleri 3.49 eV civarında bulunmuştur. Görünür bölgede filmlerin geçirgenliği 65% ile 80% aralığındadır.

In₂O₃ Films Produced by Sol-Gel Spin Coating Method for Photovoltaic Applications

Keywords
Indium Oxide,
Sol-Gel Spin
Coating Method,
X-Ray Diffraction,
FESEM,
Optical Band Gap

Abstract: In₂O₃ semiconductor films have been prepared by sol-gel spin coating method at room temperature. The determination of the processing parameters such as molar concentration of the precursor, spinning speed of the substrate, volume of the solution, number of coating cycles, spin time and annealing temperature for samples have been studied. The physical properties of these films are characterized by x-ray powder diffraction (XRD), ellipsometer, field emission scanning electron microscope (FESEM), absorption and transmittance spectroscopy measurements. X-ray diffraction patterns of the In₂O₃ samples have revealed that the samples are polycrystalline with cubic crystal structure. It was determined that optical band gap of the films has direct band transition by using optical absorption measurements. Optical band gap values of In₂O₃ films at different annealing temperatures were found to be around 3,49 eV. The transmittance values of the films in the visible region have varied between 65% and 80%.

*Sorumlu yazar: mkul@anadolu.edu.tr

1. Giriş

İndiyum oksit (In₂O₃) geniş yasak enerji aralıklı, görünür bölgede geçirgen, kimyasal kararlılık ve yüksek elektriksel iletkenlik gösteren önemli bir n-tipi geçirgen iletken oksittir. İndiyum oksit ortam koşullarında en karalı formu olan kübik-bixbyite'la birlikte hegzagonal corundum ve ortorombik olmak üzere üç farklı yapıda kristalize olmaktadır [1]. SnO₂, ZnO, ITO, ve CdO gibi geçirgen iletken oksit materyaller arasında indiyum oksit pek çok potansiyel uygulamalarla birlikte özellikle güneş pili elektrot uygulamalarında gelecek vaat eden materyallerden birisidir. İndiyum oksit aynı zamanda fotovoltaik aletler, geçirgen camlar, sıvı kristal ekranlar (LCD), ışık yayan diyotlar (LED), yansıtıcı olmayan kaplamalar, UV lazerler, gaz sensörleri, düz-panel ekranlar gibi optoelektronik alanında da gelecek vaat eden uygulamalara sahip materyaldir [2,3]. In₂O₃ yarıiletken filmleri kimyasal buharlaştırma (chemical vapor deposition) [4], reactive thermal evaporation [5], pulse laser deposition [6], oxygen ion assisted deposition [7], DC magnetron sputtering [8], püskürtme yöntemi (spray pyrolysis) [9], metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD) [10], electron beam evaporation [11], thermal decomposition of precursors [12], daldırarak kaplama [13], thermal oxidation [14] ve döndürerek kaplama (sol-gel spin coating) [15,16] gibi fiziksel ve kimyasal yöntemlerle üretilmiştir. Döndürerek kaplama yönteminde, elde edilecek film için hazırlanan çözelti bir taban üzerine aktarılır. Daha sonra bu taban döndürülür ve çözeltinin bu taban üzerine yayılması ile birlikte film oluşur. Döndürerek kaplama yöntemi ile geniş bir alan ($\varnothing \geq 30$ cm) üzerinde, düzlemsel taban kullanarak kalınlığı kontrol edilebilen ve tekrarlanabilir olan düzgün filmler elde etmek mümkündür. Döndürerek kaplama yöntemi hem

inorganik, organik hem de inorganik / organik çözelti karışımları ile uygulanabilir. Döndürerek kaplama yöntemi diğer yarıiletken film üretme yöntemleri ile karşılaştırıldığında vakum ortamına ihtiyaç duyulmaması, karmaşık donanımları gerektirmemesi, üretim parametrelerinin çeşitliliği, ucuz ve kolay bir yöntem olması itibarıyla polikristal film üretiminde tercih edilmektedir. Döndürerek kaplama yöntemi endüstrinin ihtiyaçlarına cevap verebilen bir yöntem olduğundan endüstriyel uygulamalarda tercih edilmektedir [17]. Döndürerek kaplama yöntemi silikon dilimler üzerine fotorezist kaplama, sensörler, koruyucu kaplamalar, boya kaplamalar, optik kaplama, membranlar ve mikroelektronik gibi değişik uygulamalarda kullanılmaktadır [18].

Döndürerek kaplama yöntemi bir çok deney parametresini içermektedir. Deney parametrelerinden bazıları çözelti konsantrasyonu, dönüş hızı, çözelti miktarı, kaplama sayısı, kaplama süresi ve tavlama sıcaklığıdır. Döndürerek kaplama yöntemi ile elde edilecek geçirgen iletken oksit filmlerin yapısal, optiksel ve elektriksel özellikleri bu parametrelerin değiştirilmesi ile kolayca kontrol edilebilir [19]. Homojen ve kaliteli film üretimi için bu parametrelerin optimizasyonu gereklidir. Bu parametrelerin optimizasyonu ile fotovoltaik güneş pillerinin gelişimine katkıda bulunabilecek kaliteli indiyum oksit filmler hazırlanabilecektir.

Bu çalışmanın amacı döndürerek kaplama yöntemi ile kaliteli ve düşük maliyetli indiyum oksit filmlerin oluşum koşullarını optimize etmektir. Döndürerek kaplama yöntem parametrelerinin film oluşumu üzerine etkileri araştırılmış ve kaliteli film üretimi için deney parametreleri önerilmiştir.

2. Materyal ve Metot

In₂O₃ filmleri 15x15x1mm³ boyutlarında Objektträger marka mikroskop cam tabanlar üzerinde döndürerek kaplama yöntemi ile elde edilmiştir. Cam tabanlar deterjanlı su ile kaynatıldıktan sonra sırası ile isopropil alkol, aseton, hidroklorik ve nitrik asit banyosundan geçirilmiş ve her aşamada distile su ile durulanmıştır. Cam tabanlar temizleme işleminden sonra hava ortamında basınçlı hava ile kurutulmuştur.

In₂O₃ filmleri oluşturmak için 0,1 M InCl₃ tuzu kullanılmıştır. Çözeltiyi hazırlamak için 50 ml'lik beher içerisine 47,5 ml etanol (CH₅OH) ve %98 saflıkta 1,10 g InCl₃ tuzu eklenmiştir. InCl₃ tuzunun çözülmesi sağlandıktan sonra içerisine 2,5 ml %60'luk HCl ilave edilmiştir. Manyetik karıştırıcı kullanılarak çözelti bir saat süreyle 60 °C'de reflux işlemine tabi tutulmuş ve bu süre sonunda çözeltinin berrak bir hal aldığı görülmüştür. Hazırlanan çözelti sol (solution) olarak adlandırılır. Ağzı açık beherde, sol durumunda olan çözelti jel (gelation) haline gelebilmesi için 3 gün süreyle oda sıcaklığında bekletilmiştir. Bu süre sonunda hazır hale gelen jel (gel) WS-400-6NPP-Lite Laurell Spin Coater döndürerek kaplama deney sisteminde In₂O₃ film üretimi için kullanılmıştır. Ardışık kaplamalar aynı cam taban üzerinde gerçekleştirilmiştir. Numuneler her bir kaplama işleminden sonra fırında 100 °C'de kurutulmuş ve istenilen sıcaklıkta tavlansmıştır.

In₂O₃ filmlerinin x-ışını kırınım (XRD) desenleri Bruker D8 Advance difraktometresinde 40 kV'luk çalışma voltajı ve 30 mA'lık akımda toz yöntemi ile $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$ dalga boyulu CuK α ışını kullanılarak $20^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$ aralığında 0,1 derecelik adımlarla elde edilmiştir. In₂O₃ filmlerinin yüzeySEL görüntülerini elde etmek için 30 kx ile 100 kx büyütme ve 10 kV'luk çalışma voltajında Carl Zeiss

Ultra Plus alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (Field Emission Scanning Electron Microscope, FESEM) kullanılmıştır. Üretilen filmlerin kalınlıkları elipsometre metodu ile tespit edilmiştir. Ölçümlerde Discrete Wavelength Ellipsometer PhE-101 cihazı kullanılmıştır. 635 nm tek dalga boyulu ışığa sahip cihaz ile 20-70° aralığında ölçümler gerçekleştirilmiştir. Bu ölçüm sonuçları Cauchy metodu ile analiz edilerek film kalınlıkları belirlenmiştir. Döndürerek kaplama yöntemi ile elde edilen In₂O₃ filmlerinin temel absorpsiyon ve geçirgenlik spektrumları Shimadzu Solid Spec-3700 DUV Spectrophometer cihazında polarize olmayan ışığın filmin yüzeyine dik olarak düşürülmesi ile 200-3300 nm tarama bölgesinde elde edilmiştir.

3. Bulgular

Döndürerek kaplama yöntemi ile kaliteli ve düşük maliyetli In₂O₃ yarıiletken filmlerin üretim koşullarını optimize etmek amacıyla çözelti konsantrasyonu, dönüş hızı, çözelti hacmi, kaplama sayısı, kaplama süresi ve tavlama sıcaklığı gibi parametreler incelenmiş ve filmlerin optik özellikleri araştırılmıştır.

3.1. Çözelti konsantrasyonunun optimizasyonu

Film elde etmek için kullanılacak çözeltinin konsantrasyonu, filmin oluşumu ve oluşan filmin kalınlığı başta olmak üzere materyalin özellikleri üzerinde önemli etkiye sahiptir. En iyi In₂O₃ film oluşum koşulunu belirlemek için 0.01, 0.05 ve 0.1 M olmak üzere üç farklı çözelti konsantrasyonu seçilmiştir. 10 µl hacimde jel halindeki çözelti cam taban üzerine mikropipet ile aktarılmıştır. Cam taban 20 s süre ile 2500 devir/dakika (rpm)'lık hızla döndürülmüştür. Elde edilen film fırında 100 °C de 10 dakika süre ile çözücünün buharlaşması ve organik kalıntıların

uzaklaştırılması için kurutulmuş ve kendi halinde soğumaya bırakılmıştır. Elde edilen film fırında 425 °C'de bir saat süre ile tavllanmış ve kendi halinde soğumaya bırakılmıştır. Bu işlemler aynı deney koşullarında 5 kez tekrar edilerek 5

kaplama sayısına ulaşılmıştır. Buraya kadar olan işlemler her bir çözelti konsantrasyonu için tekrarlanmıştır. In₂O₃ filmlerini elde etmek için kullanılan başlangıç deney parametreleri Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Çözelti konsantrasyonu optimizasyonu için seçilen deney parametreleri

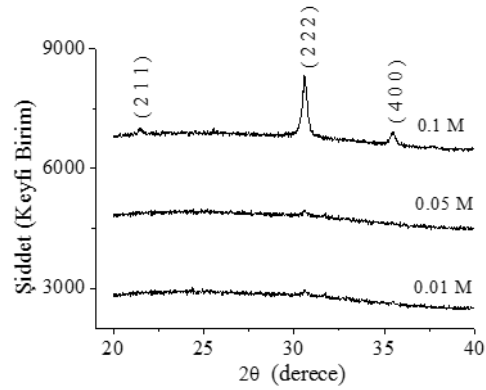
Çözelti Konsantrasyonu (M)	Dönüş Hızı (rpm)	Çözelti Hacmi (µl)	Kaplama Sayısı	Kaplama Süresi (s)	Tavlama Sıcaklığı (°C)
0,001					
0,05	2500	10	5	20	425
0,01					

Üç farklı çözelti konsantrasyonunda elde edilen In₂O₃ filmlerin XRD desenleri Şekil 1'de verilmiştir. 0,01 ve 0,05 M InCl₃ tuzu kullanılarak elde edilen filmlerde görülen zayıf şiddetteki (2 2 2) piki 0,1 M çözelti konsantrasyonunda elde edilen filmde şiddetli pik olarak gözlenmiştir. Düşük molarite değerlerinde, filmlerde gözlenen (2 2 2) pik şiddetlerinin zayıf olması kristallenmenin iyi olmadığı anlamına gelmektedir. 0,1 M çözelti konsantrasyonunda elde edilen filmde biri şiddetli olmak üzere üç adet pikin gözlenmesi filmde kristalleşmenin iyi olduğu anlamına gelmektedir. Bu nedenle In₂O₃ filmleri için çözelti konsantrasyonu olarak 0,1 M değeri seçilmiştir ve sonraki deneylerde bu değer kullanılmıştır.

3.2. Dönüş hızının optimizasyonu

Dönüş hızı film oluşum davranışını değiştirebilir. Dönüş hızı cam taban üzerine aktarılan jel üzerine etkiyen merkezci kuvvet ile havanın akış karakteristiğine ve hızına etki eder. Merkezci kuvvet, cam tabanın ortasına aktarılan jel halindeki çözeltinin cam tabanın kenarına doğru akışından sorumludur. Yeterli büyüklükte olmayan merkezci kuvvet sebebi ile bu çözelti dışarıya doğru itilir ancak viskoz kuvvetleri ve yüzey gerilimi ile cam taban üzerinde kalan çözelti ince bir film

oluşturur. Geniş bir alan üzerinde düzgün bir kaplama elde etmek için dönüş hızının optimizasyonu önemli bir parametredir. En iyi kristallenmenin oluşacağı dönüş hızını belirlemek için 2500, 3000, 3500, 4000 ve 4500 rpm'lik dönüş hızları seçilmiştir. Çözelti konsantrasyonu 0,1 M olmak üzere diğer başlangıç parametreleri Tablo 1'de verilen değerlerdir.

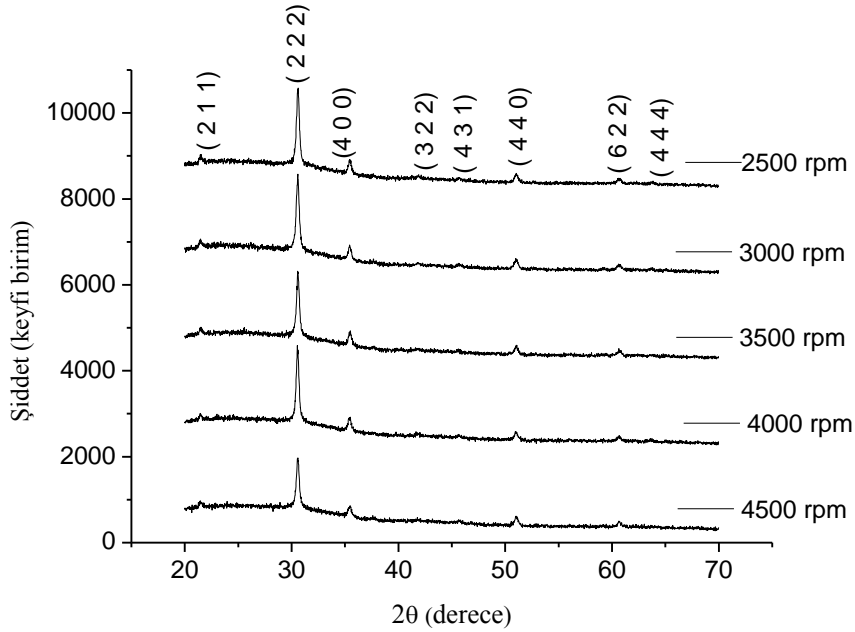


Şekil 1. Üç farklı çözelti konsantrasyonunda elde edilen In₂O₃ filmlerinin XRD desenleri

Cam taban üzerinde beş farklı dönüş hızında üretilen In₂O₃ filmlerin XRD desenleri Şekil 2'de verilmiştir. Kırınım desenlerinde şiddetli (2 2 2) piki ile birlikte zayıf şiddetli (2 1 1), (4 0 0), (3 2 2), (4 3 1), (4 4 0), (6 2 2) ve (4 4 4) pikleri olmak üzere sekiz adet kırınım pikinin varlığı In₂O₃ filmlerinin polikristal yapıya sahip olduğunu ve

JCPDS-006-0416 standart verilerine göre gövde merkezli kübik In_2O_3 (bixbyte) yapısında kristallendiğini gösterir. Zayıf şiddetli piklerin varlığı, bu yönelmelere sahip kristalciklerin sayısının (2 2 2) yönelmesinin sahip olduğu kristalcik sayısından az olduğunun göstergesidir. XRD desenlerinde ortorombik ve hegzagonal corundum yapılarına ait pikler gözlenmemiştir. Ayrıca, In_2O_3 filmlerinde stokiyometrik olmayan In_xO_y veya In_2O gibi yapılara ait piklerin olmadığı da açıkça görülmektedir. Bu durum elde edilen In_2O_3 filmlerinin tek fazlı yapıya sahip olduğunun bir göstergesidir. Tüm filmler için örgü sabiti $a=10,12 \text{ \AA}$ 'dur ve standart değerle uyum içindedir (JCPDS 06-0416, $a = 10.118 \text{ \AA}$). Beş farklı dönüş hızında üretilen In_2O_3 filmlerinin kırınım desenleri incelendiğinde (2 2 2) yönelmesi tüm dönüş hızlarında baskın yönelmedir. (2 2 2) baskın yönelmesi Chong ve Liu

tarafından farklı yöntemlerle elde edilen In_2O_3 filmlerinde de gözlenmiştir [20,21]. (2 2 2) pikleri için Scherrer formülü [22] kullanılarak hesaplanan tanecik boyutları 4500 rpm dönüş hızına kadar 23 nm değerinde yaklaşık sabit kalırken 4500 rpm'de 26 nm olarak hesaplanmıştır. XRD desenlerinde görüldüğü gibi zayıf şiddete sahip piklerde dönüş hızı arttıkça pik şiddetlerinde önemli bir değişme gözlenmemiştir. Baskın yönelmenin olduğu (2 2 2) pikinde 4000 rpm dahil pik şiddeti çok az değişirken 4500 rpm'de azalma görülmektedir. Genel olarak artan dönüş hızıyla karakteristik pik şiddetlerinde azalma olduğu söylenebilir. 2500 rpm dönüş hızında elde edilen filmin (2 2 2) düzlemine ait baskın pikin şiddeti diğer dönüş hızlarında elde edilenlerden daha şiddetli ve keskin olması bu dönüş hızında film kristalliğinin daha iyi olduğunu gösterir.

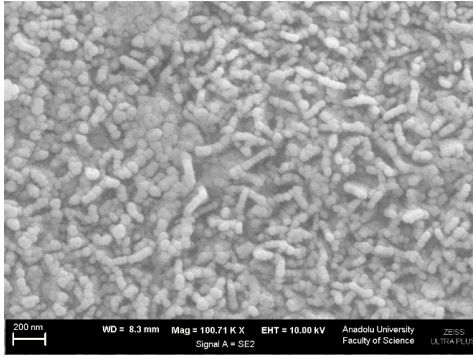


Şekil 2. Beş farklı dönüş hızı için elde edilen In_2O_3 filmlerin XRD desenleri

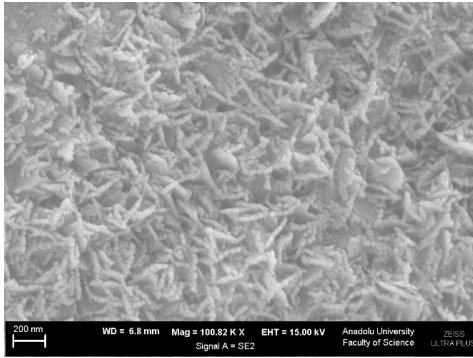
Beş farklı dönüş hızında elde edilen In_2O_3 filmlerin yüzey morfolojisi değişimleri için FESEM görüntüleri kullanılmıştır.

Şekil 3'te verilen FESEM görüntülerinde filmlerin yüzey morfolojisinin dönüş hızına bağlı olduğu görülmektedir. 2500

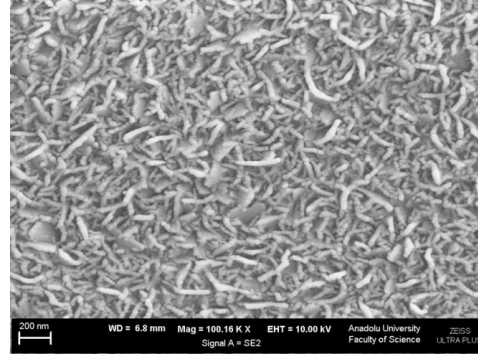
rpm dönüş hızı için film yüzeyinin homojen ve dizi halinde birbirine bağlı yuvarlak granüller ile kaplı olduğu görülmektedir. Dönüş hızı arttıkça film yüzeyinde dizi halinde daha küçük boyuttaki granüllerle birlikte plaka şeklindeki yapıların ortaya çıktığı görülmektedir. 4000 rpm dönüş hızında granüllerin boyutu artmakla birlikte düzensiz bir yapı, boşluk ve çatlak göze çarpmaktadır. 4500 rpm dönüş hızında da granüllerin oluşturduğu düzenli dizilerin bozulmaya başladığı ve belirgin boşluklar olduğu görülmektedir.



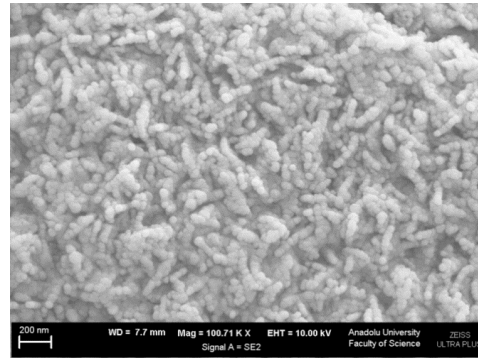
(a)



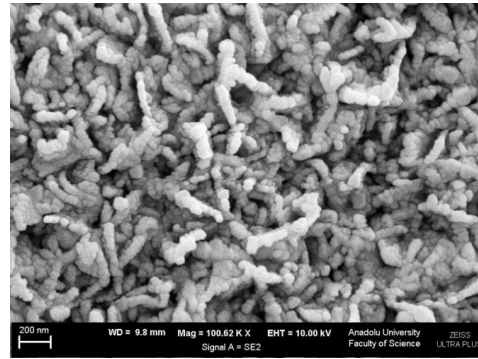
(b)



(c)



(d)

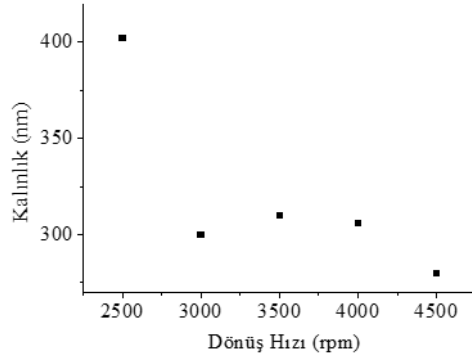


(e)

Şekil 3. Beş farklı dönüş hızı a) 2500, b) 3000, c) 3500, d) 4000 ve e) 4500 rpm için elde edilen In_2O_3 filmlerinin FESEM görüntüleri

Dönüş hızı oluşan filmin kalınlığını belirleyen parametrelerden biridir. Optimum kalınlığa sahip kaliteli bir film elde etmek için dönüş hızı optimize edilmelidir. Beş farklı dönüş hızında elde edilen filmlerin kalınlıkları elipsometre cihazı kullanılarak tespit edilmiştir. Elde

edilen filmlerin dönüş hızına göre kalınlıklarının değişimi grafiği Şekil 4'te verilmiştir. Film kalınlığı dönüş hızının karekökünün tersi ile orantılıdır [23,24]. Şekilden görüldüğü gibi 2500 rpm'den sonra film kalınlığı belirgin olarak azalmasına rağmen 3000-4000 rpm'lerde film kalınlığı yaklaşık sabit kaldığını kabul edersek bu dönüş hızlarının film kalınlığına önemli bir etkisinin olmadığı sonucuna varılır. 4500 rpm'de film kalınlığı azalmıştır. 2500 rpm dönüş hızında elde edilen filmin FESEM görüntüsünde film yüzeyinin homojen olması ve kümelenmelerin gözlenmemesi cam taban üzerindeki jel'in yeterli büyüklükte olmayan merkezci kuvvet sebebi ile dışa doğru düzgün bir akışa sahip olduğunu gösterir. Bu durumda cam taban üzerinde homojen film kalınlığı gözlenir. Dönüş hızı arttıkça film kalınlığındaki azalma, film yüzeyindeki granüllerin oluşturduğu düzenli dizilerin bozulmaya başlaması, boşlukların artması, jel üzerine etkiyen merkezci kuvvetin yeterli büyüklükte olmaması sonucu jel'in çoğunun cam taban dışına süpürülmesi ile açıklanabilir.



Şekil 4. Dönüş hızına göre film kalınlığı değişimi

Beş farklı dönüş hızında üretilen In_2O_3 filmleri için XRD desenlerinde kristallenme, FESEM görüntülerinde film yüzey homojenliği ve film kalınlığı dikkate alınarak değerlendirildiğinde en iyi film oluşumunun 2500 rpm dönüş hızında gerçekleştiği sonucuna

varılmıştır. Bundan sonraki film üretiminde 2500 rpm dönüş hızı kullanılmıştır.

3.3. Çözelti miktarının optimizasyonu

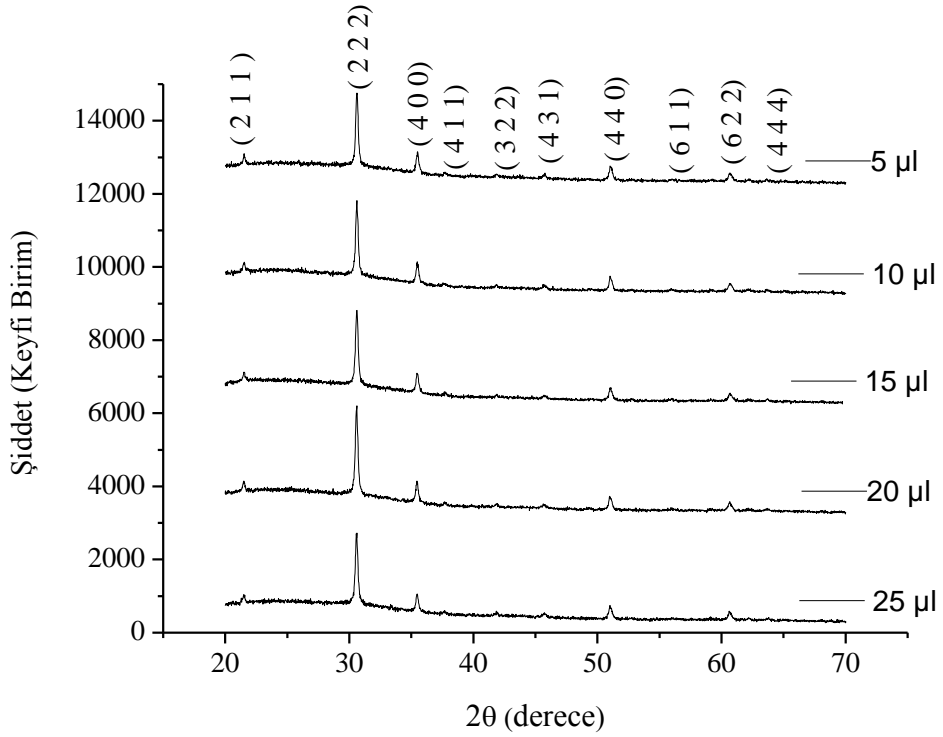
Filmin üzerinde oluşturulacağı taban üzerine aktarılacak çözelti miktarı (hacmi) çözeltinin akışkanlığına göre belirlenir. Çözeltinin akışkanlığı yüksek olursa yüzey gerilimleri oluşacağından çözeltinin taban üzerindeki miktarı azalacaktır. Çözelti miktarı fazla olduğunda cam tabanın dönmesiyle birlikte fazla olan miktar dışarı atılacaktır. Çözelti miktarı yeterli değilse cam taban üzeri tamamen film kaplanmayacaktır. En iyi film oluşumunu belirlemek için 5, 10, 15, 20 ve 25 μl 'lik çözelti hacimleri seçilmiştir. Seçilen her bir hacimdeki çözelti cam taban üzerine aktarılmış ve taban 2500 rpm dönüş hızında 20 s süreyle döndürülmüştür. Elde edilen film kurutulduktan sonra 425 $^{\circ}\text{C}$ 'deki fırında hava ortamında tavlannmıştır. Bu işlemler 5 kez tekrarlanmıştır.

Cam taban üzerinde beş farklı çözelti hacminde üretilen In_2O_3 filmlerin XRD desenleri Şekil 5'te verilmiştir. Elde edilen filmlerin XRD desenlerinde In_2O_3 'ün karakteristiği olan (2 1 1), (2 2 2), (4 0 0), (3 2 2), (4 3 1), (4 4 0), (6 2 2) ve (4 4 4) pikleri görülmektedir. Birden fazla kırınım pikinin varlığı In_2O_3 filmlerinin polikristal yapıya sahip olduğunu ve JCPDS-006-0416 standart verilerine göre gövde merkezli kübik In_2O_3 (bixbyte) yapısında kristallendiğini gösterir. Tüm filmler için örgü sabiti $a=10,12 \text{ \AA}$ 'dur. (2 2 2) pikleri için Scherrer formülü [22] kullanılarak hesaplanan tanecik boyutları, çözelti hacmi 10 μl 'den 20 μl 'ye artarken 35 nm'den 28 nm'ye azalmıştır. 5 ve 25 μl için bir doğrusallık gözlenmemiştir. In_2O_3 filmlerinin kırınım desenlerinden görüldüğü gibi 20 μl çözelti hacmine kadar baskın yönelmenin olduğu (2 2 2)

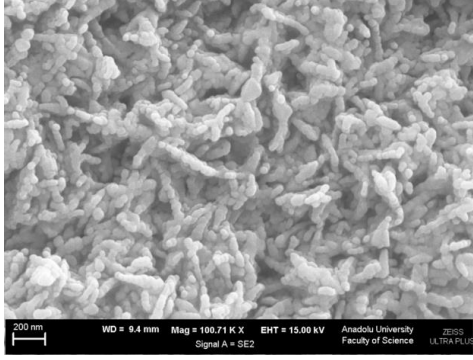
pik şiddetlerinde sürekli bir artış gözlenirken $25 \mu\text{l}$ çözelti hacminde bir azalma gözlenmiştir. Bu sonuç kristallenmenin $20 \mu\text{l}$ çözelti hacmi kullanılarak elde edilen filmlerde daha iyi olduğu anlamına gelir.

Elde edilen In_2O_3 filmlerin FESEM görüntüleri Şekil 6'da verilmiştir. FESEM görüntülerinde filmlerin yüzey morfolojisinin çözelti hacmine bağlı olduğu görülmektedir. $5 \mu\text{l}$ 'lik çözelti hacmi kullanılarak elde edilen filmde

yüzeyin homojen ve dizi halinde birbirine bağlı granüller ile kaplı olduğu görülmektedir. Yapıda boşluklar da göze çarpmaktadır. Çözelti hacmi arttıkça filmin yüzey homojenliğinin arttığı ve $15 \mu\text{l}$ 'den itibaren granüllerle birlikte kübik yapıda tanecikler görülmektedir. $20 \mu\text{l}$ 'de film yüzeyinde kübik benzeri yapıların yoğunluğu artmıştır. $25 \mu\text{l}$ 'de çukurlar ve tepelerin varlığı, boşluklardaki artış filmin yüzey homojenliğinin azaldığını gösterir.



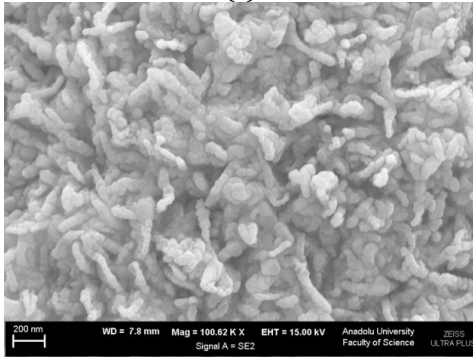
Şekil 5. Beş farklı çözelti hacminde elde edilen In_2O_3 filmlerin XRD desenleri



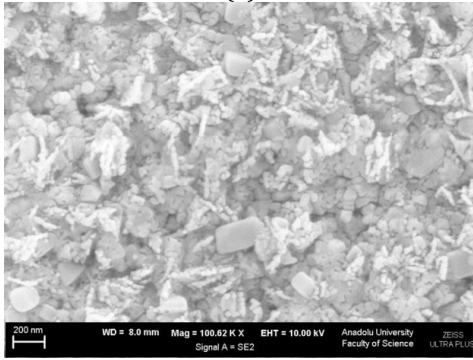
(a)



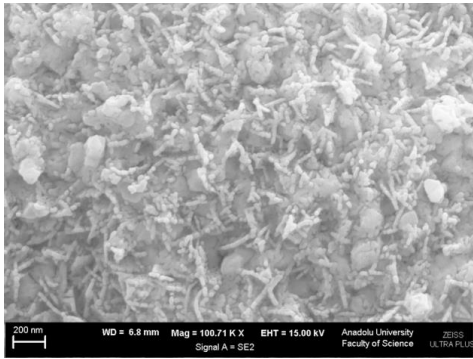
(e)



(b)



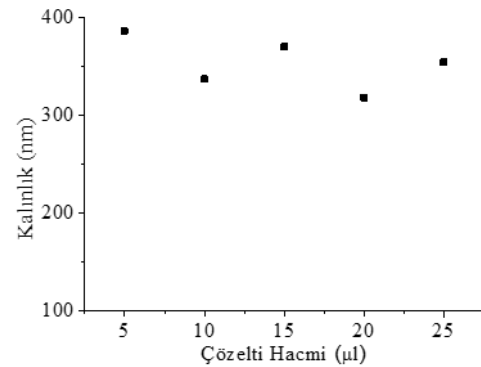
(c)



(d)

Şekil 6. Beş farklı çözelti hacmi a) 5, b) 10, c) 15, d) 20 ve e) 25 μl için elde edilen In_2O_3 filmlerinin FESEM görüntüleri

Beş farklı çözelti hacminde üretilen In_2O_3 filmlerin kalınlıkları Şekil 7'de verilmiştir. Çözelti hacmi arttıkça film kalınlığında bir azalma gözlenmiştir. Bu sonuç Sahu'nun teorisi ve Shivaraj'in çinko oksit film çalışması ile benzerlik göstermektedir [25,26]. Sahu'ya göre film oluşumu üç evrede gerçekleşmektedir. Birinci evrede, üzerinde film oluşturulacak tabanın sadece bir kısmı kaplanır. Kaplama homojen değildir ve kalınlığı büyüktür. İkinci evrede jelin taban üzerine yayılması ile film kalınlığı azalmaya başlar. Üçüncü evrede, jelin dışarıya doğru akışına bağlı olarak tabanın tamamı jel ile kaplanır ve fazladan hacimsel kaplama sınırlıdır. Böylece, evrenin sonunda film kalınlığı artmış olur [25-27].



Şekil 7. Çözelti hacmine göre film kalınlığı değişimi

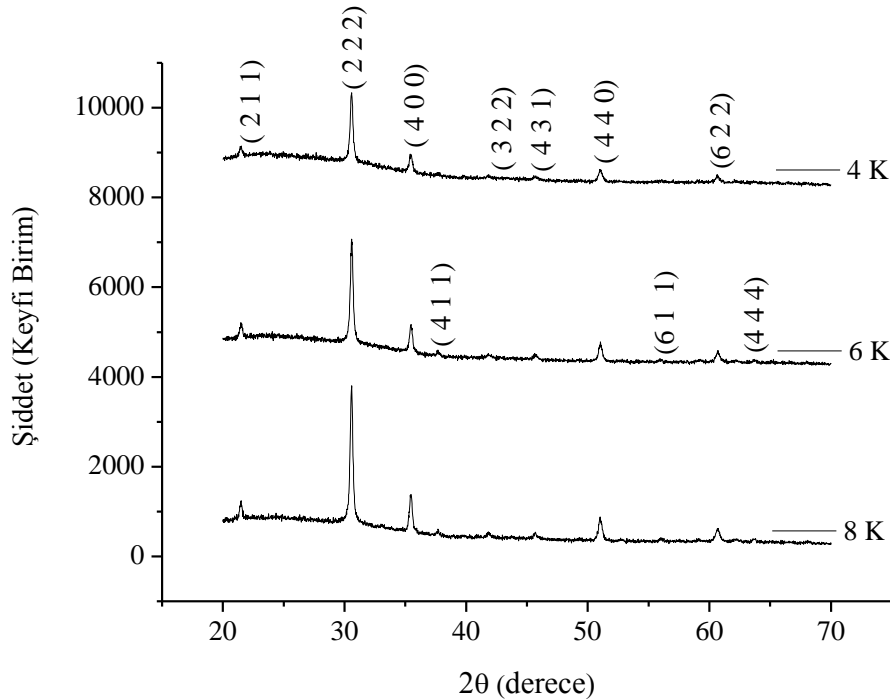
Beş farklı çözelti hacminde üretilen In_2O_3 filmleri XRD desenlerinde kristallenme, FESEM görüntüleri ve film kalınlıkları dikkate alınarak değerlendirildiğinde en iyi film oluşumunun 20 μl çözelti hacminde gerçekleştiği anlaşılmaktadır.

3.4. Kaplama sayısının optimizasyonu

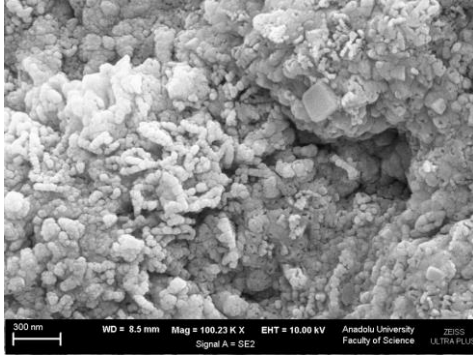
Oksit yarıiletken filmlerin kalitesi ve sahip olduğu özellikleri filmin kalınlığına bağlıdır. Kaplama sayısı arzu edilen In_2O_3 film kalınlığına ulaşmak için önemli bir parametredir. Kaplama sayısı arttıkça film kalınlığı artar. Cam taban üzerinde üç farklı kaplama sayısında üretilen In_2O_3 filmlerin XRD desenleri Şekil 8'de verilmiştir. Elde edilen filmlerin XRD desenlerinde In_2O_3 'ün karakteristiği olan (2 1 1), (2 2 2), (4 0 0), (3 2 2), (4 3 1), (4 4 0) ve (6 2 2) pikleri görülmektedir. Kaplama sayısı 6'dan itibaren In_2O_3 'ün karakteristiği olan (4 1 1), (6 6 1) ve (4 4 4) pikleri de tespit edilmiştir. Birden

fazla kırınım pikinin varlığı In_2O_3 filmlerinin polikristal yapıya sahip olduğunu ve JCPDS-006-0416 standart verilerine göre gövde merkezli kübik In_2O_3 (bixbyte) yapısında kristallendiğini gösterir. Tüm filmler için örgü sabiti $a=10,12 \text{ \AA}$ 'dur. (2 2 2) pikleri için Scherrer formülü kullanılarak hesaplanan tanecik boyutları 4, 6 ve 8 kaplama için sırasıyla 28, 26 ve 23 nm'dir. Kaplama sayısı arttıkça başta (222) yönelmesine ait olmak üzere filmlerin pik şiddetlerinde artış görülmektedir. Filmlerin kristallenmesindeki iyileşme kaplama sayısı ile birlikte artmıştır.

Sekiz kaplama sayısında elde edilen In_2O_3 filminin FESEM görüntüsü Şekil 9'da verilmiştir. Film yüzeyinde dizi halinde birbirine bağlı granüllerle birlikte kübik yapıda tanecikler ve boşluklar görülmektedir.

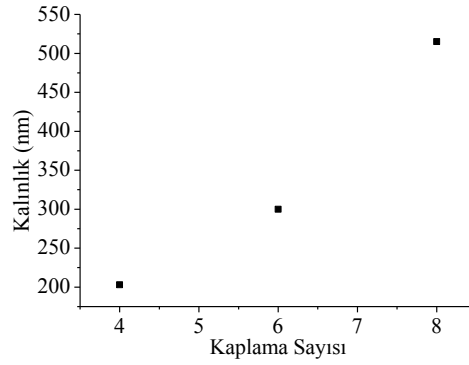


Şekil 8. Üç farklı kaplama sayısında elde edilen In_2O_3 filmlerin XRD kırınım desenleri



Şekil 9. Sekiz kaplama sayısında elde edilen In_2O_3 filminin FESEM görüntüsü

Elde edilen filmlerin kaplama sayısının kalınlığa göre değişimi Şekil 10'da verilmiştir. Artan kaplama sayısı ile birlikte taban üzerindeki sol'un daha iyi ıslatma özelliği (wetting ability) nedeni ile film kalınlığı artar. Bu durum, takip eden her bir kaplama sayısında yüzeyde daha kalın bir tabaka oluşmasına yol açar [28]. Kaplama sayısı ile film kalınlığı arasında doğrusal bir ilişki olduğu ve kaplama sayısı ile film kalınlığının kontrol edilebileceği şekilden anlaşılmaktadır. Benzer sonuçlar Sakamoto, Lee ve Savarimuthu'nun çalışmalarında da gözlenmiştir [19,29,30].

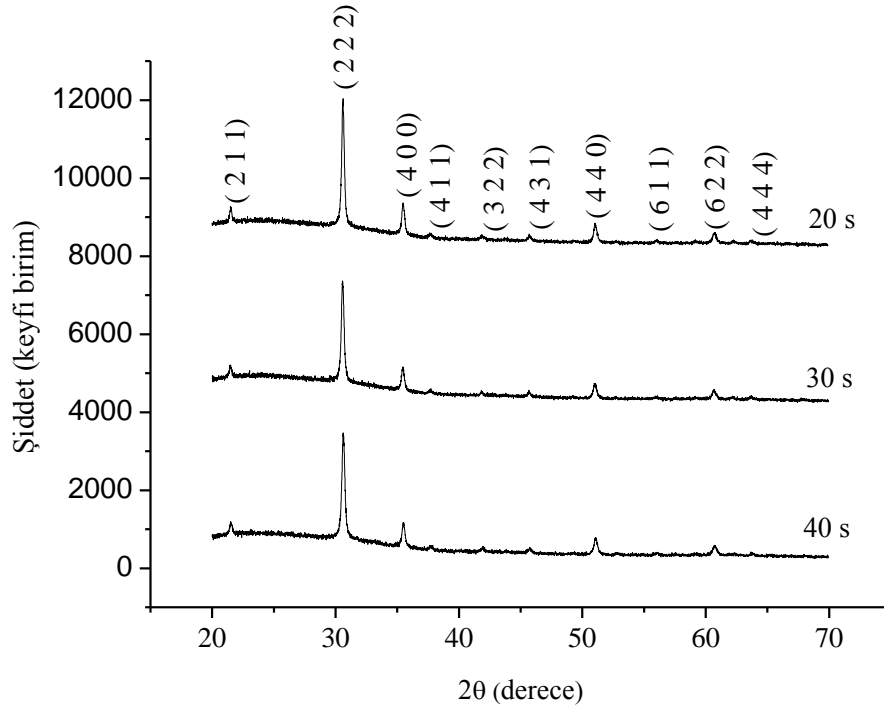


Şekil 10. Kaplama sayısına göre film kalınlığı değişimi

Üç farklı kaplama sayısında üretilen In_2O_3 filmlerinin XRD desenleri dikkate alındığında en iyi film oluşumunun 8 kaplama sayısında gerçekleştiği anlaşılmaktadır.

3.5. Kaplama süresinin optimizasyonu

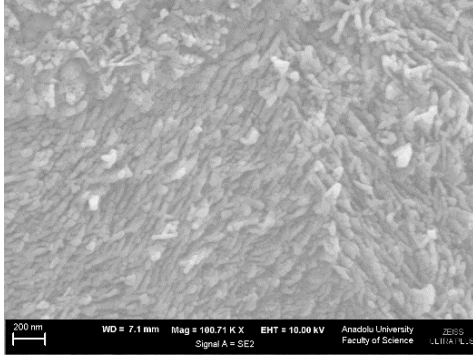
Döndürerek kaplama yönteminde kaliteli ve homojen film elde etmek için kaplama süresinin sabit olması önemli parametrelerden birisidir. Kısa kaplama süresi filmin kalın olmasına yol açarken uzun kaplama süresi de film kalınlığının ince olmasına sebep olur. En iyi kristallenmenin oluşacağı kaplama süresini belirlemek için 20, 30 ve 40 s olmak üzere üç farklı kaplama süresi seçilmiştir. Belirlenmiş diğer parametrelerden çözelti konsantrasyonu 0,1 M, dönüş hızı 2500 rpm, çözelti miktarı 20 μl ve kaplama sayısı 8'dir. Tavlama sıcaklığı başlangıç parametresi olan 425 °C'dir.



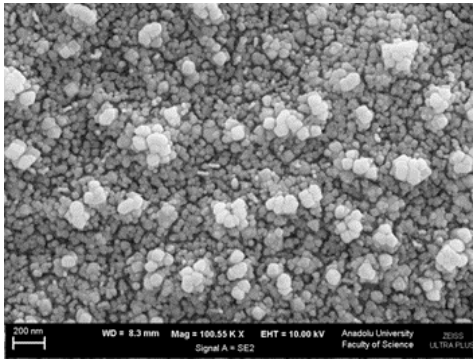
Şekil 11. Üç farklı kaplama süresinde elde edilen In_2O_3 filmlerin XRD desenleri

Cam taban üzerinde üç farklı kaplama süresinde üretilen In_2O_3 filmlerin XRD desenleri Şekil 11'de verilmiştir. Elde edilen filmlerin XRD desenlerinde In_2O_3 'ün karakteristiği olan (2 1 1), (2 2 2), (4 0 0), (4 1 1) (3 2 2), (4 3 1), (4 4 0), (6 1 1), (6 2 2) ve (4 4 4) pikleri tespit edilmiştir. Birden fazla kırınım pikinin varlığı In_2O_3 filmlerinin polikristal yapıya sahip olduğunu ve JCPDS-006-0416 standart verilerine göre gövde merkezli kübik In_2O_3 (bixbyte) yapısında kristallendiğini gösterir. Tüm filmler için örgü sabiti $a=10,12 \text{ \AA}$ 'dur. (2 2 2) pikleri için Scherrer formülü kullanılarak hesaplanan tanecik boyutları 20, 30 ve 40 s kaplama süreleri için sırasıyla 25, 26 ve 24 nm'dir. 20 s'lik dönüş süresinde elde edilen filmde, baskın yönelmenin olduğu (2 2 2) pikinin en yüksek şiddete sahip olduğu ve artan kaplama süresinin pik şiddetlerinde azalmaya yol açtığı görülmektedir. Kaplama süresi azaldıkça filmlerin kristallenmesindeki iyileşme artmıştır.

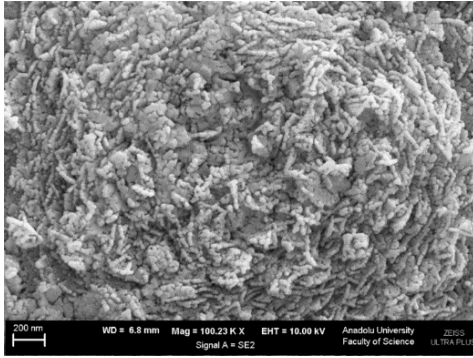
Elde edilen In_2O_3 filmlerin FESEM görüntüleri Şekil 12'de verilmiştir. Filmlerin yüzey morfolojisinin kaplama süresine bağlı olduğu görülmektedir. 20 ve 30 s'lik kaplama süresi için film yüzeyleri dizi halinde birbirine bağlı granüler tanecikler ile kaplıdır. 20'lik kaplama süresi için film yüzeyinin daha homojen olduğu görülmektedir. 30 s'lik kaplama süresinde film yüzeyi gevşek yapıda ve kümelenmiş granüller ile kaplıdır. Benzer görüntü Mohammadi ve Parast tarafından da gözlenmiştir [31,32]. 40 s'lik kaplama süresinde elde edilen filmin yüzeyi dizi veya kümelenmiş halde granüler tanecikler ile kaplıdır ve homojenlik kaybolmaya başlamıştır. Ayrıca boşluklar da göze çarpmaktadır.



(a)

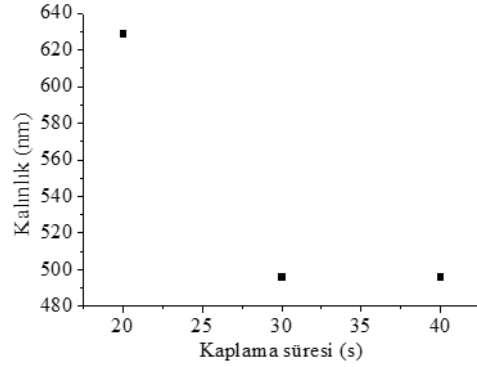


(b)



(c)

Şekil 12. Üç farklı kaplama süresi a) 20, b) 30 ve c) 40 s için elde edilen In_2O_3 filmlerin FESEM görüntüleri



Şekil 13. Kaplama süresine göre film kalınlığı değişimi

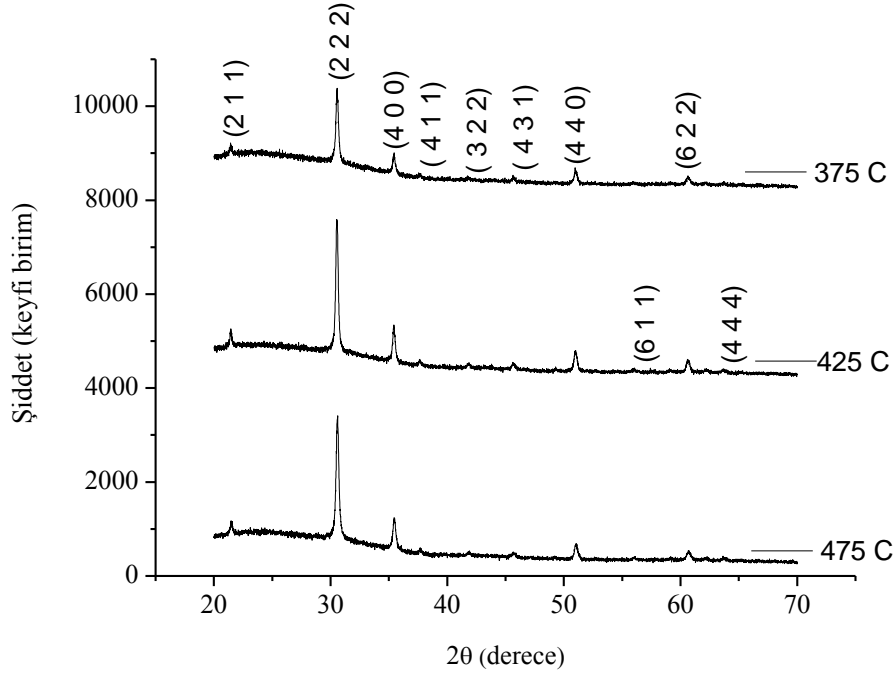
Elde edilen filmlerin kaplama süresine göre kalınlıklarının değişimi Şekil 13'te verilmiştir. Kaplama süresi arttıkça film kalınlığında belirgin bir azalma görülmektedir. 30 s den sonra kalınlıkta değişim çok küçüktür. Grafikten görüldüğü gibi kaplama süresi ile film kalınlığı arasında doğrusal olmayan bir ilişki vardır. Beklendiği gibi kaplama süresinin ve buharlaşmanın artması ile film kalınlığı azalmıştır. 30-40 s aralığında film kalınlığının yaklaşık sabit kalması bu aralıkta buharlaşmanın devam ettiği anlamına gelmektedir. Benzer sonuç Savarimuthu ve Shivaraj'ın çalışmasında da gözlenmiştir [26,30].

Üç farklı dönüş zamanı için üretilen In_2O_3 filmlerin XRD desenlerinde kristallenme, FESEM görüntüleri ve film kalınlıkları dikkate alınarak değerlendirildiğinde en iyi film oluşumu için dönüş süresi 20 s olarak belirlenmiştir.

3.6. Çözelti konsantrasyonunun optimizasyonu

Tüm sol gel tabanlı filmler kaplama sonrası ısıtılma işleminden etkilenir. Isıl uyarılma ile filmin yoğunluğunda ve kristallenmesinde bir değişim meydana gelir. Tavlama sıcaklığı filmin kristalitesini, stokiyometrisini ve yapısal özelliklerini etkileyecek parametrelerden birisidir. En iyi kristallenmenin oluşacağı tavlama sıcaklığını belirlemek için 375 ,

425 ve 475 °C olmak üzere üç farklı sıcaklık seçilmiştir. Belirlenmiş diğer parametrelerden çözelti konsantrasyonu 0,1 M, dönüş hızı 2500 rpm, çözelti miktarı 20 μl , kaplama sayısı 8 ve kaplama süresi 20 s'dir.



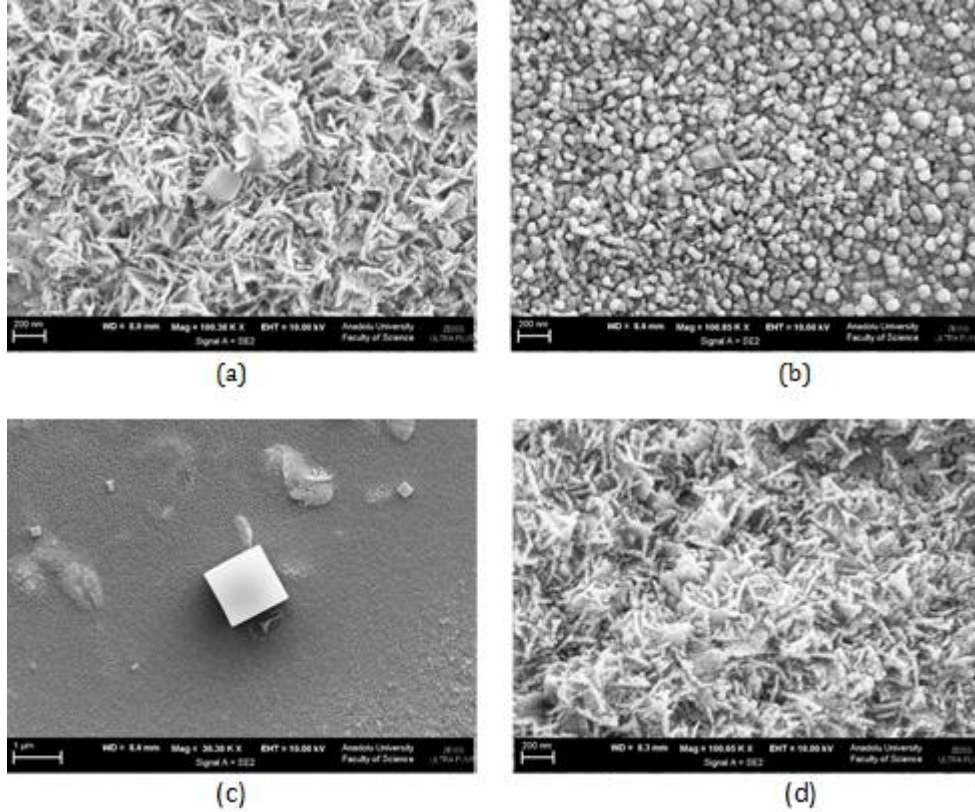
Şekil 14. Üç farklı tavlama sıcaklığı için In_2O_3 filmlerinin XRD desenleri

Cam taban üzerinde üç farklı tavlama sıcaklığında üretilen In_2O_3 filmlerin XRD desenleri Şekil 14'te verilmiştir. Elde edilen filmlerin XRD desenlerinde In_2O_3 'ün karakteristiği olan (2 1 1), (2 2 2), (4 0 0), (4 1 1) (3 2 2), (4 3 1), (4 4 0), (6 1 1), (6 2 2) ve (4 4 4) piklerinin varlığı filmlerin polikristal yapıya sahip olduğunu ve JCPDS-006-0416 verilerine dayanarak kübik In_2O_3 (bixbyte) yapısında kristallendiğini gösterir. Tüm filmler için örgü sabiti $a=10,12 \text{ \AA}$ 'dur. (2 2 2) pikleri için Scherrer formülü kullanılarak hesaplanan tanecik boyutları 375, 425 ve 475 °C kaplama süreleri için sırasıyla 30, 22 ve 26 nm'dir. In_2O_3 filmlerinin XRD desenlerinde stokiometrik olmayan In_xO_y veya In_2O gibi yapılara ait piklerin olmadığı açıkça görülmektedir. Bu durum elde edilen In_2O_3 filmlerinin tek fazlı yapıya sahip olduğunun bir göstergesidir. Elde edilen

tüm XRD desenlerinde baskın pik tavlama sıcaklığına bakılmaksızın In_2O_3 'ün (2 2 2) düzleminde yansımaya bağlıdır. Bu durum Nagatoma'nın rapor ettiği gibi gövde merkezli kübik yapıya sahip In_2O_3 'te sıkı paketlenmiş oksijen ve indiyum iyon düzleminin varlığının göstergesi olarak dikkate alınabilir[30,33]. Zayıf şiddetli piklerin varlığı, bu yönelmelere sahip kristalciklerin sayısının (2 2 2) yönelmesine sahip kristalciklerin sayısından daha az olduğunu gösterir. Ayrıca, XRD desenlerinde indiyum oksit'in standart verilerine ait tüm izinli yansımalar gözlenmemiştir. Bu durum, nanometre boyutundaki kristalciklere karşı gelen örgü düzlemlerinden yansımaların ya çok düşük değerli ya da XRD deseninde gözlenemeyecek kadar zayıf olacağı gerçeğinden kaynaklanmaktadır. Bu gözlemler

döndürerek kaplama yöntemi ile elde edilen In_2O_3 filminde nanoboyuttaki kristalciklerin varlığını açıklamaktadır [30]. 425 °C tavlama sıcaklığında elde edilen filmde baskın yönelmenin olduğu

(2 2 2) pik şiddeti diğer filmlere göre daha büyüktür. Benzer durum diğer pikler için de geçerlidir. Bu sıcaklıkta kristalleşmenin daha iyi olduğu söylenebilir.



Şekil 15. Üç farklı tavlama sıcaklığında elde edilen In_2O_3 filmlerin a) 375 °C ve 100kX, b) 425 °C ve 100kX, c) 425 °C ve 30kX ve d) 475 °C ve 100kX büyültmelerinde FESEM görüntüleri

Elde edilen In_2O_3 filmlerin FESEM görüntüleri Şekil 15'te verilmiştir. In_2O_3 yarıiletken filmlerin FESEM görüntüleri 30 ve 100 k \times olmak üzere iki farklı büyütmede alınmıştır.

375 °C'de tavlanan In_2O_3 yarıiletken filminin 100 k \times büyütmede FESEM görüntüsü Şekil 15.a)'da verilmiştir. Boşluklar ile birlikte In_2O_3 filmlerin karakteristik özelliği olan kübik yapı açıkça görülmektedir. Tanecikler kendi aralarında kümeleşerek dizi (şerit) benzeri yapılar oluşturmuşlardır.

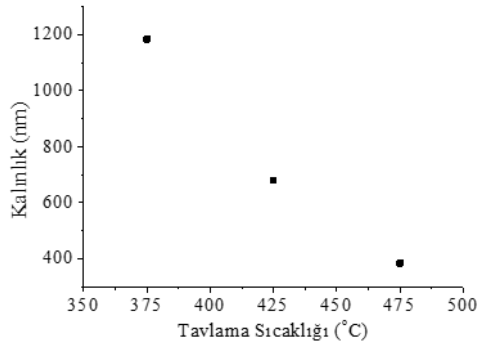
Filmler polikristaldir ve birçok yönde yönelimler mevcuttur.

425 °C'de tavlanan In_2O_3 yarıiletken filme ait 100 k \times büyütmede FESEM görüntüsü Şekil 15.b)'de verilmiştir. Görüntüde homojen denilebilecek yüzeyde, farklı büyüklüklerde, üzerinde birçok kristal yapı göze çarpmaktadır. Şerit benzeri yapılar kaybolmuş ve tanecikler bir araya gelerek kümelenmeler oluşturmuştur. In_2O_3 filmlerin karakteristik özelliği olan kübik yapı açıkça görülmektedir. 425°C'de tavlanan In_2O_3 yarıiletken

filme ait 30 k \times büyütmede FESEM görüntüsü Şekil 15.c)'de verilmiştir. Görüntüde homojen denilebilecek yüzeyde farklı büyüklüklerde kübik oluşumlar göze çarpmaktadır. Küçük taneciklerin bir araya gelerek film yüzeyinde daha büyük kübik yapıları oluşturduğu açıkça görülmektedir.

Şekil 15.d)'de 475 °C tavlanan In₂O₃ yarıiletken filme ait 100 k \times FESEM görüntüsü verilmiştir. Bu sıcaklıkta tavlanan filmlerde tanecikler kümeleşerek şerit benzeri yapılar oluşturmuştur. Ayrıca, boşluklar ile birlikte gevşek yapı görülmektedir.

Elde edilen filmlerin tavlama sıcaklığına göre kalınlıklarının değişimi Şekil 16'da verilmiştir. Beklendiği gibi tavlama sıcaklığının artması ile film kalınlığında azalma görülmüştür. Benzer sonuç Kondratiev tarafından Al katkılı ZnO filminde de gözlenmiştir [34].



Şekil 16. In₂O₃ filmlerin tavlama sıcaklığına göre kalınlıklarının değişimi

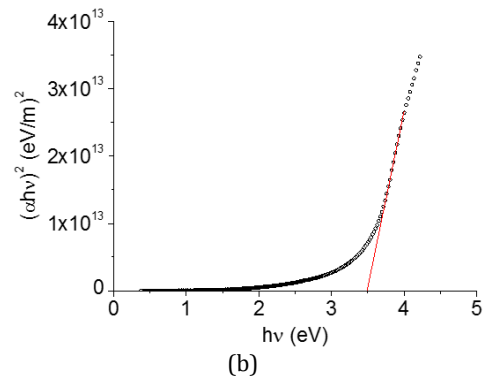
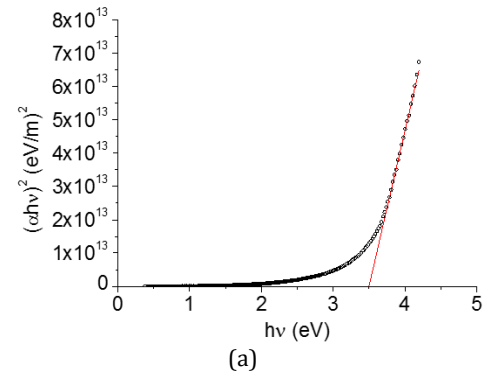
3.7. Elde edilen In₂O₃ filmlerinin optik özellikleri

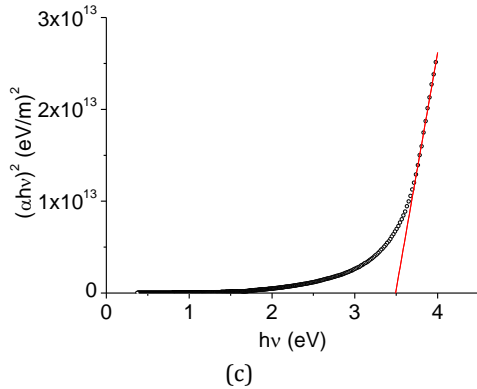
In₂O₃ filminin yasak enerji aralığı E_g ,

$$\alpha hv = A(hv - E_g)^n \quad (1)$$

bağıntısı kullanılarak hesaplanmıştır. Burada, A bir sabit, E_g materyalin yasak enerji aralığı ve izinli direkt geçişler için üstel terim $n = 1/2$ 'dir [35]. Elde edilen

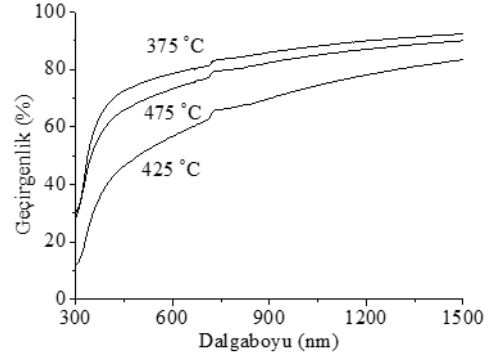
üç farklı tavlama sıcaklığındaki In₂O₃ filmleri için $(\alpha hv)^2$ 'nin foton enerjisi $h\nu$ 'ye göre değişimi Şekil 17'de verilmiştir. In₂O₃ filmi için $(\alpha hv)^2$ nin foton enerjisi $(h\nu)$ 'ye göre değişimi temel absorpsiyon bölgesinde doğrusaldır ve direkt optik geçişin bir göstergesidir. Doğrunun $\alpha = 0$ 'da enerji eksenini kestiği değer In₂O₃ filminin yasak enerji aralığı değerini verir. 375, 425 ve 475 °C tavlama sıcaklıkları için In₂O₃ filmlerin yasak enerji aralığı değerleri sırası ile 3.49, 3.48 ve 3.49 eV olarak hesaplanmıştır. Tavlama sıcaklığı filmin yasak enerji aralığını dikkate değer bir şekilde etkilememiştir. Benzer sonuç Quinones-Galvan tarafından döndürerek kaplama yöntemi ile elde edilen ZnO filmlerinde de gözlenmiştir [36].





Şekil 17. In_2O_3 filmi için $(\alpha hv)^2$ nin foton enerjisi (hv)'ye göre değişimi a) 375 °C, b) 425 °C ve c) 475 °C

Geçirgenlik numunenin gözeneklilik, kristallenme, yapısal ve yüzey homojenliğine bağlı bir özelliktir. Üç farklı tavlama sıcaklığında elde edilen In_2O_3 filmlerin geçirgenlik spektrumları Şekil 18'de verilmiştir. 375 °C tavlanan filmlerde geçirgenlik görünür bölgede % 80 civarında iken 425 °C'de tavlanan filmde geçirgenlik % 65 değerine kadar gerilemiştir. 475 °C'de tavlanan filmlerde ise geçirgenlik %75 civarındadır. FESEM görüntülerinde, 375 ve 475 °C de tavlanan filmlerde boşlukların bulunması ve kümeleşmelerin yoğun olmaması film geçirgenliğinin yüksek olmasını sağladığı düşünülmektedir. 425 °C tavlanan filmin diğer tavlama sıcaklıklarında elde edilen filmlere göre, FESEM görüntülerinde küçük taneciklerin bir araya gelerek film yüzeyinde daha büyük kübik yapıları oluşturması ve XRD sonuçlarında kristallenmedeki iyileşme geçirgenlik değerinin azalmasına sebep olabilir. Benzer sonuçlar Dodd'un indiyum oksit nanoparçacıkları çalışmasında da gözlenmiştir [37].



Şekil 18. In_2O_3 filmi için dalga boyuna göre geçirgenliğin değişimi

4. Tartışma ve Sonuç

Döndürerek kaplama yöntemi ile fotovoltaik uygulamalar için kaliteli In_2O_3 yarıiletken filmlerin üretim koşullarını optimize etmek amacıyla çözelti konsantrasyonu, dönüş hızı, çözelti hacmi, kaplama sayısı, kaplama süresi ve tavlama sıcaklığı gibi döndürerek kaplama yöntem parametreleri incelenmiştir. Geçirgen iletken oksit In_2O_3 filmlerinin üretimi optimize edilmiştir. Optimize edilen parametrelerden çözelti konsantrasyonu 0,1 M, dönüş hızı 2500 rpm, çözelti miktarı 20 μl , kaplama sayısı 8, kaplama süresi 20 s ve tavlama sıcaklığı 425 °C olarak belirlenmiştir.

Elde edilen In_2O_3 filmlerin XRD desenlerinde birden fazla pikin varlığı In_2O_3 filmlerinin polikristal yapıya sahip olduğunu ve JCPDS-006-0416 standart verilerine gövde merkezli kübik (bixbyte tip) yapıda kristallendiğini gösterir. Tüm XRD desenlerinde baskın pik (2 2 2) düzleminden yansımaya aittir. XRD desenlerinde stokiyometrik olmayan In_xO_y veya In_2O gibi yapıların pikleri ile ortorombik ve hegzagonal corundum yapılarına ait pikler yoktur. Bu durum elde edilen In_2O_3 filmlerinin tek fazlı yapıya sahip olduğunun bir göstergesidir.

Dönüş hızı arttıkça elde edilen In₂O₃ filmlerinin kalınlığı azalmıştır. Çözelti miktarı arttıkça filmlerinin kalınlığı doğrusal bir azalma göstermiştir. Kaplama sayısı ile film kalınlığı arasında doğrusal bir ilişki olduğu saptanmış ve kaplama sayısı ile film kalınlığının kontrol edilebileceği anlaşılmıştır. Tavlama sıcaklığındaki artışla birlikte film kalınlığı azalmıştır.

In₂O₃ filmlerin yüzey morfolojisinin dönüş hızına bağlı olduğu görülmüştür. Çözelti hacmi arttıkça filmlerin homojenliği artmış ve kaplama süresinin artması ile homojenliği azalmıştır. Tavlama sıcaklığına bağlı olarak küçük taneciklerin bir araya gelerek film yüzeyinde daha büyük kübik yapıları oluşturduğu görülmüştür.

In₂O₃ filmlerin yasak enerji aralığı değerleri 375, 425 ve 475 °C tavlama sıcaklıkları için sırası ile 3.49, 3.48 ve 3.49 eV olarak hesaplanmıştır. Tavlama sıcaklığı filmin yasak enerji aralığını dikkate değer bir şekilde etkilememiştir. Tavlama sıcaklığına bağlı olarak filmlerin geçirgenlik değerleri görünür bölgede % 65 ile %80 arasında değişmektedir.

Bu sonuçlar fotovoltaik uygulamalar için geçirgen elektrot materyal olarak kullanılan kaliteli In₂O₃ filminin döndürerek kaplama yöntemi ile üretiminde ve gelecek araştırmalarda yardımcı olabilecektir.

Teşekkür

Döndürerek kaplama yöntemi ile indiyum oksit film üretimi için Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fizik Bölümüne ve XRD ile FESEM ölçümleri için Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesine teşekkür ederiz.

Kaynakça

- [1] Liu, D., Lei, W.W., Zou, B., Yu, S., Hao, D.J., Wang, K., Liu, B.B., Cui, Q.L., Zou, G.T. 2008. High-Pressure X-Ray Diffraction and Raman Spectra Study of Indium Oxide, *Journal of Applied Physics*, Cilt. 104, s. 083506. DOI: 10.1063/1.2999369
- [2] Guo. L., Shen, X., Zhu, G., Chen, K. 2011. Preparation and Gas-Sensing Performance of In₂O₃ Porous Nanoplatelets, *Sensors and Actuators B*, Cilt. 155, s. 752-758. DOI: 10.1016/j.snb.2011.01.042
- [3] Jothibas, M., Manoharan, C., Ramalingam, S., Dhanapandian, S., Johnson Jeyakumar, S., Bououdina, M. 2013. Preparation, Characterization, Spectroscopic (FT-IR, FT-Raman, UV and visible) Studies, Optical Properties and Kubo Gap Analysis of In₂O₃ Thin Films, *Journal of Molecular Structure*, Cilt. 1049, s. 239-249. DOI: 10.1016/j.molstruc.2013.06.047
- [4] Zheng, J., Yang, R., Lou, Y., Li, W., Li, X. 2012. Low Temperature Growth of Nanoblade In₂O₃ Thin Films by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition: Morphology Control and Lithium Storage Properties, *Thin Solid Films*, Cilt. 521, s. 137-140. DOI: 10.1016/j.tsf.2012.02.018
- [5] Sudha, A., Sharma, S.L., Maity, T.K. 2015. Effects of Annealing Temperature on Structural and Electrical Properties of Indium Oxide Thin Films Prepared by Thermal Evaporation, *Materials Letters*, Cilt. 157, s. 19-22. DOI: 10.1016/j.matlet.2015.05.050
- [6] Gupta, R.K., Mamidi, N., Ghosh, K., Mishra, S.R., Kahol, P.K. 2007. Growth and Characterization of

- In₂O₃ Thin Films Prepared by Pulsed Laser Deposition, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, Cilt. 9, s. 2211–2216.
- [7] Cho, J.S., Yoon, K.H., Koh, S-K. 2001. Material Properties of Indium Oxide Films Prepared by Oxygen Ion Assisted Deposition, *Journal of Applied Physics*, Cilt. 89, s. 3223-3228. DOI: 10.1063/1.1345865
- [8] Karthikeyan, S., Hill, A.E., Pilkington, R.D. 2014. The Deposition of Low Temperature Sputtered In₂O₃ Films Using Pulsed D.C Magnetron Sputtering from a Powder Target, *Thin Solid Films*, Cilt. 550, s. 140–144. DOI: 10.1016/j.tsf.2013.10.141
- [9] Beji, N., Souli, M., Ajili, M., Azzaza, S., Alleg, S., Turki, N.K. 2015. Effect of Iron Doping on Structural, Optical and Electrical Properties of Sprayed In₂O₃ Thin Films, Superlattices and Microstructures, *Cilt. 81*, s. 114–128. DOI: 10.1016/j.spmi.2015.01.015
- [10] Ali, M., Wang, Ch, Y., Röhlig, C-C., Cimalla, V., Stauden, Th., Ambacher, O. 2008. NO_x Sensing Properties of In₂O₃ Thin Films Grown by MOCVD, *Sensors and Actuators B*, Cilt. 129, s. 467–472. DOI:10.1016/j.snb.2007.08.011
- [11] Brinzari, V., Cho, B.K., Kamei, M., Korotcenkov, G. 2015. Photoemission Surface Characterization of (0 0 1) In₂O₃ Thin Film through the Interactions with Oxygen, Water and Carbon Monoxide: Comparison with (1 1 1) Orientation, *Applied Surface Science*, Cilt. 324, s. 123–133. DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.10.072
- [12] Rey, J.F.Q, Plivelic, T.S., Rocha, R.A., Tadokoro, S.K., Torriani, I., Muccillo, E.N.S. 2005. Synthesis of In₂O₃ Nanoparticles by Thermal Decomposition of a Citrate Gel Precursor, *Journal of Nanoparticle Research*, Cilt. 7, s. 203–208. DOI: 10.1007/s11051-004-7899-7
- [13] Sun. X., Ji, H., Li, X., Shu, C., Zheng, C. 2014. Mesoporous In₂O₃ with Enhanced Acetone Gas Sensing Property, *Materials Letters* Cilt. 120, s. 287–291. DOI: 10.1016/j.matlet.2014.01.114
- [14] Siciliano, T., Di Giulio M., Tepore, M., Genga, A., Micocci, G., Tepore, A. 2012. In₂O₃ films Prepared by Thermal Oxidation of Amorphous InSe Thin Films, *Thin Solid Films*, Cilt. 520, s. 2455–2460. DOI: 10.1016/j.tsf.2011.10.015
- [15] Wang, L., Xu, X. 2015. Semiconducting Properties of In₂O₃ Nanoparticle Thin Films in Air and Nitrogen, *Ceramics International*, Cilt. 41, s. 7687–7692. DOI: 10.1016/j.ceramint.2015.02.097
- [16] Park, S., Sun, G.J., Kheel, H., Lee, W.I., Lee, S., Choi, S.B., Lee, C. 2016. Synergistic Effects of Codecoration of Oxide Nanoparticles on the Gas Sensing Performance of In₂O₃ Nanorods' Sensors and Actuators B, *Cilt. 227*, s. 591–599. DOI: 10.1016/j.snb.2015.12.098
- [17] Ogi, T., Modesto-Lopez, L.B., Iskandar, F., Okuyama, K. 2007. Fabrication of a Large Area Monolayer of Silica Particles on a Sapphire Substrate by a Spin Coating Method, *Colloids and Surfaces A: Physicochemistry Engineering Aspects*, Cilt. 297, s. 71–78. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2006.10.027
- [18] Norrman, K., Ghanbari-Siahkali, A., Larsen, N.B. 2005. Studies of Spin-Coated Polymer Films, *Journal Article Annual Reports Progress of Chemistry Section C: Physical Chemistry*, Cilt. 101, s. 174-201. DOI: 10.1039/b408857n

- [19] Sakamoto, H., Qiu, J., Makishima, A. 2003. The Preparation and Properties of CeO₂-TiO₂ Film by Sol-Gel Spin-Coating Process, *Science and Technology of Advanced Materials*, Cilt. 4, s. 69-76. DOI: 10.1016/S1468-6996(03)00011-1
- [20] Chong, S.K., Azizan, S.N.A., Chan, K.W., Nguyen, H.Q., Chiu, W.S., Aspanut, Z., Dee, C.F., Rahman, S.A. 2013. Structure Deformation of Indium Oxide from Nanoparticles into Nanostructured Polycrystalline Films by In Situ Thermal Radiation Treatment, *Nanoscale Research Letters*, Cilt. 8, s. 428. DOI: 10.1186/1556276X8428
- [21] Liu, G. 2011. Synthesis, Characterization of In₂O₃ Nanocrystals and their Photoluminescence Property, *International Journal of Electrochemistry. Sci*, Cilt. 6, s. 2162-2170.
- [22] Cullity, B.D., Stock S.R. 2001. *Elements of X-ray Diffraction*, 3rd edition. Prentice Hall, New Jersey, 664s.
- [23] Ossila Enabling Materials Science. 2016. *Spin Coating: A Guide to Theory and Techniques*. <http://www.ossila.com/pages/spin-coating> (Erişim Tarihi: 08.06.2016).
- [24] Brewer Science. 2016. *Spin Coating Theory*. <http://www.brewerscience.com/spin-coating-theory> (Erişim Tarihi: 06.06.2016).
- [25] Sahu, N., Parija, B., Panigrahi, S. 2009. Fundamental Understanding and Modeling of Spin Coating Process: A Review, *Indian Journal of Physics*, Cilt. 83, s. 493-502. DOI: 10.1007/s12648-009-0009-z
- [26] Shivaraj, B.W., Narasimha Murthy, H.N., Krishna, M., Sharma, S.C. 2013. Investigation of Influence of Spin Coating Parameters on the Morphology of ZnO Thin Films by Taguchi Method, *International Journal of Thin Film Science and Technology*, Cilt. 2, s. 143-154.
- [27] Shinde, S.S., Park, S., Shin, J. 2015. Spin Synthesis of Monolayer of SiO₂ Thin Films, *Journal of Semiconductors*, Cilt. 36, s. 043002. DOI: 10.1088/1674-4926/36/4/043002
- [28] Li, Z.H., Ren, D-Y. 2006. Preparation of ITO Transparent Conductive Film by Sol-Gel Method, *Transactions Nonferrous Metallurgy Society of China*, Cilt. 16, s. 1358-1361. DOI: [10.1016/S1003-6326\(07\)60020-X](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(07)60020-X)
- [29] Lee, S-C., Lee, J-H., Oh, T-S., Kim, Y-H. 2003. Fabrication of Tin Oxide Film by Sol-Gel Method for Photovoltaic Solar Cell System, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Cilt. 75, s. 481-487. DOI: [10.1016/S0927-0248\(02\)00201-5](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(02)00201-5)
- [30] Savarimuthu, E., Lalithambikad, K.C., Moses Ezhil Rajc, A., Nehru, L.C., Ramamurthy, S., Thayumanavan, A., Sanjeeviraja, C., Jayachandranf, M. 2007. Synthesis and Materials Properties of Transparent Conducting In₂O₃ Films Prepared by Sol-Gel Spin Coating Method Technique, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Cilt. 68, s. 1380-1389. DOI: 10.1016/j.jpcs.2007.02.038
- [31] Mohammadi, S., Golobostanfard, M.R., Abdizadeh, H. 2013. Synthesis and Characterization of Indium Niobium Oxide Thin Films via Sol Gel Spin Coating Method, *Journal of Material Science and Technology*, Cilt. 29, s. 923-928. DOI: 10.1016/j.jmst.2013.06.012

- [32] Parast, M.S.Y., Morsali, A. 2011. Simple One-Pot Preparation of In₂O₃ Nano-particles Using a Supramolecular 3D Framework Polymer, *Journal of Inorganic Organometallic Polymer*, Cilt. 21, s. 365–368. DOI: 10.1007/s10904-010-9451-9
- [33] Nagatoma, T., Maruta, Y., Omoto, O. 1990. Electrical and Optical Properties of Vacuum Evaporated Indium-Tin Oxide Films with High Electron Mobility, *Thin Solid Films*, Cilt. 192, s. 17-25. DOI: [10.1016/0040-6090\(90\)90475-S](https://doi.org/10.1016/0040-6090(90)90475-S)
- [34] Kondratiev, V.I., Kink, I., Romanov, A.E. 2013. Low Temperature Sol Gel Technique for Processing Al-Doped Zinc Oxide Films Materials, *Physics and Mechanics*, Cilt. 17, s. 38-46.
- [35] Pankove J.I. 2010. *Optical Process in Semiconductors*, 2nd, revised edition. Dover Publications, New York, 448s.
- [36] Quinones-Galvan, J.G., Sandoval-Jimenez, I.M., Tototzintle-Huitile, H., Hernandez-Hernandez, L.A., de Moure-Flores, F., Hernandez-Hernandez, A., Campos-Gonzalez, E., Guillen-Cervantes, A., Zelaya-Angel, O., Araiza-Ibarra, J.J. 2013. Effect of Precursor Solution and Annealing Temperature on the Physical Properties of Sol-Gel-Deposited ZnO Thin Films, *Results in Physics*, Cilt. 3, s. 248–253. DOI: [10.1016/j.rinp.2013.11.001](https://doi.org/10.1016/j.rinp.2013.11.001)
- [37] Dodd, A. 2009. Synthesis of Indium Oxide Nanoparticles by Solid State Chemical Reaction, *Journal of Nanoparticle Research*, Cilt. 11, s. 2171–2177. DOI: 10.1007/s11051-009-9707-x